

## Фотоиндуцированные домены в ниобате лития

© А.В. Голенищев-Кутузов, Р.И. Калимуллин

Казанский филиал Московского энергетического института,  
420066 Казань, Россия

(Поступила в Редакцию 3 апреля 1997 г.  
В окончательной редакции 30 сентября 1997 г.)

Обнаружено возникновение доменной структуры с поляризацией, инверсной к спонтанной поляризации монокристаллического образца ниобата лития, под действием оптического облучения. Возникновение доменов объясняется перераспределением концентраций примесных ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  под действием фотоиндуцированного поля и последующей дополнительной инверсной поляризацией окружения ионов  $\text{Fe}^{2+}$ .

Разработке микроскопических моделей фотоиндуцированного изменения показателя преломления, получившего название фоторефрактивный эффект (ФРЭ), было посвящено значительное количество работ, большинство из которых обобщено в монографиях [1,2]. Попытки описать все особенности ФРЭ с помощью наиболее принятого фотovoltaического механизма не всегда приводили к успеху. В частности, до настоящего времени не получил адекватного объяснения механизм фиксации (закрепления) голографических решеток при оптическом облучении в интервале температур 140–160°C. Согласно одной из этих моделей [3], при нагревании начинается дрейф каких-либо ионов, содержащихся в фоторефрактивном материале, в фотоиндуцированном электрическом поле. После окончания фиксации и охлаждения до комнатной температуры оптическое облучение может полностью или частично снять распределение электронных зарядов, но при этом сохранится ионная "реплика" ранее записанной голограммы. Для объяснения такого процесса было допущено наличие в ниобате лития ионов  $\text{OH}^-$ , которые могут попадать в решетку кристалла в процессе выращивания [3]. Однако предложенный механизм предполагает необходимость существования не менее трех решеточных положений для протонов и плохо согласуется с рядом экспериментальных данных.

По другой модели [4,5], фиксация голограмм происходит за счет образования микроскопических фотоэлектрических доменов с поляризацией, инверсной к поляризации монокристаллического образца. Ранее экспериментально подобные домены наблюдались в кристаллах  $\text{BaTiO}_3$  и  $(\text{Sr,Ba})\text{Nb}_2\text{O}_6$  [5]. Однако для ниобата лития такая модель не получила до настоящего времени достаточного экспериментального подтверждения.

Для получения более четкого обоснования модели фотоиндуцированного образования доменов мы исследовали оптические характеристики монокристалла ниобата лития при облучении его поверхности второй гармоникой ( $\lambda = 0.53 \mu\text{m}$ ) лазера на иттрий-алюминиевом гранате (ЛТИ-709). Образец с размером  $10 \times 1.5 \times 10 \text{ mm}$  вдоль осей  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  соответственно, как показали оптическая и ЭПР-спектроскопия, содержал  $\sim 0.05 \text{ at.}\%$  ионов железа и был отожжен в гелии при 450°C до повышения относительной концентрации ионов  $\text{Fe}^{2+}$  до 25–35%.

Для оптического облучения  $YZ$  поверхности использовался импульсный режим с  $\tau_i \approx 60 \text{ ns}$  и плотностью мощности в импульсе примерно  $10^5 \text{ W/cm}^2$  при частоте повторения порядка 1 kHz. Время облучения до окончания фоторефрактивного процесса составляло 5–10 с. Облучалась узкая полоска  $10 \times 0.2 \text{ mm}^2$  при изменении температуры образца от комнатной до 200°C.

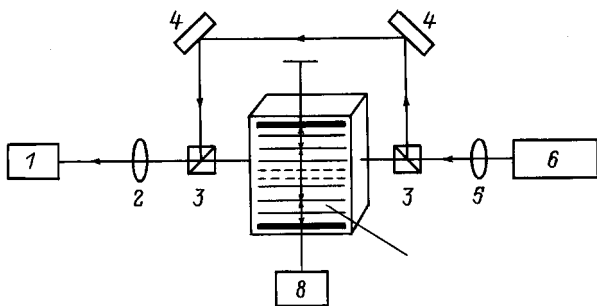
После окончания фоторефрактивного процесса, который контролировался оптическим компенсационным методом, и остывания образца до комнатной температуры визуально было обнаружено потемнение образца вблизи области оптического облучения, сдвинутое на 0.3 mm относительно центра полосы облучения к положительному концу оси поляризации. Величина фотоиндуцированного изменения показателя преломления  $\delta n$  составила  $6 \cdot 10^{-4}$ , что соответствует величине фотоиндуцированного поля порядка  $5 \cdot 10^6 \text{ V/m}$ .

Идентификация 180° доменов в сегнетоэлектриках достаточно сложна. Проведенное травление поверхности образца<sup>1</sup> в смеси азотной и плавиковой кислот при 80°C в течение 10 h показало, что в отмеченной выше области действительно несколько изменился приповерхностный рельеф. Нечеткость картины и наличие отдельных областей, скорее всего, связаны с неравномерным распределением ионов железа по образцу.

Известно, что для соседних 180° доменов различными по знаку будут только тензоры нечетного ранга, описывающие какие-либо взаимодействия, в частности электрооптический тензор. Следовательно, при приложении к кристаллу электрического поля значения тензора двулучепреломления будут определяться знаком поляризации данной части образца. Именно на этом принципе основан интерферометрический метод идентификации антипараллельных доменов, успешно примененный для ниобата лития [6].

С помощью подобного метода путем сканирования сфокусированным пучком (диаметр  $20 \mu\text{m}$ ) маломощного гелий-неонового лазера вдоль поверхности  $XY$  и приложения вдоль оси  $Z$  электрического поля (рис. 1) было установлено изменение знака поляризации в области потемнения образца. Ширина полосы инверсной

<sup>1</sup> Авторы благодарны сотрудникам НИХИ при Казанском государственном университете за травление кристалла ниобата лития.

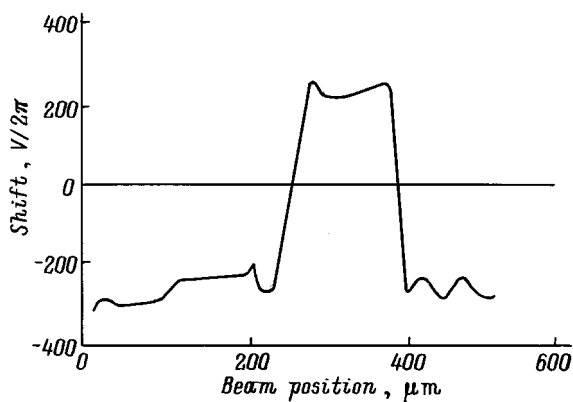


**Рис. 1.** Блок-схема установки. 1 — фотодетектор, 2, 5 — линзы, 3 — бипризма, 4 — зеркало, 6 — лазер, 7 — структура инвертированных доменов, 8 — регулируемый источник напряжения.

поляризации составляла  $100\text{--}150\ \mu\text{m}$  (рис. 2). При уменьшении температуры эксперимента ниже  $120^\circ\text{C}$  инверсная поляризация не возникала, а создавалось только фотоиндуцированное изменение показателя преломления  $\delta n$ . Точно такая же картина возникновения только  $\delta n$  наблюдалась и при облучении образца интенсивным пучком He-Ne-лазера (ЛГ-38) с плотностью мощности  $10\ \text{W}/\text{cm}^2$ . Отличие в характере фотоиндуцированных процессов состояло в том, что наведенная инверсная поляризация не стиралась даже при нагреве до  $500^\circ\text{C}$  или облучении интенсивным ультрафиолетовым пучком, в то же время индуцированное  $\delta n$  стиралось при  $T \sim 180^\circ\text{C}$  и УФ-облучении.

Таким образом, эти особенности, так же как и смещение доменной области относительно центра полосы облучения, свидетельствуют в пользу механизма, связанного с изменением валентности примесных ионов железа, а не с образованием сильного фотоиндуцированного поля, поскольку последнее расположено симметрично в полосе облучения.

На микроскопическом уровне возникновение доменной структуры можно объяснить на основе анализа природы примесных ионов железа. При оптическом облучении фотоиндуцированные электроны от ионов  $\text{Fe}^{2+}$



**Рис. 2.** Зависимость напряжения фазового сдвига от положения сканирующего оптического пучка.

вследствие фотовольтаического эффекта будут дрейфовать из области освещения в сторону положительного полюса поля спонтанной поляризации и в неосвещенной области будут поглощаться ионами  $\text{Fe}^{3+}$ . Таким образом, происходит разделение ранее хаотично расположенных примесных ионов: в освещенной области в основном остаются ионы  $\text{Fe}^{3+}$ , а в неосвещенной — ионы  $\text{Fe}^{2+}$ . Известно [7,8], что ионы  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  занимают одни и те же позиции в кристаллической решетке, замещая ионы лития. Вследствие условий зарядовой компенсации происходит некоторое смещение ионов железа вдоль оси поляризации  $C$  относительно положения ионов лития. Ионы  $\text{Fe}^{3+}$  обладают сферической симметрией и слабо связаны с решеткой кристалла, поэтому их влиянием на внутрискристаллическое поле можно пренебречь. Ионы  $\text{Fe}^{2+}$  относятся к группе ян-теллеровских ионов, сильно связаны с ближайшим решеточным окружением и не обладают сферической симметрией. Вокруг ионов  $\text{Fe}^{2+}$  образуются значительные градиенты электрических полей, направленных антипараллельно оси  $C$ .

С другой стороны, изменение валентности ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  при оптическом облучении приводит к новым смещениям этих ионов относительно первоначальных положений. Этот факт получил прямое подтверждение при обнаружении искажений элементарной ячейки в результате оптического облучения [9]. Возникшее при фотофизической реакции  $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$  смещение ионов приводит к дополнительной поляризации  $p$  кристаллического окружения полем заряженного центра. Приближенную оценку величины  $p$  можно получить при использовании модели заряженных центров [10]. В этом случае

$$p = \frac{q \cdot u}{a^3},$$

где  $q$  — заряд иона,  $a$  — размер элементарной ячейки,  $u$  — упругое смещение.

При  $u \sim 0.2\ \text{nm}$   $p \sim 2 \cdot 10^{-2}\ \text{C}/\text{m}^2$ , что соответствует возникновению электрического поля порядка  $10^6\ \text{V}/\text{m}$ . Этого значения вполне достаточно для переполаризации объема вокруг иона  $\text{Fe}^{2+}$ .

Образование микродоменов вокруг ионов  $\text{Fe}^{2+}$  должно, казалось бы, ограничиваться пределами первой координационной сферы. Однако в сегнетоэлектриках, особенно, при высокой температуре ( $150^\circ\text{C}$ ) вследствие легкой поляризуемости размеры доменов могут возрастать, и при достаточной концентрации примесных ионов может возникать квазикооперативный эффект с образованием макроскопических доменов. Как уже было установлено [11], при повышении температуры от комнатной до  $150^\circ\text{C}$  поле поляризации убывает на два порядка, а образование кластеров ионов железа уже наблюдалось в мессбауэровских экспериментах [7],

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 96-02-18229).

## Список литературы

- [1] Ю.С. Кузьминов. Электрооптический и нелинейно-оптический кристалл ниобата лития. Наука, М. (1987).
- [2] М.П. Петров, С.М. Степанов, А.В. Хоменко. Фоторефрактивные кристаллы в когерентной оптике. Наука, СПб (1992).
- [3] M. Carrascosa, L. Arizmendi. *J. Appl. Phys.* **73**, 6, 2709 (1993).
- [4] R. Matull, R. Rupp. *J. Phys.* **D21**, 7, 1556 (1988).
- [5] B. Williams, W. Burk, D. Staebler. *Appl. Phys. Lett.* **28**, 4, 224 (1976).
- [6] Q. Chen, D. Stancil. *Appl. Opt.* **33**, 31, 7496 (1994).
- [7] H. Engelman, I. Dezsi, U. Gonser. *Appl. Phys.* **A48**, 3, 211 (1989).
- [8] И.Ш. Ахмадуллин, В.А. Голенищев-Кутузов, С.А. Мигачев. *ФТТ* **32**, 6, 1854 (1990).
- [9] И.А. Абрамов, В.В. Воронов. *ФТТ* **21**, 4, 1234 (1979).
- [10] А. Стоинхэм. Теория дефектов в твердых телах. Мир, М. (1979).
- [11] V. Kovalevich, L. Shuvalov, T. Volk. *Phys. Stat. Sol.* **45**, 1, 249 (1978).