

# Роль ян-теллеровских ионов в оптическом формировании доменов в ниобате лития

© Н.Л. Батанова, А.В. Голенищев-Кутузов, В.А. Голенищев-Кутузов, Р.И. Калимуллин

Казанский государственный энергетический университет,  
420066 Казань, Россия

E-mail: kalru@newmail.ru

(Поступила в Редакцию 6 декабря 2005 г.)

Исследованы процессы локальной переполаризации в первоначально монокристаллах  $\text{LiNbO}_3$ , содержащих ионы железа, под действием сфокусированного лазерного излучения. Установлена зависимость возникновения локальных доменов и периодических доменных структур от температуры и напряженности приложенного электрического поля. Показано, что эти эффекты определяются общей концентрацией ионов железа и соотношением концентраций ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ .

Работа поддержана РФФИ (грант № 05-02-17142).

PACS: 77.84.Dy, 77.80.Dj, 71.70.Ej

## 1. Введение

Развитие опто- и акустоэлектроники во многом определяется использованием новых сред, обладающих локальной наноразмерной анизотропией диэлектрических, магнитных, нелинейных оптических или упругих характеристик, в виде регулярных периодических структур (фотонные, фононные или магнонные кристаллы) или отдельных доменов [1,2]. В связи с этим в последнее время не ослабевает интерес к классу перовскитоподобных оксидов сегнетоэлектриков с общей формулой  $\text{ABO}_3$  ( $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiTaO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{KNbO}_3$ ), содержащих примесные ионы железа, меди, марганца и хрома. Важной их особенностью является то, что они относятся к ионам с переменной валентностью, одно из состояний которых принадлежит ян-теллеровских (Я-Т) ионам ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{4+}$ ). При этом оптическое или термическое воздействие позволяет в пределах одной и той же общей концентрации примеси изменять концентрацию именно Я-Т ионов [3,4]. Пока наиболее значимым для практических применений является создание фоторефрактивных (голографических) решеток, формируемых с помощью двух интерферирующих лазерных пучков на поверхности указанных выше материалов. Поскольку фоторефрактивные решетки легко стирались при последующем оптическом воздействии, для повышения их стойкости был разработан термический способ фиксации [5], основанный на записи решеток при повышенной температуре (150–200°C) с последующим облучением при комнатной температуре пространственно однородным оптическим пучком. Известно несколько модельных механизмов фиксации решеток, но ни один из них не может полностью и однозначно описать этот процесс даже в рамках феноменологических моделей. Более того, до сих пор нет полной ясности в вопросе о влиянии свойств самих Я-Т ионов на фотоиндуцированные процессы. В большинстве работ (наиболее полный обзор дан в [6]) в качестве механизма образования решеток рассматрива-

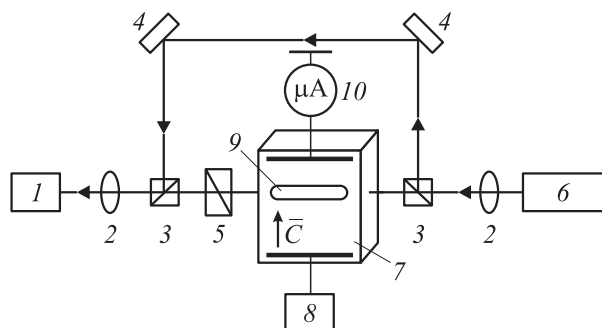
ется только процесс перераспределения фотоиндуцированных носителей заряда между донорными и акцепторными примесными ионами, приводящий к образованию поля пространственного заряда. В результате вследствие электрооптического эффекта, создается периодическое изменение диэлектрических или упругих характеристик кристаллов без центра симметрии. Однако в ряде работ (начиная с [7,8]) сообщалось об обнаружении инвертированных доменов в ходе термической фиксации фоторефрактивной решетки, что являлось, по мнению авторов этих работ, причиной устойчивости решеток к последующим оптическим воздействиям. Позднее оптически возбужденные домены и периодические доменные структуры наблюдались также в ниобате лития [9,10] и титанате бария [11]. Интерес к фотоиндуцированному возникновению устойчивых доменных структур не случаен, поскольку таким путем можно формировать разнообразные доменные структуры в виде решеток или одиночных доменов с микро- или наноскопическим периодом.

Существуют определенные различия в распространении оптических или акустических волн через фоторефрактивные решетки и регулярные доменные структуры. В первом случае соседние слои будут отличаться значениями показателей преломления или упругих модулей вследствие значительных градиентов оптически индуцированных электрических полей [2], поэтому фоторефрактивные решетки можно рассматривать как одномерные фотонные или фононные кристаллы. Во втором случае диэлектрические проницаемости и модули упругости одинаковы внутри всех доменов, но на границах доменов будут изменять знак элементы тензоров третьего ранга, описывающие квадратичную диэлектрическую восприимчивость и пьезоэффект. Таким образом, границы доменов вносят дополнительный вклад в оптическую или акустическую нелинейность кристаллов, что расширяет возможности использования таких нелинейных эффектов, как генерация высших гармоник и параметрические преобразования частоты.

Несмотря на практическую ценность результатов последних лет, пока нет полного понимания роли Я-Т ионов в образовании фотоиндуцированных доменов и роли самих доменов в формировании устойчивых фоторефрактивных решеток, хотя в ряде работ рассматривались возможные механизмы оптического образования доменных структур в оксидных диэлектриках и сегнетоэлектриках [12,13]. Это обстоятельство послужило основной причиной наших исследований механизмов влияния Я-Т ионов на процессы переполаризации монодоменных образцов и образования фотоиндуцированных доменов. В качестве объектов исследований были выбраны монокристаллы ниобата лития, содержащие примесные ионы железа, поскольку именно такие образцы были объектами большинства исследований по фотоиндуцированным эффектам в оксидных сегнетоэлектриках.

## 2. Техника эксперимента

Исследовались первоначально монодоменизированные кристаллы  $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ , выращенные в НИИ „Полюс“ (г. Москва) и изготовленные в виде прямоугольных параллелепипедов. Их размеры, общая концентрация ионов железа и отношение концентраций  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  приведены в таблице. С помощью разработанного ранее [3,4] метода термического отжига в атмосфере азота было создано отношение концентраций ионов  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  в пределах 0.25–0.35, поскольку ранее именно в таком диапазоне наблюдался оптимальный режим термической фиксации фоторефрактивных решеток. На противоположные торцы образцов, перпендикулярные оси поляризации  $z$ , были нанесены электроды, что позволяло прикладывать к образцам постоянное электрическое поле. Переполаризация в приложенном в обратном направлении поле контролировалась по току, сопровождавшему этот процесс. Степень переполаризации определялась по интегральному значению тока.



**Рис. 1.** Блок-схема установки для идентификации  $180^\circ$  доменов: 1 — фотодетектор, 2 — линза, 3 — бипризма, 4 — зеркало, 5 — компенсатор Береза, 6 — маломощный He–Ne лазер, 7 — образец, 8 — источник регулируемого опорного напряжения, 9 — область, облученная мощным лазером на ИАГ, 10 — микроамперметр.

Размеры образцов, концентрации ионов железа, соотношение концентраций ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , измеренные коэрцитивные поля

№	$X \times Y \times Z, \text{mm}$	$C, \text{at.}\%$	$C_{\text{Fe}^{2+}}/C_{\text{Fe}^{3+}}$	$E_c (10^6 \text{V} \cdot \text{m}^{-1})$
1	$2.3 \times 2.4 \times 5.1$	0.01	0.3	1.18
2	$3.2 \times 2.5 \times 5.2$	0.03	0.3	1.18
3	$3.0 \times 2.4 \times 5.1$	0.05	0.3	1.03
4	$3.1 \times 2.4 \times 5.1$	0.08	0.1	1.13
5	$3.1 \times 2.5 \times 5.2$	0.1	0.3	1.01

Окончание процесса переполаризации определялось по исчезновению тока переполаризации. Поскольку время переполаризации зависит от отношения напряженности внешнего поля к полю переполаризации, было необходимо выдерживать каждое значение внешнего поля до полного окончания процесса. Это позволило определять значение коэрцитивного поля  $E_c$  каждого образца по величине внешнего электрического поля в момент окончания процесса переполаризации. Шаг изменения внешнего поля составлял 1% от поля переполаризации. Все измерения коэрцитивного поля выполнялись в термостатированном образце при температуре  $180^\circ\text{C}$ , поскольку эта температура наиболее часто использовалась в экспериментах по термической фиксации решеток. Точность поддержания температуры составляла  $\pm 1^\circ\text{C}$ . Во избежание ошибок в определении зависимости коэрцитивного поля от температуры все образцы нагревались одновременно в термостате.

Когерентное оптическое облучение  $y$ -поверхности образцов создавалось пучком второй гармоники ( $\lambda = 514 \text{nm}$ ) лазера на ИАГ в виде импульсов длительностью  $90 \text{ns}$  в двух вариантах. В первом — в виде полоски шириной порядка  $1 \text{mm}$ , перпендикулярной оси  $z$ , во втором — в виде интерференционного пучка, созданного двумя лучами от одного и того же лазера, что соответствовало хорошо известному способу создания фоторефрактивных решеток [14]. Период решетки составил  $25 \mu\text{m}$ .

Было измерено пространственное распределение вдоль оси  $z$  трех параметров: коэффициента оптического поглощения, показателя преломления и направления вектора электрической поляризации в приложенном электрическом поле после оптического облучения (при  $180^\circ\text{C}$ ) и охлаждения образцов. Эти измерения выполнялись при распространении вдоль оси  $x$  сфокусированного ( $\varnothing = 20 \mu\text{m}$ ) пучка маломощного He–Ne лазера. Позиция образца при его перемещении вдоль оси  $z$  относительно луча He–Ne лазера и фотодетектора фиксировалась с точностью до  $20 \mu\text{m}$ . Измерения показателя преломления выполнялись по компенсационной схеме (рис. 1), а вектора электрической поляризации — интерференционным способом [2].

### 3. Основные результаты

3.1. Переполяризация образцов в приложенном электрическом поле. Исследовалось влияние примесных ионов на процесс переполяризации без оптического воздействия. Электрическое поле прикладывалось при температуре  $180^\circ\text{C}$  навстречу полю поляризации монодоменного образца. По характеристикам токов переполяризации было обнаружено некоторое уменьшение величины коэрцитивного поля в более легированных образцах (см. таблицу). Было установлено, что коэрцитивное поле уменьшается примерно на 5–7% начиная с концентрации ионов железа 0.05 at.%. Ниже этой концентрации коэрцитивное поле было одинаковым для образцов 2 и 3. Также более высокий порог переполяризации сохранялся для образца 4, в котором отношение ионов  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  было порядка 0.1. Возникновение поляризации в обратном направлении также было обнаружено по изменению знака вектора поляризации оптического пучка He–Ne лазера.

3.2. Фотоиндуцированные эффекты при облучении образцов лазерным пучком в виде полоски. Были изучены эффекты, возникающие в образцах при облучении пучком лазера на ИАГ при температуре  $180^\circ\text{C}$  и в отсутствие приложенного поля. По окончании фотоиндуцированных процессов образцы охлаждались до комнатной температуры, а затем облучались пространственно однородным некогерентным пучком галогенной лампы. Другими словами, создавались экспериментальные условия, обычные для записи фоторефрактивных решеток.

В результате лазерного облучения были обнаружены следующие особенности, во многом сходные с результатами работы [6]. Вблизи области облучения со стороны отрицательного полюса первоначальной поляризации ( $-z$ ) наблюдалось увеличение оптического поглощения, а со стороны  $+z$ , наоборот, просветление в виде полосок шириной 0.3–0.4 mm (рис. 2). Области  $-z$  также соответствовало уменьшение показателя преломления, а области  $+z$  — его увеличение. Этим данным можно сопоставить фотоиндуцированное пространственное перераспределение концентрации ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , поскольку изменения в поглощении наблюдались вблизи длины волны 600 nm, что характерно для оптических переходов ионов  $\text{Fe}^{2+}$ . Необходимые для последующих экспериментов в приложенном электрическом поле значения фотоиндуцированного поля  $E_{\text{ph}}$  определялись из величины изменений показателя преломления

$$\delta n = n_0^3 r_{113} E_{\text{ph}} / 2,$$

где  $n_0$  — показатель преломления обыкновенного луча,  $r_{113}$  — электрооптический коэффициент. Распределение  $E_{\text{ph}}$  вдоль оси  $z$  представлено на рис. 3. Для образцов 3 и 5 после облучения наблюдалось размытие четкой интерференционной картины в области облучения, характерной для подобного облучения при комнатной температуре в приложенном электрическом поле [11].

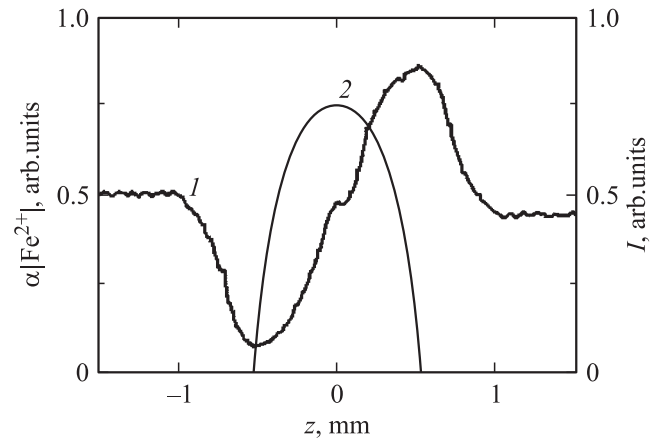


Рис. 2. Распределение оптического поглощения вдоль оси  $z$  образца относительно центра облучения (1) и распределение интенсивности оптического пучка (2).

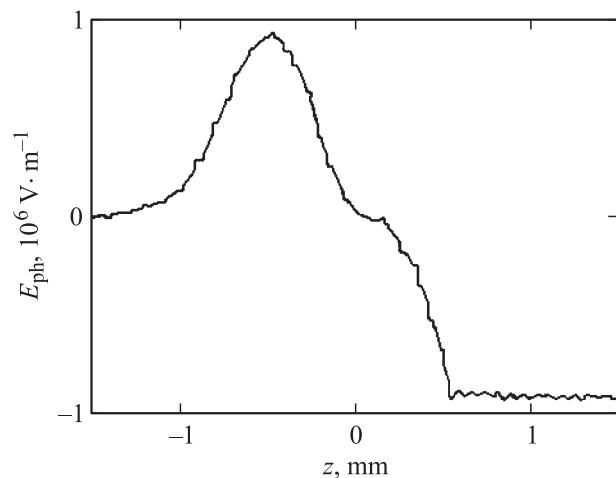


Рис. 3. Распределение напряженности фотоиндуцированного поля вдоль оси  $z$  образца.

Этот факт можно интерпретировать, что уже предполагалось в [11], как возникновение одиночных мелких (субмикронного размера) доменов с антипараллельной полю первоначальной поляризации ориентацией.

3.3. Фотоиндуцированные эффекты при оптическом облучении образцов, находящихся в приложенном электрическом поле. Поскольку при облучении в отсутствие приложенного электрического поля не удалось получить полную переполяризацию образцов, в данном случае необходимое поле создавалось суммой фотоиндуцированного поля и внешнего поля. Используя результаты п. 3.1, где были оценены значения фотоиндуцированных полей  $E_{\text{ph}}$ , напряженность внешнего поля  $E$  выбирали таким образом, чтобы суммарное поле  $E_{\Sigma} = E_{\text{ph}} + E$  превышало поле переполяризации  $E_c$ . При выполнении этого условия в образцах 1 и 5 наблюдалось возникновение области переполяризации в случае оптического облучения в виде полоски при приложении внешнего

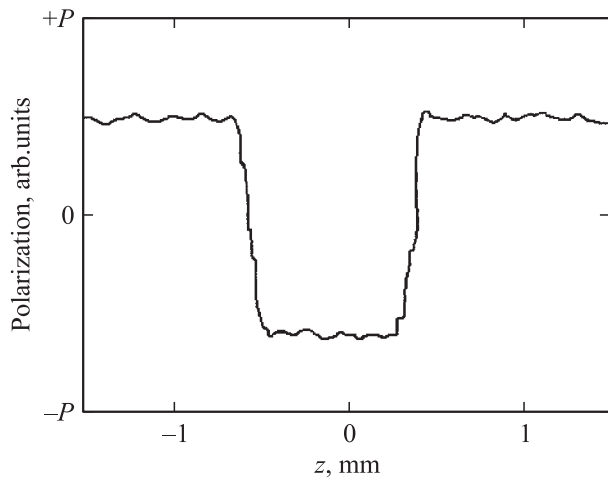


Рис. 4. Изменение знака поляризации вдоль оси  $z$  образца.

поля с напряженностью порядка  $4 \cdot 10^5 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$  и температуре  $180^\circ\text{C}$ . Возникновение переполяризации регистрировалось по току и, главное, по инвертированию направления электрической поляризации оптического пучка He–Ne лазера (рис. 4). Индуцированный в виде полосы домен пространственно совпадал с областью оптического облучения.

Фотоиндуцированные домены не исчезали после охлаждения образцов в приложенном электрическом поле. Их исчезновение наблюдалось при  $180^\circ\text{C}$  только при приложении поля в направлении спонтанной поляризации при условии, что  $E > E_c$ .

Полученные результаты позволили провести исследование фотоиндуцированных процессов при облучении у поверхности образца 5 двумя interfering лазерными пучками в приложенном электрическом поле и при температуре  $180^\circ\text{C}$ . После охлаждения образца и облучения пространственно однородным оптическим пучком (путем сканирования вдоль оси  $z$  пучком He–Ne лазера) было обнаружено возникновение структуры чередующихся полосовых доменов типа „голова к голове“ с периодом порядка  $20\text{--}30 \mu\text{m}$ . Другим доказательством того, что данная периодическая структура образована доменами, а не является обычной фоторефрактивной решеткой, служит обнаруженная генерация второй гармоники поверхностной акустической волны [15], что возможно только на доменной структуре. Уместно отметить, что коэффициент преобразования во вторую гармонику практически совпадал с результатами, которые были получены при генерации второй гармоники на доменной структуре, сформированной обычным электрическим способом.

#### 4. Обсуждение результатов

Понижение полевого порога переполяризации с ростом концентрации Я-Т ионов железа можно объяснить с помощью модели зарождения доменов в оксидных сег-

нетоэлектриках в приложенном электрическом поле [2], по которой они возникают вначале в виде острых игл наноразмеров. Именно такие иглообразные домены уже наблюдались в ниобате лития [16]. Однако до настоящего времени не решен вопрос о том, какие центры являются зародышами доменов. По нашему мнению, ими могут быть ионы  $\text{Fe}^{2+}$ . Известно, что ионы  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  занимают одни и те же позиции в кристаллической решетке, например замещая ионы лития. Вследствие условной зарядовой компенсации ионы железа смещаются относительно первоначальных положений, занимаемых ионами  $\text{Li}^+$ . Эти смещения должны приводить к локальным изменениям поляризации окружения ионов железа. Наибольший вклад вносят ионы  $\text{Fe}^{2+}$ , поскольку они сильно связаны с ближайшим решеточным окружением, что обусловлено эффектом Яна-Теллера. Их дополнительные смещения могут создавать значительную дополнительную поляризацию кристаллического окружения, причем направление этой поляризации противоположно направлению спонтанной поляризации, как следует из данных мессбауэровской спектроскопии [17]. В этом случае

$$\Delta p = qu/a^3,$$

где  $q$  — заряд иона,  $a$  — размер элементарной ячейки,  $u$  — локальная Я-Т деформация

$$u = \eta/c,$$

$\eta$  — константа электрон-решеточной связи,  $c$  — модуль упругости.

Используя известные данные [2,5]  $c = 10^{11} \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ ,  $\eta = 8 \cdot 10^2 \text{ cm}^{-1}$ ,  $a = 10 \text{ nm}$ , получаем  $p \approx 2 \cdot 10^{-2} \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$ , что достаточно для возникновения локальной переполяризации при  $180^\circ\text{C}$ .

В настоящее время существуют по крайней мере три вероятные модели термического закрепления фотоиндуцированных решеток [3,5,6]. Общим для них является механизм компенсации фотоиндуцированного поля, возникающего за счет пространственного перераспределения электронов между ионами  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  (электронная матрица). Подобная компенсация может создаваться перемещением каких-либо ионов или за счет локальной переполяризации, т.е. образуется „ионная матрица“. После возвращения кристалла к исходной температуре последующее пространственно однородное облучение стирает электронную матрицу, но сохраняется ионная матрица, устойчивая к оптическому воздействию. Если для кристаллов с малой концентрацией примесных ионов (менее 0.01 at.%) такими ионами могут быть мобильные протоны, то для кристаллов с большей концентрацией ионов железа, меди и марганца пока нет реальных кандидатов среди ионов для зарядовой компенсации.

Полученные нами данные показывают, что фиксация фоторефрактивных решеток происходит за счет возникновения большого количества мелких доменов с ориентацией, противоположной полю спонтанной поляри-

зации. Поскольку домены сохраняются при охлаждении образца и не стираются при облучении пространственно однородным лазерным пучком, то и сами решетки полностью сохраняют свои свойства.

Процесс формирования периодической доменной структуры происходит по той же схеме, что и образование одиночного домена при облучении оптическим пучком в виде полосы в электрическом поле при температуре 180°С. Неразмытость границ между доменами подтверждается генерацией второй акустической гармоники, поскольку амплитудно-частотная характеристика второй гармоники мало различается (не более чем на 10%) для фотоиндуцированной и электрически сформированной доменных структур.

Однако пока остается открытым вопрос о возможности формирования одиночных микроскопических доменов в пределах размеров оптического пучка или периодических доменных структур только лазерным облучением без приложения электрического поля. Возможно, что для этого требуются либо более высокие температуры, либо более длительное и более интенсивное оптическое облучение.

Итак, проведенные исследования показали, что Я-Т ионы  $Fe^{2+}$  понижают величину поля переполяризации в монокристаллах ниобата лития, участвуют в образовании доменов и периодических доменных структур. Разработанная методика формирования периодических доменных структур может быть использована для создания оптических и акустических фильтров и преобразователей частоты.

## Список литературы

- [1] J.D. Joannopoulos, R.D. Meade, J.N. Winn. *Photonic Crystals*. Princeton University Press, Princeton (1995). 470 p.
- [2] А.В. Голенищев-Кутузов, В.А. Голенищев-Кутузов, Р.И. Калимуллин. Индуцированные доменные структуры в электро- и магнитоупорядоченных веществах. Физматлит, М. (2003). 136 с.
- [3] A.M. Glass, D. von der Linde, T.J. Negran. *Appl. Phys. Lett.* **65**, 1079 (1974).
- [4] И.Ш. Ахмадуллин, В.А. Голенищев-Кутузов, С.П. Мионов. *ФТТ* **32**, 1854 (1990).
- [5] М.П. Петров, С.И. Степанов, А.В. Хоменко. Фоторефрактивные кристаллы в когерентной оптике. Наука, СПб (1992). 269 с.
- [6] K. Buse, S. Breer, K. Peithman, S. Kapphan, M. Gao, E. Kratzig. *Phys. Rev. B* **56**, 1225 (1997).
- [7] F. Micheron, G. Bismuth. *Appl. Phys. Lett.* **20**, 79 (1972).
- [8] B.F. Williams, W.J. Burke, D.L. Staebler. *Appl. Phys. Lett.* **28**, 224 (1976).
- [9] V. Lemesko, V. Obukhovcky. *Ferroelectrics* **174**, 249 (1995).
- [10] Н.Л. Батанова, А.В. Голенищев-Кутузов, Р.И. Калимуллин. *Изв. РАН. Сер. физ.* **62**, 384 (1998).
- [11] R.S. Cudney, J. Fousek, M. Zgonik, D. Cunter, M.H. Garret, D. Rytz. *Phys. Rev. Lett.* **72**, 3883 (1993).
- [12] J.J. Amodei, D.L. Staebler. *Appl. Phys. Lett.* **18**, 540 (1971).

- [13] S.A. Basun, A.A. Kaplyanski. *Proc. of the 7th Symp. on Ferroelectrics*. St. Petersburg (2002). P. 27.
- [14] P. Gunter, J.P. Huignard. *Photorefractive Materials and Their Applications* / Ed. P. Gunter. Springer Verlag. Berlin (1988). 240 p.
- [15] Н.Л. Батанова, А.В. Голенищев-Кутузов, В.А. Голенищев-Кутузов, Р.И. Калимуллин. *Изв. РАН. Сер. физ.* **68**, 1694 (2004).
- [16] С.О. Фрегатов, А.Б. Шерман. *ФТТ* **41**, 510 (1999).
- [17] W. Keune, S.K. Date, I. Dezsi, U. Gonser. *J. Appl. Phys.* **46**, 3914 (1975).