

06,08

Динамика фотоиндуцированных изменений упругих характеристик кристаллов ниобата лития, допированных ян-теллеровскими ионами Fe^{2+}

© А.В. Голенищев-Кутузов, В.А. Голенищев-Кутузов, Р.И. Калимуллин, А.В. Семенников[¶]

Казанский государственный энергетический университет,
Казань, Россия

[¶] E-mail: samrosebe@gmail.com

(Поступила в Редакцию 18 июля 2016 г.)

Исследовано влияние примесных ян-теллеровских ионов Fe^{2+} на упругие характеристики ниобата лития. Установлено возникновение фотодеформаций и изменение упругих модулей под действием лазерного облучения, что делает возможным создание элементов устройств с оптически регулируемыми упругими характеристиками.

Работа выполнена в рамках государственного задания по НИР № 2014/448 (код проекта 2874).

DOI: 10.21883/FTT.2017.02.44051.297

1. Введение

Многие десятилетия кристаллы ниобата лития ($LiNbO_3$ –НЛ), как беспримесные, так и допированные ионами переходных групп, используются в приборах акусто- и оптоэлектроники [1–3]. Их применение значительно возросло уже в XXI веке в связи с разработкой новых способов формирования периодических доменных структур с микро, а затем и с наноразмерными периодами [4–6]. Во все прошедшие годы основное внимание уделялось необычно большим нелинейнооптическим и фотоиндуцированным эффектам, однако уже в 70–80-е годы были обнаружены изменения в скорости акустических волн в приложенном электрическом поле [7,8], а также под действием лазерного облучения [9–11].

Известно, что локальные упругие неоднородности приводят к изменению величин скорости и затухания акустических волн. В сегнетопьезоэлектрических кристаллах возникновение локальных упругих неоднородностей возможно по двум причинам: вследствие обратного пьезоэффекта в электрическом поле, а также вследствие микроискажений кристаллической решетки примесными ионами, сильно связанными с решеткой. В работах [9–11] впервые было предложено, что фотоиндуцированные изменения упругих характеристик связаны с наличием в кристаллах НЛ примесных ян-теллеровских (ЯТ) ионов. Это предположение основывалось на мэссбауэровских данных [12] по изучению роли ЯТ-ионов Fe^{2+} в физических свойствах НЛ. Тем не менее в более поздних исследованиях фотоиндуцированных упругих деформаций в НЛ [13], их возникновение было отнесено к проявлению обратного пьезоэффекта за счет генерации фотоиндуцированного электрического поля (E_{ph}). Однако полученные в работе [13] методом синхротронной дифрактометрии значения фотодеформации $\varepsilon \sim 10^{-4}$ не соответствуют

величинам фотоиндуцированных полей ($E_{ph} \sim 10^7$ V/m), достигнутых с помощью облучения ксеноновой лампы образца НЛ, содержащего ионы железа. Это обстоятельство не позволяет объяснить полученные результаты только пьезоэффектом, хотя сам факт влияния примерно такой же концентрации ионов Fe^{2+} , Cr^{2+} , Ni^{2+} , V^{2+} на упругие характеристики полупроводниковых кристаллов типа ZnSe был обнаружен в работе [14]. Причем сами авторы объясняют полученные результаты именно присутствием ЯТ-эффекта в допируемых ионах. В ряде последующих работ также предполагалось участие примесных ЯТ-ионов Fe^{2+} [15] и структурных Nb^{5+} (обладающих ЯТ-эффектом второго порядка) ионов [16] в формировании ряда необычных физических особенностей НЛ.

Таким образом, недостаточность представлений о природе обнаруженных ранее фотоиндуцированных изменений упругих свойств допированных кристаллов НЛ послужила стимулом для продолжения наших исследований о роли ЯТ-ионов в формировании упругих свойств НЛ и их изменений под действием лазерного облучения.

2. Образцы и методика эксперимента

Была исследована серия монодоменизированных конгруэнтных образцов НЛ, вырезанных в виде прямоугольных параллелепипедов X и Z среза с плоскопараллельными торцами с оптической обработкой. С помощью ранее разработанного метода восстановительного (гелий) и окислительного (кислород) отжига имелась возможность изменять отношение концентраций допированных ионов Fe^{2+}/Fe^{3+} от 0.1 до 0.7 (табл. 1). Концентрация ионов Fe^{2+} определялась по величине оптического поглощения с помощью методики, описанной в работе [17] (табл. 1).

Таблица 1. Параметры образцов: размеры, соотношения концентраций $C_{\text{Fe}^{2+}}/C_{\text{Fe}^{3+}}$, относительные изменения скоростей δV_e и затухания $\delta\alpha$ по отношению к недопированному образцу в зависимости от концентрации ионов железа и отношения $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ без лазерного облучения

Номер образца	Размеры x, y, z mm	$C_{\text{Fe}}, \%$	$C_{\text{Fe}^{2+}}/C_{\text{Fe}^{3+}}$	$\delta V_e \cdot 10^{-5}$	$\delta\alpha \cdot 10^{-5}$
1	$4.5 \times 5.1 \times 4.0$	0.01	0.3	1.6	2.0
2	$4.9 \times 4.5 \times 4.1$	0.03	0.3	5.0	6.8
3	$4.7 \times 5.0 \times 4.1$	0.05	0.3	8.1	9.2
4	$4.9 \times 4.5 \times 4.1$	0.08	0.3	11.0	11.2
5a	$4.8 \times 5.1 \times 4.1$	0.09	0.3	11.7	12.0
5б	$4.8 \times 5.1 \times 4.1$	0.09	0.1	3.8	4.1
5в	$4.8 \times 5.1 \times 4.1$	0.09	0.6	10.4	10.5

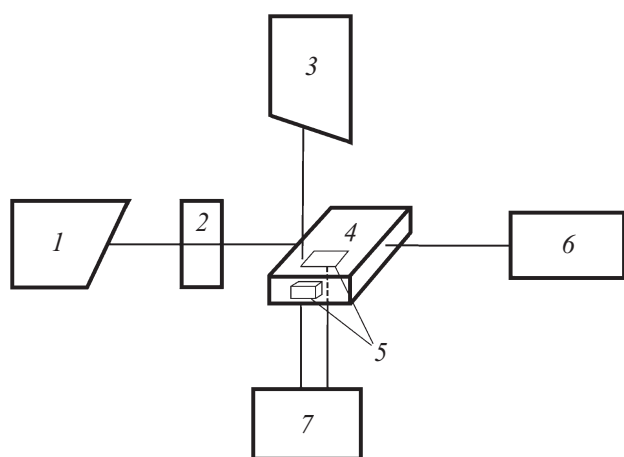


Рис. 1. Блок-схема установки для изучения влияния лазерного излучения на упругие характеристики образцов ниобата лития: 1 — лазер, 2 — коллиматор, 3 — вспомогательный лазер, 4 — образец ниобата лития, 5 — электродные преобразователи, 6 — измерительный блок оптических характеристик, 7 — генератор электромагнитных колебаний.

Возбуждение и детектирование продольных и поперечных акустических волн в частотном диапазоне 150–250 МГц вдоль осей [100] и [001] образцов создавались за счет собственного пьезоэффекта с помощью концентрических или щелевых электродов. Возможность генерации относительно узких акустических пучков ($\sim 2 \text{ mm}^2$ или $4 \times 1 \text{ mm}$) в сочетании со сканированием их по различным граням образцов позволили выполнить измерение локальных упругих неоднородностей (рис. 1). Изменения в скорости и затухании акустических волн определялись по частотному сдвигу и добротности ($Q \sim 3 \cdot 10^4$) размерного акустического резонанса, а также обычным эхо-импульсным методом [10].

Лазерное облучение создавалось сфокусированным в пучок диаметром $1.5 \mu\text{m}$ или полоску $1 \times 4 \text{ mm}$ на длинах волн 0.53 и $0.63 \mu\text{m}$ с регулируемой интенсивностью

$I = 10^8 - 10^{10} \text{ W/m}^2$. Измерения показателя преломления осуществлялись компенсационным методом [17].

3. Основные результаты и их обсуждение

Первоначальные исследования индуцированных эффектов касались только изменения скоростей продольных и поперечных акустических волн в зависимости от общей концентрации ионов железа и отношения $C_{\text{Fe}^{2+}}/C_{\text{Fe}^{3+}}$. Было установлено, что даже без лазерного облучения средние значения скоростей акустических волн уменьшаются с ростом общей концентрации ионов железа, а соответствующее им затухание, наоборот, возрастает пропорционально C_{Fe} (табл. 1; рис. 2).

Путем сканирования узким акустическим пучком (диаметром $\sim 1.5 \text{ mm}$) по сечениям образцов вдоль оси Z и X было установлено наличие упругих неоднородностей, проявившихся в изменении скорости $\delta V = \Delta V/V$

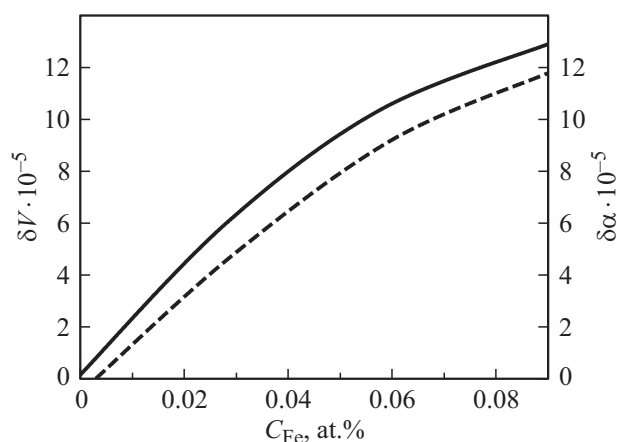


Рис. 2. Средние по образцу относительные изменения скоростей $\delta V = (V - V_0)/V_0 = \Delta V/V_0$ (сплошная линия) и затухания $\delta\alpha = (\alpha - \alpha_0)/\alpha_0$ (пунктирная линия) в зависимости от концентрации ионов железа (C_{Fe}); V_0 и α_0 — значения при нулевой концентрации железа до начала оптического облучения.

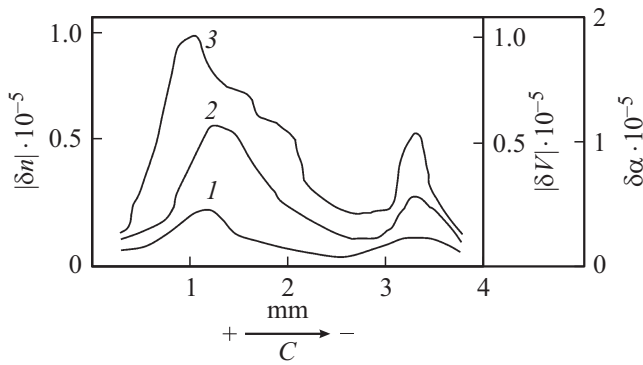


Рис. 3. Распределение изменений акустического затухания (1), скорости (2) и показателя преломления (3) по сечению YZ образца № 5а в первоначальном состоянии.

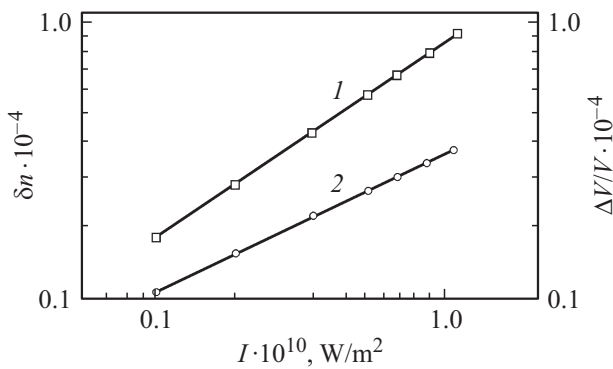


Рис. 4. Характеристики изменения показателя преломления δn (1) и скорости $\Delta V/V_0$ (2) при лазерном облучении с $\lambda = 0.53 \mu\text{m}$ с возрастающей интенсивностью при распространении продольной волны вдоль оси Z.

и затухания $\Delta\alpha/\alpha$ акустических волн в первоначальных образцах до термического отжига и оптического воздействия. Эти локальные упругие неоднородности хорошо коррелируют с изменениями в значениях показателя преломления $|\delta n|$ (рис. 3).

При отжиге образцов в условиях окислительного режима с уменьшением отношения $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ до 0.1 отмеченные выше акустические и оптические неоднородности частично сглаживались. Наоборот, отжиг в восстановительном режиме с увеличением $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ до 0.6 приводил к еще большим акустическим и оптическим неоднородностям. При этом средние значения акустических и оптических параметров сохранялись практически неизменными, а наблюдавшиеся в первоначальном состоянии отклонения акустических и оптических параметров от средних значений резко возрастали.

В ходе измерения скоростей продольных и поперечных акустических волн в условиях лазерного облучения поверхностей кристаллов X и Z срезов $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ было обнаружено, что в образцах, подвергнутых восстановительному термическому отжигу, фотоиндуцированные зависимости скорости и показателя преломления от мощности оптического пучка хорошо коррелируют меж-

ду собой (рис. 4) и вполне удовлетворительно соответствуют графику $\delta n(I)$, представленному в работе [18]. При облучении с $\lambda = 0.63 \mu\text{m}$ значения $\Delta V/V$ были значительно меньше, чем при $\lambda = 0.53 \mu\text{m}$. В условиях облучения при распространении продольных волн вдоль оси Z было обнаружено увеличение скорости, а при распространении вдоль оси Y — некоторое уменьшение их скорости.

При оптическом облучении также наблюдалось сходство между изменениями скоростей ультразвуковых волн и показателя преломления в зависимости от длительности лазерного воздействия (рис. 5), что также коррелировало с подобным изменением E_{ph} и δn в образцах $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ [18,19] с концентрацией ионов $\text{Fe}^{2+} \sim 0.05 \text{ at.}\%$. Временные характеристики возвращения значений резонансной частоты и показателя преломления к их первоначальным величинам после окончания облучения практически одинаковы.

Подобно фотоиндуцированным изменениям показателя преломления, изменения в скорости ультразвуковых волн были максимальными в образцах, прошедших через восстановительный отжиг, т.е. при относительной кон-

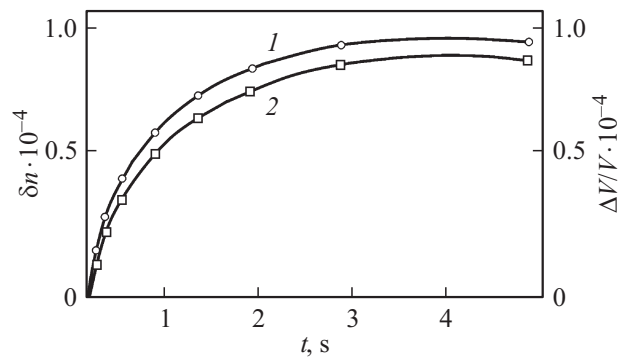


Рис. 5. Изменения показателя преломления δn (1) и скорости $\Delta V/V_0$ (2) в зависимости от времени облучения.

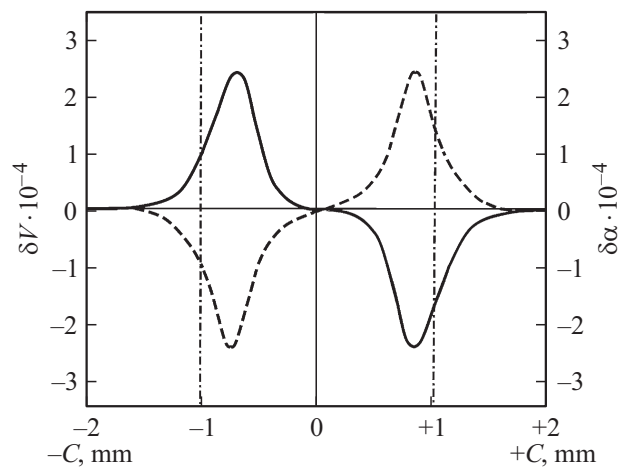


Рис. 6. Распределение относительного изменения скорости ΔV (сплошная линия) и затухания $\Delta\alpha$ (пунктирная линия) вдоль оси спонтанной поляризации \bar{C} . Штрихпунктиром обозначена область лазерного облучения.

Таблица 2. Относительное изменение упругих модулей $\Delta C_{ij}/C_{ij}$ и величины относительных деформаций ε_{ij} для образца № 5а по сравнению с беспримесным образцом при известных значениях η — константы электрон-решеточного взаимодействия

$\frac{\Delta(C_{11}-C_{12})}{C_{11}^0 - C_{12}^0}$	$\frac{\Delta C_{33}}{C_{33}^0}$	η [100], cm ⁻¹	η [001], cm ⁻¹	ε [100]	ε [001]
$1.2 \cdot 10^{-4}$	$0.18 \cdot 10^{-4}$	110	90	$3 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-5}$

Таблица 3. Относительное изменение упругих модулей, фотодеформаций ε_{ph} и показателя преломления δn в зависимости от распределения концентраций ионов Fe²⁺ вдоль оси *C* образца № 5а после лазерного облучения (рис. 6)

$C_{Fe^{2+}}$, 10 ²⁵ m ⁻³	$\frac{\Delta(C_{11}-C_{12})}{C_{11}^0 - C_{12}^0}$, 10 ⁻⁴	$\frac{\Delta C_{33}}{C_{33}^0}$, 10 ⁻⁴	ε_{ph} [100]	ε_{ph} [001]	δn
1.5	3.5	1.1	$5 \cdot 10^{-5}$	$1.5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$
3.1	6.1	4.2	$11 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-5}$
4.7	9.2	6.3	$15 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$

центрации ионов Fe²⁺ ~ 20–30%. Наибольшее увеличение скорости V_e наблюдалось вблизи локальной области облучения ближе к отрицательному полюсу вектора спонтанной поляризации $-\vec{C}$, а уменьшение скорости соответствовало локальной области ближе к полюсу $+\vec{C}$ (рис. 6).

Оптическое облучение восстановленных образцов также приводило к изменениям в затухании ультразвуковых волн. Путем сканирования узким ультразвуковым пучком вдоль оси *Z* было установлено, что наибольшее уменьшение в затухании происходит в области оптического облучения ближе к отрицательному полюсу, а со стороны положительного полюса оси поляризации наблюдалось, наоборот, увеличение акустического затухания (рис. 6).

Максимальные изменения в скоростях продольных и поперечных акустических волн при наибольшей общей концентрации ионов железа и оптимальном для фоторефрактивного эффекта (ФРЭ) соотношении ионов Fe²⁺/Fe³⁺ ~ 0.3, представленные в табл. 1, были использованы для определения изменений в значениях упругих модулей C_{33} и $(C_{11} - C_{12})/2$ согласно выражению $C_{ij} = \rho V_{ij}^2$ (табл. 2).

По значениям изменений в упругих модулях C_{33} и $(C_{11} - C_{12})/2$ по отношению к беспримесным образцам LiNbO₃ были определены величины упругих деформаций ε , используя отношение

$$\varepsilon_{ij} = N\eta Q / \Delta C_{ij}, \quad (1)$$

где N — число ЯТ-ионов в единице объема, η — константа электрон-решеточного взаимодействия, Q — квадрупольный момент (табл. 2).

При этом величины константы электрон-решеточного взаимодействия (η) были взяты из измерения параметров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в подобном кристалле LiNbO₃:Fe²⁺ [20,21]. В результате оказалось, что знаки продольной и поперечной деформаций полностью совпадают со знаками подобных деформаций, приведенными в работе [22] на основе теоретических расчетов. Неоднородное по сечению увеличение затухания акустических волн до лазерного облучения в образцах можно также связать с неравномерным распределением ионов Fe²⁺ по образцам. В этом случае значение α_{JT} будет, согласно современным представлениям [14], связано с изменением упругих модулей ΔC_{ij} и временем релаксации τ между состояниями туннелирующих через барьер электронов:

$$\alpha = \frac{1}{2} k \frac{\Delta C}{C_0} \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (2)$$

где $k = \omega/V_0$ — волновой вектор, V_0 — скорости акустических волн и C_0 — модули упругости в отсутствие ЯТ-ионов в исследуемом материале.

В нашем случае, используя экспериментально определенные ЯТ-изменения упругих модулей C_{ij} и известные из литературы значения релаксационных времен $\tau \sim 10^{-9}$ s, была получена величина затухания $\Delta\alpha \sim 30$ dB/m.

Затем, подобным образом были определены дополнительные изменения упругих модулей и затухания при облучении лазерным пучком. Было установлено, что значения $\Delta C_{ij}/C_{ij}^{(0)}$ и α изменяются по сечению облучаемой поверхности пропорционально изменению концентрации ионов Fe²⁺, а именно локальное увеличение концентрации ионов Fe²⁺ приводит к уменьшению значений упругих модулей и, следовательно, к значительному увеличению отношения $(C_{ij} - C_{ij}^0)/C_{ij}^{(0)}$ и к увеличению затухания. Наоборот, локальное уменьшение концентрации ионов Fe²⁺ (ближе к отрицательному полюсу спонтанной поляризации *C*) приводит к увеличению упругих модулей C_{ij} и к уменьшению значений $\Delta C_{ij}/C_{ij}^{(0)}$ и $\Delta\alpha$, что и наблюдалось в наших экспериментах (табл. 3).

Определенные нами изменения в значениях упругих деформаций, индуцированных мощным лазерным пучком ($I \sim 10^{10}$ W/m²), с точностью до 20–30% коррелируют с подобными значениями фотодеформаций, представленными в работе [13].

4. Микроскопический механизм фотоиндуцированных упругих эффектов, связанных с ЯТ-ионами

Анализ полученных нами экспериментальных результатов по фотоиндуцированным оптическим и упругим эффектам показал общность процессов, происходящих при оптическом облучении. Именно перезарядка примесных ЯТ-ионов при оптическом облучении является

первопричиной локальных изменений упругих характеристик фоторефрактивных кристаллов. Более того, полученные экспериментальные данные дают дополнительные подтверждения существования неполевого механизма ФРЭ.

Итак, в первоначальном состоянии, до оптического облучения кристаллы содержали неоднородно распределенные по объему локальные дефектные структуры. В зависимости от характера термического отжига (окислительный или восстановительный) их влияние на оптические и акустические характеристики либо убывало, либо возрастало, причем и то и другое было одного знака для оптических и акустических характеристик. Оптическое облучение также приводило к коррелированным изменениям акустических и оптических параметров.

Поскольку ионы Fe^{3+} слабо связаны с решеткой кристалла, то очевидно, что при любом процессе (термическом отжиге или оптическом облучении), приводящем к изменению концентрации ионов Fe^{2+} , будет изменяться затухание и скорость акустических волн. Подтверждением этому утверждению служит и факт пространственного смещения максимума акустического затухания в область увеличения концентрации ионов Fe^{2+} при лазерном облучении.

Следовательно, дефектными центрами, ответственными за фотоиндуцированные акустические и оптические эффекты, могут быть примесные ионы Fe^{2+} , замещающие ионы лития в кристаллической решетке. Как известно [12,20–22], ионы Fe^{2+} связаны с решеткой кристалла сильным электрон-фононным взаимодействием. Это взаимодействие, с одной стороны, приводит к локальным искажениям кристаллической решетки вблизи ЯТ-иона. Для НЛ почти двукратное увеличение концентрации ионов Fe^{2+} на границе лазерного облучения в условиях легкой поляризуемости приводит к микроскопической деформации растяжения вдоль оси Z и сжатия вдоль осей X и Y . Таким образом, можно полагать, что в обоих случаях динамика и пространственные вариации макроструктурных деформаций определяются локальными искажениями кислородных октаэдров вокруг ЯТ-ионов, индуцируемых электрическими полями. С другой стороны, периодические колебания решетки (например при распространении акустической волны) создают модуляцию кристаллического поля. Нарушается орбитальное движение электронов, которое благодаря спин-орбитальной связи приводит к влиянию на орбитальное движение спинов. Поскольку частота ультразвуковых колебаний ($\nu \leq 200$ MHz) значительно ниже резонансной частоты акустического ЭПР, то в данном случае дополнительное акустическое затухание и дисперсия могут быть обусловлены нерезонансным процессом передачи энергии от решетки к электронным спином — это так называемое релаксационное акустическое парамагнитное затухание. Ранее оно уже неоднократно наблюдалось для ионов Fe^{2+} в различных диэлектрических матрицах [22].

5. Заключение

В результате проведенных экспериментов было установлено, что примесные ЯТ-ионы Fe^{2+} влияют на упругие характеристики монокристаллов ниобата лития, создавая уменьшение в значениях упругих модулей и увеличение затухания акустических волн даже в отсутствие каких-либо внешних воздействий, включая лазерное облучение.

Лазерное облучение примесных кристаллов ниобата лития с железом создает фотоиндуцированное пространственное перераспределение концентраций ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} . Вследствие этого процесса в возникающих локальных областях с повышенной концентрацией ионов Fe^{2+} возникает дополнительное уменьшение значений упругих модулей, увеличение затухания акустических волн и на границах облучаемых областей возникают упругие деформации.

Главной причиной фотоиндуцированных упругих эффектов в ниобате лития с железом, на наш взгляд, является образование коррелированных вдоль тригональной оси градиентов электрических полей ионов Fe^{2+} , сопровождающееся аксиальной деформацией кислородных октаэдров, содержащих ЯТ-ионы Fe^{2+} .

Список литературы

- [1] T.R. Volk, M. Wohlecke. Lithium niobate. Defects, photo-refraction and ferroelectric switching. Springer-Verlag, Berlin (2008). 250 p.
- [2] Ferroelectric Crystals for Photonic Applications / Eds P. Ferraro, S. Grilli, P. De Natale. Springer-Verlag, Berlin (2009). 422 p.
- [3] V.Y. Shur. In: Handbook of advanced dielectric, piezoelectric and ferroelectric materials: synthesis, properties and applications / Ed. Z.-G. Ye. Woodhead Publishing Ltd, Cambridge (2008). P. 622.
- [4] А.В. Голенищев-Кутузов, В.А. Голенищев-Кутузов, Р.И. Калимуллин. Фотонные и фононные кристаллы. Формирование и применение в опто- и акустоэлектронике. Физматлит, М. (2010). 145 с.
- [5] V.Y. Shur. Ferroelectrics **399**, 97 (2010).
- [6] A.V. Golenishchev-Kutuzov, V.A. Golenishchev-Kutuzov, R.I. Kalimullin, G.D. Mardanov, A.A. Potapov. Ferroelectrics **441**, 25 (2012).
- [7] А.И. Коробов, В.Е. Лямов. ФТТ **17**, 1448 (1975).
- [8] В.В. Леманов, Г.А. Смоленский, А.Б. Шерман. ФТТ **11**, 653 (1969).
- [9] Ю.В. Владимирцев, А.В. Голенищев-Кутузов. ФТТ **25**, 217 (1986).
- [10] V.A. Golenishchev-Kutuzov, N.N. Glebova, S.A. Migachev, Y.V. Vladimirzev. Ferroelectrics **64**, 209 (1985).
- [11] Li-jie, K. Dransfeld. Z. Phys. B **68**, 169 (1987).
- [12] W. Keune, S.K. Date, I. Dezsi, U. Gonser. J. Appl. Phys. **46**, 3914 (1975).
- [13] M. Calamitoutou, N. Chrysanthakopoulos, G. Papaioannou. J. Appl. Phys. **102**, 083 527 (2007).

- [14] V.V. Gudkov, I.B. Bersuker, I.V. Zhevstovskikh, Yu.V. Korostelin, A.I. Landman. *J. Phys.: Condens. Matter.* **23**, 115 401 (2011).
- [15] V. Dierolf, C. Sandman. *Appl. Phys. Lett.* **84**, 3187 (2004).
- [16] K. Toyoura, M. Ohta, A. Nakamura, K. Matsunaga. *J. Appl. Phys.* **118**, 064 103 (2015).
- [17] А.В. Голенищев-Кутузов, В.А. Голенищев-Кутузов, Р.И. Калимуллин, А.А. Потапов. *ФТТ* **53**, 485 (2011).
- [18] M. Simon, F. Jermann, E. Kratzig. *Opt. Mater.* **4**, 286 (1995).
- [19] K. Kitamura, H. Hatano, S. Takekawa, D. Schutze, M. Aono. *Appl. Phys. Lett.* **97**, 082 903 (2010).
- [20] В.А. Голенищев-Кутузов, В.В. Самарцев, Н.К. Соловаров, Б.М. Хабибуллин. *Магнитная квантовая акустика*. Наука, М. (1977). 158 с.
- [21] Дж. Такер, В. Рэмpton. *Гиперзвук в физике твердого тела*. Мир, М. (1975). 453 с.
- [22] R.L. Melcher. *The anomalous elastic properties of materials undergoing cooperative Jahn-Teller phase transitions*. Phys. Acoustic. Academic Press, N.Y. (1975). P. 1.