

УДК 537.226

©1994

ЭЛЕКТРИЧЕСКИ ЗАРЯЖЕННЫЕ КРИСТАЛЛЫ $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}$

В.В.Обузовский, С.И.Карабекян

Обнаружено, что кристаллы LiNbO_3 , легированные медью, могут находиться в особом электрически неоднородном состоянии. При этом объем кристалла заряжен равномерно отрицательным зарядом (с плотностью порядка 10^{12} зарядов электрона на см^3), а компенсирующий положительный заряд распределен по всем боковым граням образца.

Хорошо известно, что в процессе выращивания могут быть получены кристаллы, обладающие постоянными векторными характеристиками: магнитным моментом (ферромагнетики), спонтанной поляризацией (сегнетоэлектрики) [1].

Нами обнаружено, что некоторые сегнетоэлектрические кристаллы могут обладать объемно-распределенным электрическим зарядом одного знака, при этом нейтрализующий заряд распределен по поверхности образца.

Були LiNbO_3 , легированные медью (концентрация 0.1–0.3 вес. %), выращивались методом Чохральского. Из разных частей були вырезались образцы, ориентированные по осям X , Y , Z . При этом продольный размер l_y выбирался существенно больше поперечных ($l_x \approx l_z$). После механической обработки поверхностей кристаллов интегральный электрический заряд и макроскопический дипольный момент в исследуемых образцах отсутствовали.

Однако оптические измерения показали, что внутри кристалла имеется неоднородное электрическое поле. В наших экспериментах монохроматическое излучение, направленное вдоль кристаллографической оси Z , проходило через скрещенные поляризаторы, между которыми размещался исследуемый образец [2]. Типичные коноскопические картины в разных частях кристалла показаны на рис. 1.

Как видно, в центральной части, вблизи $x = 0$, $y = 0$ (координаты отсчитываются от середины прямоугольного образца), кристалл одноосный. Вне центральной части образца кристалл двухосный, причем максимальная величина двухосности зафиксирована на краях $x = \pm l_x/2$. Как видно из рис. 1, плоскости P_1 , P_2 , проходящие через оптические оси, развернуты под углами $\psi \cong \pm 45^\circ$ по отношению к плоскости XZ и образуют прямой угол друг с другом. Особо подчеркнем, что во всех случаях двухосность исчезала в точке $x = 0$, $y = 0$, расположенной посередине кристаллической пластины вне зависимости от места були, откуда вырезался образец. Отметим также, что эффект неоднородной двухосности является термически нестабильным. При

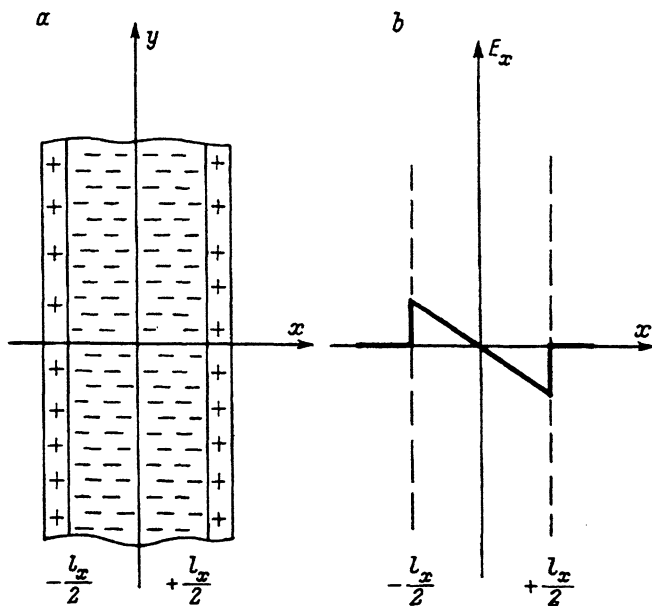


Рис. 1. Схема распределения зарядов (а) и электрического поля (б) в кристаллической пластине.

нагреве образца до $T = 700^\circ\text{C}$ и выдержке при этой температуре в течение 20 min двухосность исчезала.

Теоретический анализ показал, что пьезоэлектрический эффект в средах симметрии $3m$ не может объяснить полученные результаты, если внутренние напряжения носят характер гидростатического давления, одноосного сжатия или сдвига в любой из плоскостей. Отсутствие двухосности в центре всех образцов, а также восстановление оптической однородности при достаточно кратковременном отжиге указывают на то, что изучаемый эффект нельзя объяснить неравномерностью распределения примеси в выращенном кристалле.

Покажем, что возмущение, действующее на кристаллы и приводящее к возникновению наблюдаемых особенностей двухосности, может быть связано с наличием неоднородного внутреннего поля $\mathbf{E}^0(\mathbf{r})$ и вызываемого им электрооптического эффекта. Действительно, пусть весь кристалл равномерно заряжен по объему с плотностью заряда $\rho_0 = \text{const}$. При контактах с внешней проводящей средой (возникающих, например, при резке, полировке) на границах образца формируется поверхностный заряд противоположного знака, плотность которого обозначим $\sigma(\mathbf{r})$. Несмотря на соблюдение условия интегральной электронейтральности $\int \sigma(\mathbf{r}) ds = -\rho_0 V$, внутри объема V кристалла формируется поле $\mathbf{E}^0(\mathbf{r})$, имеющее в общем случае все три компоненты: $E_x^0 \neq 0$, $E_y^0 \neq 0$, $E_z^0 \neq 0$. Однако их влияние на форму коноскопических картин существенно отличается.

Для качественного анализа ограничимся рассмотрением нескольких простейших случаев.

1) Пусть поле $\mathbf{E} \parallel \mathbf{OZ}$. С учетом свойств симметрии тензора линейного электрооптического эффекта r_{ijk} в кристаллах симметрии $3m$ [3] уравнение оптической индикатрисы нетрудно записать в следующем виде:

$$(a_0^2 + r_{13}E_z)(x_L^2 + y_L^2) + (c_0^2 + r_{33}E_z)z_L^2 = 1, \quad (1)$$

где $a_0^2 = 1/\epsilon_{xx}^0$; $c_0^2 = 1/\epsilon_{zz}^0$; ϵ_{nm}^0 — компоненты невозмущенного тензора диэлектрической проницаемости; x_L, y_L, z_L — безразмерные координаты оптической индикатрисы кристалла.

Отсюда видно, что под действием E_z меняется только степень вытянутости одноосного эллипсоида, но явления двухосности не возникает.

2) В плоскости $y = 0$ благодаря симметрии системы поле $\mathbf{E} \parallel \mathbf{OX}$. Изучая распространение света вдоль кристаллографической оси Z , нужно рассмотреть сечение эллипсоида оптической индикатрисы плоскостью $z_L = 0$. Уравнение этого сечения

$$a_0^2(x_L^2 + y_L^2) - 2r_{22}E_x x_L y_L = 1 \quad (2)$$

свидетельствует о том, что поле E_x деформирует оптическую индикатрису под углами $\pm 45^\circ$. Возникающие при этом бинормали также лежат в плоскостях, проходящих через ось Z и образующих углы, примерно равные $\pm 45^\circ$ с осями X, Y (в общем случае нужно учитывать влияние на положение плоскости бинормалей члена $2r_{51}E_x x_L z_L$). Как видно из рис. 2, это полностью соответствует экспериментальным данным. Угол $\Delta\alpha_0$ между бинормальями определяется соотношением

$$\operatorname{tg}^2(\Delta\alpha_0/2) = |n_0^1 r_{22} E_x / \Delta n_{0e}|,$$

$\Delta n_{0e} = n_0 - n_e$ — двулучепреломление кристалла.

3) В плоскости $x = 0$ компонента электростатического поля $E_y \neq 0$, но $E_x = 0$. По-прежнему интересуясь распространением света только вдоль оси Z и рассматривая соответствующее сечение ($z_L = 0$) оптической индикатрисы, находим

$$(a_0^2 - r_{22}E_y)x_L^2 + (a_0^2 + r_{22}E_y)y_L^2 = 1. \quad (3)$$

В этом случае плоскость бинормалей параллельна (или перпендикулярна) плоскости ZY . Если скрещенные поляризаторы направлены вдоль OX, OY , то выходы обеих оптических осей попадают в область креста. Однако из уравнения (3) следует, что кольца коноскопических картин должны быть сжаты вдоль OX и растянуты вдоль OY , если направление поля E_y совпадает с осью OY , и наоборот, если поле E_y имеет противоположное направление. Именно это можно наблюдать на коноскопических картинах.

В наших условиях наиболее существенные изменения эллипсоида показателей преломления, связанные с особенностями пространственного распределения компоненты поля E_x , наблюдаются в плоскости $y = 0$, рассмотрением которой в дальнейшем мы ограничимся.

Пренебрегая при оценке краевыми эффектами и учитывая наличие на поверхности образца компенсирующего заряда σ , в рамках нашей модели (рис. 2) находим результирующее распределение поля вдоль оси X

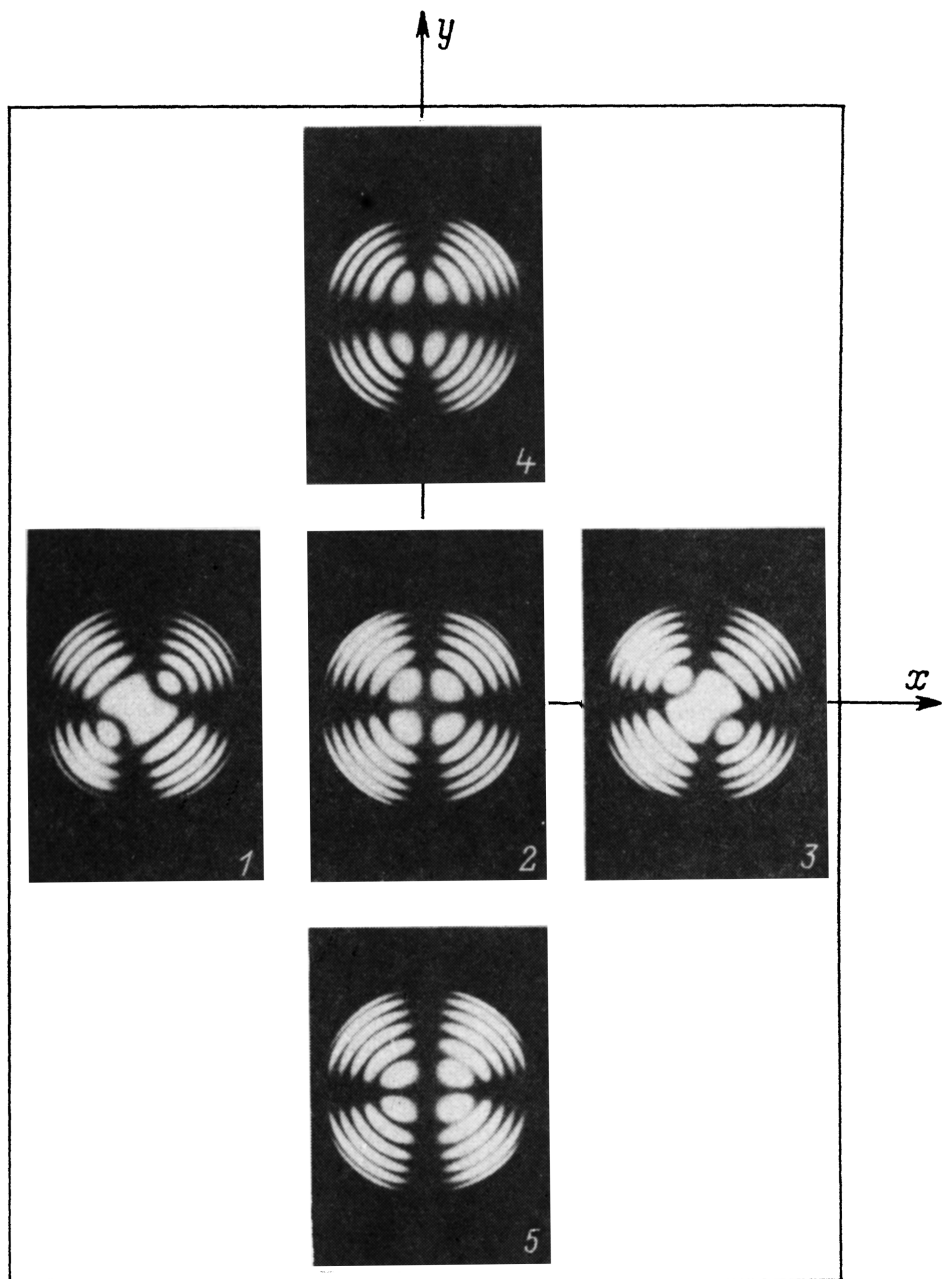


Рис. 2. Коноскопические картины в Z-срезе кристалла LiNbO_3 .
 Расположение фотографий отвечает местам проведения измерений в прямоугольном образце.

$$E^0(x, 0, 0) = e_x E_x^0(x), \quad E_x^0(x) = \Theta(l_x/2 - |x|) \frac{4\pi\rho_0}{\varepsilon_{xx}^s} x. \quad (4)$$

Здесь ε_{xx}^s — компонента статической диэлектрической проницаемости; e_x — единичный вектор вдоль направления OX ; $\Theta(a)$ — функция ступеньки, равная +1, если $a > 0$, и нулю, если $a < 0$; координата x отсчитывается от центра плоскопараллельной пластины (рис. 2). Угол между плоскостью главных осей (бинормалей) и направлением OX обозначим ψ . Если направление распространения света совпадает с кристаллографической осью OZ и $E^0 \parallel OX$, то значение ψ не зависит от величины приложенного поля $|E_x^0|$, а определяется только $\text{sign} E_x^0(x)$. Если объемный заряд ρ_0 положителен, то в области $x < 0$ угол $\psi = +\pi/4$, а в области $x > 0$ величина $\psi = -\pi/4$ (при $\rho_0 < 0$ наоборот).

Как видно из рис. 1, плоскость главных осей при $x < 0$ развернута на угол $\psi_1 = -\pi/4$, а при $x > 0$ — на угол $\psi_2 = +\pi/4$. Это означает, что объемный заряд ρ_0 имеет отрицательный знак. Отсутствие двухосности в центре образца ($x = 0, y = 0$) вне зависимости от места расположения образца относительно оси роста були и максимальная двухосность при $x = \pm l_x/2$ хорошо согласуются с характером электрооптической деформации эллипсоида показателей преломления, вызванной полем $E_x^0(x)$.

Можно полагать, что эффект возникновения объемного заряда ρ_0 при росте кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}$ обусловлен электронами, захваченными на глубокие ловушки (монодоменизация производится в процессе выращивания кристалла путем пропускания электрического тока через систему расплав-растущий кристалл). В качестве ловушек могут выступать кислородные вакансии $V[\text{O}^{2-}]$ и примесные центры $\text{Cu}^{2+}[\text{Li}^+]$.

Максимальная величина измеренной двухосности составляет $\Delta\alpha_0 = 3^\circ$, что соответствует внутреннему полю $E_{\text{max}}^0 \approx 10^4$ В/см. В соответствии с [4] для создания такого поля требуется заряд $\rho_0 = 4.6 \cdot 10^{-7}$ С/см³, что отвечает объемной плотности избыточных электронов, захваченных на ловушки $N_0 = |\rho_0/e_0| = 3 \cdot 10^{12}$ см⁻³. Для сравнения можно указать, что при легировании ниобата лития медью с концентрацией 0.1 вес. %, плотность расположения примесных центров составляет $N_D \approx 10^{18}$ см⁻³. Как видно, при этом N_D намного превышает N_0 .

Заметим, что сам факт существования внутренних электрических полей в кристаллах обсуждался [4-6]. Однако обычно полагалось, что в материалах сегнетоэлектрических классов (к каким относится ниобат лития) внутреннее статическое поле E должно быть направлено вдоль полярного направления OZ . При этом причина появления поперечных компонент E_x, E_y оставалась невыясненной (см., например, обсуждение в [6], с. 115).

Полученные нами результаты хорошо согласуются с предположением о том, что легированные диэлектрические кристаллы ниобата лития могут находиться в состоянии с объемно-распределенным зарядом, когда все компоненты внутреннего поля E_x в общем случае отличны от нуля.

Список литературы

- [1] Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М.: Мир, 1981. 736 с.
- [2] Karabekian S.I., Obukhovsky V.V. // Preprint of Erevan Physical Institute. 1992. N 1370(1). 14 p.
- [3] Справочник по лазерам. Т. 2 / Под ред. А.М. Прохорова. М.: Советское радио, 1978. 400 с.
- [4] Авакян Э.М., Белабаев К.Г., Саркисов В.Х. // Кристаллография. 1976. Т. 21. № 6. С. 1214–1215.
- [5] Блистанов А.А., Макаревская Е.В., Гераськин В.В. // ФТТ. 1978. Т. 20. № 9. С. 2575–2580.
- [6] Кузьминов Ю.С. Электрооптический и нелинейнооптический кристаллы ниобата лития. М.: Наука, 1987. 264 с.

Киевский государственный
университет им. Т. Шевченко

Поступило в Редакцию
1 февраля 1994 г.
