

Распространение высокочастотных акустических волн через структуру ян-теллеровских ионов в ниобате лития с железом

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

Казанский государственный энергетический университет,
420066 Казань, Россия

(Поступила в Редакцию 16 июля 2007 г.
В окончательной редакции 13 ноября 2007 г.)

Исследованы особенности распространения акустических волн в LiNbO_3 , содержащем ионы железа, в условиях возникновения под действием лазерного облучения областей с повышенной и пониженной концентрацией ионов Fe^{2+} . Показано, что обнаруженные эффекты локального изменения затухания и скорости акустических волн связаны с сильным электрон-фононным взаимодействием ян-теллеровских ионов Fe^{2+} .

Работа поддержана грантами РФФИ № 05-02-17142 и Президента Российской Федерации МК-7352-2006.2.

PACS: 43.25.+y, 77.80.Dj, 77.84.Dy

1. Введение

Ниобат лития вот уже более тридцати лет является одним из наиболее важных материалов для применения в опто- и акустоэлектронике, нелинейной оптике и акустике. В последнее десятилетие на его основе стали создаваться фотоиндуцированные решетки и периодические доменные структуры в качестве основы для фотонных кристаллов [1–3]. Значительно меньшее внимание было обращено на роль ионов металлов с переменной валентностью в процессах образования периодических структур. Обычно она рассматривалась только в процессах переноса фотоиндуцированных носителей заряда при образовании сильных фотовольтаических полей (фоторефрактивный эффект). Однако, когда в одном из состояний такие ионы проявляют ян-теллеровский (ЯТ) эффект, их взаимодействие с решеткой может значительно изменять оптические и упругие свойства кристаллов, что особенно важно для материалов с большой и лабильной поляризуемостью.

В ряде работ теоретически и экспериментально [4–6] уже рассматривались особенности распространения высокочастотных акустических волн через периодические структуры (фоторефрактивные голографические решетки и доменные структуры) в ниобате лития. В частности, было обнаружено изменение скорости [4,6] и затухания [5] акустических волн в областях, подвергнутых лазерному облучению. Но в этих работах рассматривались только усредненные по структуре характеристики (скорость и затухание) акустических волн.

В настоящей работе в монокристалле $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe}$ исследуются свойства отдельных слоев с повышенной или пониженной в результате лазерного облучения концентрацией ЯТ-ионов Fe^{2+} .

2. Техника эксперимента

Исследования проводились на первоначально монодоменном монокристалле $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe}$, выращенном в НИИ „Полус“ (Москва) и изготовленном в виде

прямоугольного параллелепипеда с гранями, полированными с оптической точностью. Его размер составлял $4 \times 4 \times 6 \text{ mm}$ с осью поляризации, направленной вдоль длинной оси, и общей концентрацией ионов железа, равной $0.10 \pm 0.05 \text{ at.}\%$. С помощью разработанного ранее метода термического отжига в атмосфере азота было создано отношение концентраций ионов $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} \simeq 0.35$, что было проверено с помощью ЭПР и оптической спектроскопии. Именно при таком соотношении $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ранее наблюдались наибольшие значения фотоиндуцированных полей. Когерентное оптическое облучение y -поверхности образца создавалось пучком второй гармоники ($\lambda = 532 \text{ nm}$) лазера на ИАГ в виде последовательности импульсов длительностью 48 ns , периодичностью $250 \mu\text{s}$ и общей мощностью 29 mW при температуре 180°C . Область облучения представляла собой полосу размером $10 \times 1 \text{ mm}$, перпендикулярную оси z образца. По окончании фотоиндуцированных процессов образец охлаждался до комнатной температуры, а затем облучался пространственно однородным некогерентным пучком галогенной лампы. Таким образом, создавались экспериментальные условия, обычные для записи фоторефрактивных решеток.

Продольные и поперечные акустические волны на частоте 100 MHz возбуждались на x -поверхности образца в виде узкого пучка диаметром порядка 1 mm с помощью коаксиального резонатора [7]. Путем сканирования поверхности акустическим пучком и с помощью эхоимпульсной методики можно было детектировать локальные изменения скорости и затухания, в том числе и в области лазерного облучения.

С применением комплексной методики было измерено пространственное распределение вдоль оси z трех параметров: коэффициента акустического затухания и скоростей акустических волн, концентрации ионов Fe^{2+} и напряженности фотоиндуцированного поля. При этом оптическое измерение выполнялись в Казанском физико-техническом институте РАН путем сканирования вдоль оси z пучком маломощного лазера He–Ne и фотоде-

тектора. Позиция образца при его перемещении относительно оптического и акустического пучков фиксировалась с точностью до $20\ \mu\text{m}$. Предварительно до лазерного облучения были проконтролированы степень пространственной однородности оптического поглощения, концентрации ионов железа, значения скоростей и затухания акустических волн. Неоднородности этих параметров не превышали 10^{-4} .

3. Основные результаты

На рис. 1 приведено пространственное распределение вдоль оси z относительных концентраций ионов Fe^{2+} и изменения показателя преломления по окончании оптического облучения. Как следует из этих графиков, в левой части области облучения относительно направления вектора спонтанной поляризации концентрация ионов Fe^{2+} убывает почти в 2 раза и во столько же раз возрастает в правой части. Соответственно в области облучения возникает фотоиндуцированное электрическое поле, обязанное своим происхождением группированию ионов Fe^{3+} в левой части и ионов Fe^{2+} в правой части области облучения, поскольку до облучения эти ионы были более или менее однородно распределены по образцу.

Распределение значений скорости и затухания продольных и поперечных акустических волн после лазерного облучения при 180°C представлено на рис. 2 и 3. Общей особенностью всех кривых являются уменьшение затухания и увеличение соответствующих упругих модулей в левой части области облучения и увеличение затухания и смягчение упругих модулей в правой части. Изменения акустических параметров для продольных и поперечных волн в области облучения несколько различны. Особенно это относится к значениям коэффициента затухания. Претерпел изменения и характер серии отраженных акустических импульсов. В необлученных частях образца они имели вид нормальной экспоненты.

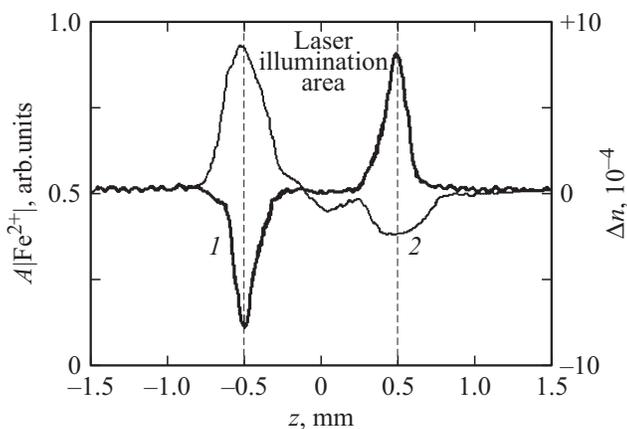


Рис. 1. Распределение оптического поглощения (1) и изменения показателя преломления (2) вдоль оси z образца относительно центра облучения.

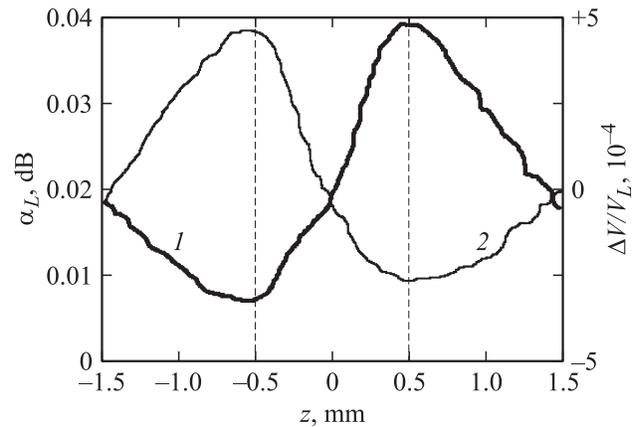


Рис. 2. Распределение коэффициента поглощения (1) и относительного изменения скорости (2) продольной акустической волны вдоль оси z образца относительно центра облучения.

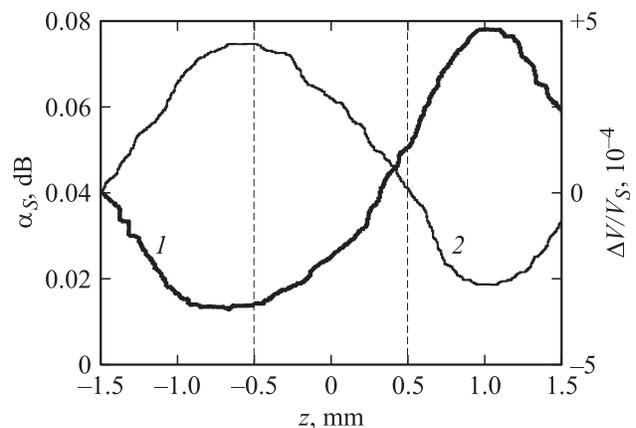


Рис. 3. Распределение коэффициента поглощения (1) и относительного изменения скорости (2) поперечной акустической волны вдоль оси z образца относительно центра облучения.

Внутри области облучения и особенно в правой части экспоненциальный характер серии импульсов искажался.

Обнаруженные аномалии параметров акустических волн по окончании лазерного облучения сохраняются в несколько уменьшенном виде (порядка 70–90%) в течение многих часов, но полностью стираются после облучения таким же по характеристикам, но однородным по сечению образца лазерным пучком.

После лазерного облучения с той же интенсивностью, но при 170°C при приложении электрического поля навстречу полю спонтанной поляризации с образованием домена в области облучения [8] акустическое затухание уменьшалось на 15–20%, а структура отраженных импульсов приближалась к идеальной экспоненте. Одновременно наблюдалось увеличение значений модулей упругости. Акустические аномалии так же, как и индуцированные оптические эффекты, не исчезали при повторных лазерных воздействиях при комнатной температуре, что является дополнительным подтверждением образования доменной структуры.

4. Обсуждение результатов

Объяснение обнаруженным акустическим аномалиям в области лазерного облучения может быть получено при рассмотрении кристаллической структуры LiNbO_3 и влияния ЯТ-ионов на характер распространения акустических волн. Кристаллическая структура LiNbO_3 с симметрией R_{3c} в сегнетоэлектрической фазе образована слабо искаженными кислородными октаэдрами с симметрией C_{3v} , внутри которых вдоль оси z последовательно расположены ионы Li, Nb и вакансии Li. Ионы железа при низких концентрациях (менее 1%) занимают позиции ионов Li. Вырожденные электронные состояния ЯТ-ионов Fe^{2+} , как следует из мессбауэровских исследований [9], расщепляются тригональным полем на нижележащий синглет и вышележащий дублет. Снятие орбитального вырождения T_{2g} -уровня приводит к искажению кислородных октаэдров и возникновению большого электрического квадрупольного момента, что характеризуется градиентом тензора электрического поля, направленного противоположно полю спонтанной поляризации ($U_{zz} = -10^{11} \text{ C} \cdot \text{m}^{-3}$). Расположение всех квадрупольных моментов параллельно оси поляризации соответствует квазиупорядоченному взаимодействию в условиях лабильной поляризуемости кристалла, что в какой-то степени подобно кооперативному эффекту ЯТ, приводящему к возникновению макроскопической объемной деформации образца. Этот вывод подтверждается наблюдавшимся увеличением постоянной кристаллической решетки в области лазерного облучения [10]. Акустическая волна, модулируя квадруполь-решеточное взаимодействие, испытывает изменения своих параметров. Увеличение затухания и смягчение упругих модулей происходят за счет релаксационных процессов, интенсивность которых пропорциональна величине квадруполь-решеточного взаимодействия. При этом наибольшие изменения упругих параметров происходят в направлении наибольших искажений кислородных октаэдров (в нашем случае модуля C_{44}), а изменение объемного модуля $C_V = C_{11} + C_{12}$ связано с объемной деформацией ($e_{xx} + e_{yy} + e_{zz}$) области облучения. Конечно, при таком рассмотрении необходимо учитывать влияние обратного пьезоэлектрического эффекта, но, как показали расчеты, это влияние меньше, чем влияние деформации ЯТ-октаэдров.

Дополнительное уменьшение затухания и увеличение модуля упругости можно связать с установлением большей однородности электрического поля внутри возникшего домена.

Таким образом, в кристалле $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe}$ при лазерном облучении, приводящем к пространственному перераспределению ионов железа, возникают локальные изменения затухания и упругих модулей. Наиболее сильные изменения характерны для областей кристалла, содержащих повышенную концентрацию ЯТ-ионов Fe^{2+} .

Список литературы

- [1] М.П. Петров, С.И. Степанов, А.В. Хоменко. Фоторефрактивные кристаллы в когерентной оптике. Наука, СПб. (1992). 269 с.
- [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] J. Hukriede, D. Runde, D. Kip. J. Phys. D: Appl. Phys. **36**, R 1 (2003).
- [4] Ю.В. Владимирцев, А.В. Голенищев-Кутузов. ФТТ **22**, 217 (1980).
- [5] Li-jie, K. Dransfeld. Z. Phys. B: Cond. Matter **68**, 169 (1987).
- [6] Н.М. Ушаков, В.В. Колосов. Письма в ЖТФ **27**, 40 (2001).
- [7] H. Edel, H. Bialas, O. Wels. Z. Phys. B: Cond. Matter **64**, 437 (1986).
- [8] Н.Л. Батанова, А.В. Голенищев-Кутузов, В.А. Голенищев-Кутузов, Р.И. Калимуллин. ФТТ **48**, 2017 (2006).
- [9] W. Keune, S.K. Date, I. Dezsi, U. Goner. J. Appl. Phys. **46**, 3914 (1975).
- [10] В.М. Фридкин. Фотосегнетоэлектрики. Наука, М. (1979). 264 с.