

УДК 535.36 : 535.21 : 537.226

ДОМЭНЫ В ФОТОВОЗБУЖДЕННОМ  $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe}$ 

В. В. Лемешко, В. В. Обуховский

Обнаружено, что в кристалле  $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe}$  под действием оптической накачки образуется мелкомасштабная структура  $180^\circ$  доменов иглообразной формы. Показано, что процесс зарождения доменов является нелокальным и охватывает область, которая значительно превышает сечение светового пучка. Предложена трактовка наблюдаемого эффекта.

В настоящее время известен довольно широкий круг фотосегнетоэлектрических эффектов [1]. Большинство из них связано с небольшими изменениями параметров кристалла (температуры фазовых переходов, ширины запрещенной зоны и т. д.) и наиболее сильно проявляются вблизи температуры Кюри  $T_c$ . В кристаллах ниобата лития указанные эффекты не наблюдались, что принято связывать с чрезвычайно большой величиной коэрцитивного поля  $E_c \geq 300$  кВ/см и высоким значением  $T_c \approx 1210^\circ\text{C}$  [2].

Мы обнаружили, что при комнатной температуре в  $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe}$  под влиянием фотовозбуждения возникает мелкомасштабная структура  $180^\circ$  доменов, хотя наводимое электрическое поле  $|\mathbf{E}(\mathbf{r})|$  остается при этом значительно меньшим  $E_c$ .

В эксперименте использовались пластины z-среза ниобата лития толщиной  $l_z = (1.2 \div 4.0)$  мм с содержанием железа 0.03 вес. %. Источником возбуждения служил He—Cd-лазер ( $\lambda = 0.44$  мкм,  $W_p = 20$  мВт), луч которого ( $d = 2$  мм) направлялся в кристалл под углом  $\theta_p = (0 \div 30)^\circ$  по отношению к оси z. Через  $t = (3 \div 7)$  мин после начала облучения появлялось интенсивное рассеяние в виде конуса с углом раствора  $\sim 2\theta_p$ . Эксперименты с клинообразными образцами показали, что этот конус всегда центрирован строго по оси z вне зависимости от наклона граней кристалла. Коэффициент рассеяния  $\mu = W_s/W_p$  не зависит от степени когерентности света и слабо изменяется при замене режима отражения на режим просветления [3] ( $W_s$ ,  $W_p$  — полная мощность рассеянного излучения и накачки соответственно).

Если после установления стационарного рассеяния наклонять кристалл под разными углами, то конус рассеяния безынерционно меняет свои размеры в соответствии с новыми значениями  $\theta_p$ . При помещении образца в проводящую среду (воду) коническое рассеяние немедленно исчезает.

Перечисленные выше особенности принципиально отличают наблюдаемый эффект от известных разновидностей фотоиндуцированного рассеяния света (параметрического рассеяния голографического типа [4, 5], четырехволнового кросс-рассеяния [6], обратного усиленного рассеяния [7]), которые имеют голографическую природу.

Интегральная интенсивность конического рассеяния практически не зависит от поляризации накачки  $e^p$ . Вне зависимости от  $e^p$  рассеянное излучение имеет поляризационную структуру, состоящую из четырех полудуг на поверхностях двух близко расположенных конусов (рис. 1, а, б). В пределах каждого из них свет имеет либо  $o$ -, либо  $e$ -поляризацию,

причем накачка проходит через те дужки, поляризация которых совпадает с ее собственной. Угол между образующими  $o$ - и  $e$ -конусов  $\Delta\theta = \theta_o - \theta_e = (0.040 \pm 0.006) \theta_p$ , причем во всех случаях  $o$ -конус является внешним.

Все полученные данные находят естественное объяснение, если предположить, что в  $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe}$  под действием света образуются хаотически расположенные иглообразные домены, ориентированные вдоль полярной оси  $z$  и имеющие малые поперечные размеры  $a$ . Действительно, при рассеянии на неоднородностях, длина которых  $h_z \gg a$ , должно выполняться одно условие

$$K_z^p = K_z^{so} = K_z^{se} \quad (1)$$

( $K^{p,s}$  — волновые векторы накачки и рассеяния) при произвольных направлениях проекций  $K^{so}$ ,  $K^{se}$  на плоскость  $xoy$ , т. е. реализуются кони-

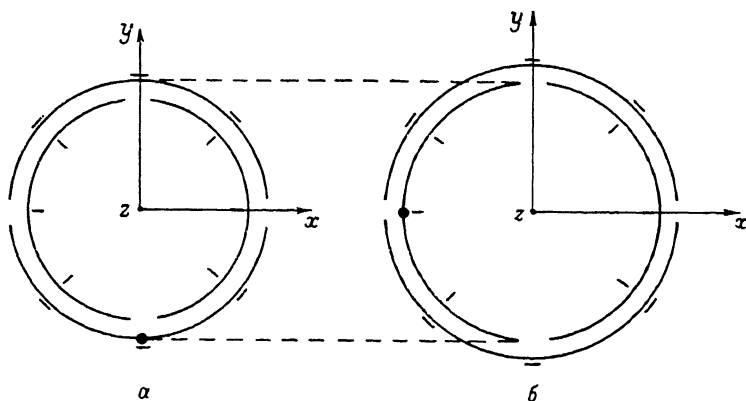


Рис. 1. Схема поляризационной структуры конического рассеяния света при накачке лучом обыкновенной (а) и необыкновенной (б) поляризации.

Жирная точка обозначает накачку, короткие черточки — направление векторов поляризации  $e^s$ . Толщина кристалла  $l_z = 1.2$  мм.

ческие поверхности синхронизма. Угол между ними определяется двулучепреломлением кристалла  $\Delta n_{oe}$  при малых  $\theta_{o,e}$  ( $\theta_{o,e}$  — углы  $o$ - и  $e$ -конусов относительно оси  $z$ ) составляет  $\Delta\theta_1 \approx m_1 \theta_1$ , где  $m_1 = \Delta n_{oe} / n_o$ ,  $\theta_1 = (\theta_o + \theta_e) / 2$ . Для ниобата лития  $\Delta n_{oe}$  ( $\lambda = 0.44$  мкм)  $\approx 0.1$ ,  $n_o \approx 2.38$  и  $m_1 = 0.042$ , что соответствует измерениям.

Азимутальная зависимость интенсивности рассеяния в основном определяется типами поляризации накачки и рассеяния  $\pi_{p,s}$  и соответствующими ортами  $e^{p,s}(\theta, \varphi)$ , а именно  $I_s(\pi_p, \pi_s) = \gamma l_z W_p (e^p e^s)^2$ . Для рассеяния вблизи от оси  $z$  нетрудно получить зависимости

$$I_s(0, 0) \sim I_s(e, 0) \sim \sin^2 \varphi, \quad I_s(e, e) I_s(0, e) \sim \cos^2 \varphi \quad (2)$$

( $\varphi$  — угол между  $ox$  и проекцией  $K^s$  на плоскость  $xoy$ ), которые хорошо соответствуют результатам наблюдений (рис. 1, а, б).

Разумеется,  $180^\circ$  домены в одноосных кристаллах оптически неразличимы. Однако они обладают разными значениями электрооптических коэффициентов  $\chi_{ijk}$ , и поэтому могут отклонять (рассеивать) световые лучи при наличии электрического поля  $E$ . Для оценки средней величины  $|E|$  измерялся суммарный заряд  $Q$ , наводимый накачкой на поверхностях  $\pm z$ . В стационарном состоянии  $Q \approx 1.7 \cdot 10^{-10}$  Кл, причем при  $W_p > 10$  мВт ( $\lambda = 0.44$  мкм) величина  $Q$  слабо зависит от интенсивности накачки. Поле, создаваемое этим зарядом в кристалле, достигает 60 кВ/см, что более чем достаточно для существенной электрооптической модуляции показателя преломления кристалла  $n_e$ .

Поверхностное распределение плотности заряда  $\sigma(x, y)$  определялось методом электрографического проявления [8]. При этом черный электро-

графический порошок, диспергированный в  $\text{CCl}_4$ , осаждается в тех местах, где  $\sigma > 0$ . Если по методике [8] обрабатывается необлученный кристалл, то имеется небольшой осадок только на грани  $+z$ . Поверхность  $-z$  остается чистой (знак оси  $z$  определялся по пьезоэффекту). В случае накачки с  $\mathbf{K}^p \parallel \mathbf{oz}$  на грани  $-z$  образуется положительный заряд, локализованный в облучаемой области (в нашем случае — круг диаметром  $d=2$  мм). На грани  $+z$  при этом возникает область отрицательного заряда, которая сначала занимает только освещенную область, а через  $t \geq (10 \div 20)$  мин расплывается в круг диаметром  $(12 \div 14)$  мм.

Наблюдаемый эффект разделения заряда имеет фотогальваническую (ФГ) природу и связан с существованием тока  $j_z = (\beta_{z,jk} e_j^p e_k^p) I_p$  [1, 2] ( $I_p$  — интенсивность накачки). Поскольку в кристаллах класса  $3m$ , к которым относится  $\text{LiNbO}_3$ , по соображениям симметрии продольные компоненты фотогальванического тензора  $\hat{\beta}$  связаны соотношением  $\beta_{z,xx} = \beta_{z,yy}$ , то в условиях наших экспериментов величина  $Q$  не должна зависеть от  $e^p$ . Кроме того, если фотопроводимость  $\rho_{ph} = bI_p$  гораздо больше темновой  $\rho_0$ , то возникающее вследствие ФГ эффекта поле  $E \approx \beta_{31}/b$  не зависит от интенсивности накачки  $I_p$  и по порядку величины [1, 2] соответствует измеренному. Характер распределения плотности поверхностного заряда  $\sigma(x, y)$  указывает на то, что основными переносчиками заряда служат электроны. При этом ФГ ток образует на грани  $+z$  избыток подвижных носителей, которые из-за высокой поверхностной проводимости могут мигрировать далеко от места их выхода на поверхность кристалла. Вследствие общей электронейтральности образца на грани  $-z$  остается избыток положительно заряженных доноров  $\text{Fe}^{3+}$ , которые передвигаться не могут и локализуются только в области освещения. В то же время образование на грани  $+z$  кольца положительного заряда одновременно с уменьшением  $\sigma$  на краях кристалла можно объяснить только миграцией положительно заряженных подвижных носителей. В роли последних могут выступать ионы  $\text{Li}^+$  или кислородные вакансии  $\text{O}_r^-$ ,  $\text{O}_v^{2-}$ .

Отметим, что при наблюдаемой конфигурации  $\sigma(x, y)$  электрическое поле  $\mathbf{E}(\mathbf{r})$  имеет большие поперечные компоненты  $E_{x,y} \sim E_z$ . Это приводит к вращению плоскости поляризации накачки из-за появления в уравнении эллипсоида волновых векторов перекрестного члена  $\Delta\eta_{xy} = \frac{1}{2} n_0^3 \chi_{xy,x} E_x$ . Наведенная гиротропия оказывается настолько большой, что при  $l_z \sim 1$  мм и  $\theta_p \sim (5 \div 10)^\circ$  характеристики конического рассеяния на выходе кристалла почти не зависят от исходной поляризации накачки  $e^p$ . Что же касается интенсивности рассеяния  $I_s$ , то она зависит от скачков показателя преломления на границах доменов и при малых  $\theta$  в основном определяется продольной компонентой поля

$$\Delta\eta_{xx}(\mathbf{r}) = \Delta\eta_{yy}(\mathbf{r}) = \text{sign } P_z^s n_0^3 \chi_{13} E_z(\mathbf{r})/2,$$

$\mathbf{P}^s(\mathbf{r})$  — спонтанная поляризация в точке  $\mathbf{r}$ .

Для изучения динамики зарождения доменов проводилось тестирование кристалла коллимированным пучком неактивного света ( $\lambda = 0.63$  мкм,  $W = 2$  мВт) при накачке, направленной вдоль  $z$ . Домены в основном появляются около поверхности  $+z$ , на которой можно выделить три области с существенно разными свойствами (рис. 2):  $A$  — область локализации отрицательного заряда ( $\sigma(A) < 0$ );  $B$  — область положительного заряда ( $\sigma(B) > 0$ );  $C$  — периферия кристалла, где коническое рассеяние отсутствует. Через  $t \approx (10 \div 15)$  с с момента включения накачки рассеяние появляется в области  $B$ , т. е. там, где накачка отсутствует. Далее при  $t \geq 3$  мин возникает коническое рассеяние в центре  $A$ , причем с усилением рассеяния в этой области (вплоть до стационара) рассеяние в  $B$  несколько уменьшается. В то же время в кольце шириной  $(0.5 \div 1)$  мм на границе между  $A$  и  $B$  рассеяние падает почти до нуля.

Полученные данные указывают на корреляцию между изменением зарядового состояния поверхности кристалла и зарождением доменов (рис. 2). Действительно, нейтрализация заряда в области  $C$  при освещении центра кристалла свидетельствует о радиальной миграции носителей положительного заряда в сторону отрицательно заряженной области  $A$  (размеры последней увеличиваются до определенных пределов с ростом экспозиции). При этом в области  $B$  возникает избыточный положительный заряд. Такая ситуация оказывается наиболее благоприятной для возникновения  $180^\circ$  доменов. Поскольку торцы этих доменов, выходящие на поверхность  $+z$ , обладают связанным зарядом  $\sigma_f(B) < 0$ , общая величина  $\sigma(B) = \sigma_0(B) + \sigma_f(B) > 0$  в области  $B$  уменьшается ( $\sigma_0$  — плотность свободных зарядов). Вместе с ней уменьшается и поверхностная плотность энергии  $U \sim \sigma^2$ .

Там, где результирующая плотность заряда  $\sigma < 0$ , домены появляются только при достаточно больших  $|\sigma|$  (и больших  $t$ ). Разумеется, при этом связанный отрицательный заряд  $\sigma_f$  на поверхности  $A$  возрастает, но зато уменьшается ФГ ток, так как среднее (по площади) значение  $\langle j_z \rangle = -\left(1 - \frac{2s_-}{s_- + s_+}\right) \beta_{31} l_p$  зависит от площади  $s_{\pm}$ , занятой доменами соответствующей ориентации. В итоге суммарная плотность заряда  $|\sigma(A)| = |\sigma_0(A) + \sigma_f(A)|$  также уменьшается. Однако общий энергетический выигрыш в данном случае меньше, чем в предыдущем (область  $B$ ) из-за того, что связанный заряд  $\sigma_f(A)$  имеет в области  $A$  тот же знак, что и  $\sigma_0(A) < 0$ . Поэтому домены в области фотовозбуждения появляются позже, чем в  $B$ . На границе между  $A$  и  $B$ , а также в  $C$ ,  $\sigma \approx 0$  и доменов нет.

Таким образом, образование антипараллельных доменов в областях  $A$  и  $B$  приводит к энергетическому выигрышу. В то же время в [9] показано, что в одноосных сегнетоэлектриках разветвленная доменная структура является энергетически более выгодной по сравнению со структурой с большими расстояниями между местами выхода доменных границ на поверхность кристалла. Это связано с большой величиной деполяризующего поля вблизи выхода доменов неразветвленной структуры на поверхность, что приводит к значительному отличию поляризации  $P$  в этих местах от номинальной  $P_0$ . В этом случае при большой величине поляризуемости, характерной для  $\text{LiNbO}_3$ , возникают состояния с  $P < P_0/\sqrt{3}$ , которые являются неустойчивыми [10]. Избежать большой величины деполяризующего поля можно только в разветвленной структуре, которая может состоять из сильно вытянутых антипараллельных клиньев [9], т. е. из иглообразных  $180^\circ$  доменов. Пользуясь результатами [9] и полагая, что плотность энергии доменных стенок  $\Delta \sim (P_z^s)^2 \delta$ , можно оценить поперечные  $a$  и продольные  $h_z$  размеры таких доменов

$$a \approx 0.3l_z^2 s \delta^{1/2}, \quad h_z \approx 0.1l_z \gg a, \quad (3)$$

$\delta$  — толщина доменной стенки, вектор спонтанной поляризации  $P^s$  параллелен оптической оси  $z$ . Исходя из кристаллической структуры  $\text{LiNbO}_3$  [2] и учитывая, что изменение знака  $P^s$  связано только с перескоками ионов  $\text{Li}^+$  между соседними положениями устойчивого равновесия [11],

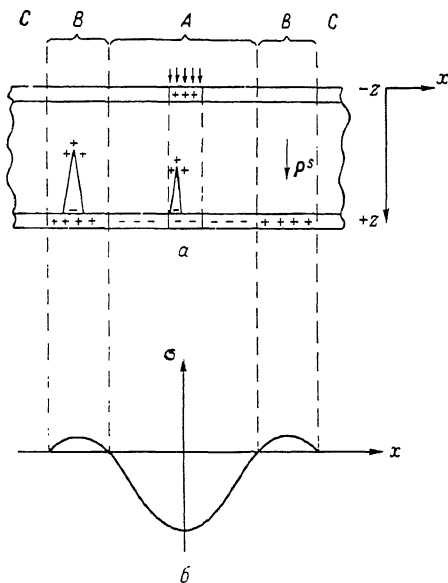


Рис. 2. Распределение зарядов на плоскости  $xoy$  (а) и на поверхности  $+z$  (б). Короткие стрелки указывают область накачки.

можно оценить  $\delta \sim 5 \text{ \AA}$ . Для образца толщиной  $l_z \simeq 1 \text{ мм}$  находим, согласно (3), что средний поперечник домена  $a \simeq 2.5 \text{ мкм}$  сравним с длиной световой волны  $\lambda$ , а длина домена  $h_z \simeq 100 \text{ мкм} \gg \lambda$ . В толстых кристаллах плотность доменов падает  $\sim 1/a^2 \sim l_z^{-1/3}$ . При этом интенсивность конического рассеяния также должна уменьшаться. Действительно, как показали эксперименты, в кристаллах с  $l_z \simeq 4 \text{ мм}$  коническое рассеяние очень мало, хотя при  $l_z = 1.2 \text{ мм}$  интегральная эффективность рассеяния  $\mu \simeq \simeq 60 \%$ .

Отметим, что при низкотемпературной переполаризации кристаллов ниобата лития всегда возникает структура иглообразных  $180^\circ$  доменов [12]. При этом поперечные и продольные размеры таких доменов составляют  $(2 \div 5)$  и  $(20 \div 60)$  мкм соответственно, что согласуется с нашими оценками. Заметим, что роль приповерхностных центров, на которых рождаются иглообразные домены [12], могут играть кислородные вакансии  $O_v^-$ ,  $O_v^{2-}$ , наличие которых облегчает перескоки ионов  $Li^+$  между положениями равновесия, разделенными кислородными плоскостями.

В заключение отметим, что возникающая доменная структура сохраняется при  $T = 20^\circ \text{ C}$  (накачка выключена) в течение 20 часов, но быстро пропадает (за  $t \sim 1 \text{ мин}$ ) при нагреве кристалла на  $(5 \div 10)^\circ$ , хотя поле  $E$  при столь малом росте температуры остается практически неизменным. Это исключает объяснение конического рассеяния при помощи гипотезы о существовании «врожденных»  $180^\circ$  доменов, которые в обычных условиях не видны, но проявляются как оптические неоднородности, если  $E \neq 0$ . Кроме того, попытки обнаружить рассеяние тестирующего светового пучка в экспериментах, когда к образцу прикладывалось постоянное внешнее поле  $E_z \simeq 30 \text{ кВ/см}$ , дали отрицательные результаты. Переполаризация кристалла под действием поля также не может иметь места, поскольку  $|E| \ll |E_c|$ . Наконец, фотоиндуцированные превращения примесных центров не могут играть решающую роль, поскольку домены возникают и в неосвещенной области  $B$ .

Таким образом, остается допустить, что наиболее вероятной причиной образования разветвленной структуры  $180^\circ$  доменов в  $LiNbO_3 : Fe$  является влияние подвижных носителей заряда на увеличение плотности поверхностной энергии  $U$ .

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Фридкин В. М. Фотосегнетоэлектрики. М.: Наука, 1979. 264 с.
- [2] Кузьминов Ю. С. Ниобат и танталат лития. М.: Наука, 1975. 223 с.
- [3] Канаев И. Ф., Малиновский В. К., Стурман Б. И. ЖЭТФ, 1978, т. 74, № 5, с. 1599—1603.
- [4] Odulov S., Belabaev K., Kiseleva I. Opt. Lett., 1985, vol. 10, N 1, p. 31—34.
- [5] Обуховский В. В. УФЖ, 1986, т. 31, № 1, с. 67—75.
- [6] Лелешко В. В., Обуховский В. В. Письма в ЖТФ, 1986, т. 12, № 16, с. 961—966.
- [7] Grousson R., Mallick S., Odulov S. Optics Commun., 1984, vol. 51, N 5, p. 342—346.
- [8] Задорожная Л. А., Лятовичская В. А., Беляев Л. М. Кристаллография, 1973, т. 18, № 3, с. 579—583.
- [9] Марченко В. И. ЖЭТФ, 1979, т. 77, № 12, с. 2419—2421.
- [10] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982. 620 с.
- [11] Аванесян Г. Т. ФТТ, 1987, т. 29, № 6, с. 1876—1879.
- [12] Евланова Н. Ф., Копчик В. А., Раишнович Л. Н. Кристаллография, 1978, т. 23, № 4, с. 856—859.

Киевский государственный  
университет им. Т. Г. Шевченко  
Киев

Поступило в Редакцию  
13 октября 1987 г.  
В окончательной редакции  
15 декабря 1987 г.