

06

## Электрооптический эффект в $\text{SrTiO}_3$ и $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ( $x = 0.014$ )

© П.А. Марковин<sup>1</sup>, М.Е. Гужва<sup>1-3</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: P.Markovin@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 16 июля 2015 г.)

Представлены результаты исследования квадратичного электрооптического эффекта в  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$  с  $x = 0.014$  (SCT) и в номинально чистом  $\text{SrTiO}_3$  (STO) при комнатной температуре и при приложении постоянного и переменного электрических полей. Показано, что квадратичные по поляризации электрооптические коэффициенты в кристаллах STO и SCT с точностью погрешности их определения ( $\pm 5\%$ ) совпадают. В номинально чистом STO при измерениях в постоянном электрическом поле наблюдается релаксация электрооптического эффекта с временем релаксации  $\tau \approx 30$  s, связанная с образованием объемного пространственного заряда. В SCT подобный эффект не наблюдался. Обсуждается возможный механизм образования пространственного заряда в STO и SCT.

### 1. Введение

В квантовых параэлектриках  $\text{SrTiO}_3$  и  $\text{KTaO}_3$  с примесями ( $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ,  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ ,  $\text{SrTi}^{(16}\text{O}_{1-x}^{18}\text{O}_x)_3$ ,  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  и др.) выше некоторой критической концентрации примеси  $x_c$  индуцируется полярная фаза с дальним и ближним порядком. Температурные рефрактометрические исследования таких систем позволяют извлекать из эксперимента величину индуцированной примесями поляризации  $\langle P^2 \rangle^{1/2}$ , если известны коэффициенты квадратичного по поляризации электрооптического (ЭО) эффекта [1–5]. До настоящего времени при вычислении  $\langle P^2 \rangle^{1/2}$  предполагалось, что небольшое количество примесей в квантовых параэлектриках, индуцирующих полярную фазу, не влияет на величину ЭО-коэффициентов [2–5] и можно использовать величины ЭО-коэффициентов для номинально чистых  $\text{SrTiO}_3$  и  $\text{KTaO}_3$ .

Целью настоящей работы является экспериментальная проверка этого предположения для системы  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$  на основе измерения и сравнения значений ЭО-коэффициентов в монокристаллах  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$  с  $x = 0.014$  (SCT) и  $\text{SrTiO}_3$  (STO). В работе [6] при измерении ЭО-эффекта в STO был отмечен эффект образования пространственного заряда с временем релаксации порядка 30 s. Поэтому задачей работы являлось также изучение этого явления при измерениях ЭО-эффекта в SCT и выявление возможных механизмов образования пространственного заряда в STO и SCT.

### 2. Эксперимент и его обсуждение

Для определения значений электрооптических коэффициентов в  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$  с  $x = 0.014$  (SCT) и в номинально чистом  $\text{SrTiO}_3$  (STO) были проведены исследования электрооптического эффекта при комнатной температуре на гомодинном интерферометре [7,8] на длине волны света гелий-неонового лазера  $0.6328 \mu\text{m}$  (энергия фотона 1.96 eV). Точность измерений относительных изменений оптического пути света составляла  $\approx 10^{-5}$ . Монокристаллические образцы STO и SCT были вырезаны вдоль кубических направлений  $[110]_a$ ,  $[1\bar{1}0]_b$  и  $[001]_c$ . Размеры образцов STO и SCT с  $x = 0.014$  составляли  $\approx 3.5 \times 3.5 \times 0.8$  mm, соответственно вдоль направлений  $[110]_a$ ,  $[001]_c$  и  $[1\bar{1}0]_b$ . В качестве электродов при приложении электрического поля использовалась серебряная паста „Контактол“.

Интерферометрический метод позволяет измерять относительные изменения оптического пути света в кристалле  $\delta\Psi(E)$ , которые связаны с изменениями показателя преломления  $\delta n(E)$

$$\delta\Psi_i(E) = \delta n_i(E) + (n_i - 1) \frac{\delta l_j(E)}{l_j}, \quad (1)$$

где  $l_j$  — толщина образца вдоль направления распространения света,  $\delta l_j$  — изменения толщины при внешнем воздействии (электрическое поле в данном случае),  $n_i$  — главные значения показателя преломления, индекс  $i$  относится к направлению поляризации света, а индекс  $j$  — к направлению распространения света в кристалле. При интерферометрических измерениях квадратичного по поляризации электрооптического эффекта в

парафазе при приложении поля вдоль оси  $k$   $\delta n_i(E_k)$  в (1) выражается через индуцированную поляризацию

$$\begin{aligned} \delta n_i(E_k) &= - \sum_{k=1}^3 \left( \frac{n_i^3}{2} \right) g_{ik}^* P_{ind}^2(E_k) \\ &= - \sum_{k=1}^3 \left( \frac{n_i^3}{2} \right) g_{ik}^* \varepsilon_0^2 (\varepsilon_k - 1)^2 E_k^2, \end{aligned} \quad (2)$$

где  $P_{ind}(E_k) = \varepsilon_0(\varepsilon_k - 1)E_k$  — индуцированная электрическим полем поляризация,  $\varepsilon_0$  — электрическая постоянная,  $\varepsilon_k$  — диэлектрическая проницаемость вдоль оси  $k$ . В выражении (2)  $g_{ik}^*$  выражаются через стандартные обозначения  $g_{11}$ ,  $g_{12}$ ,  $g_{44}$  для кубической симметрии STO и SCT в парафазе, комбинация которых, входящая в  $g_{ik}^*$ , зависит от направления прилагаемого электрического поля и поляризации света [1,6,9,10].

Второе слагаемое в (1) является вкладом электрострикционной деформации вдоль направления распространения света и связано с величиной индуцированной поляризации  $P_{ind}(E_k) = \varepsilon_0(\varepsilon_k - 1)E_k$  через электрострикционные коэффициенты  $Q_{jk}^*$

$$\frac{\delta l_j(E_k)}{l_j} = \sum_{k=1}^3 Q_{jk}^* P_{ind}^2(E_k) = \sum_{k=1}^3 Q_{jk}^* \varepsilon_0^2 (\varepsilon_k - 1)^2 E_k^2. \quad (3)$$

После подстановок (2) и (3) в (1) величина  $\delta\Psi_i(E_k)$  выражается через индуцированную поляризацию как

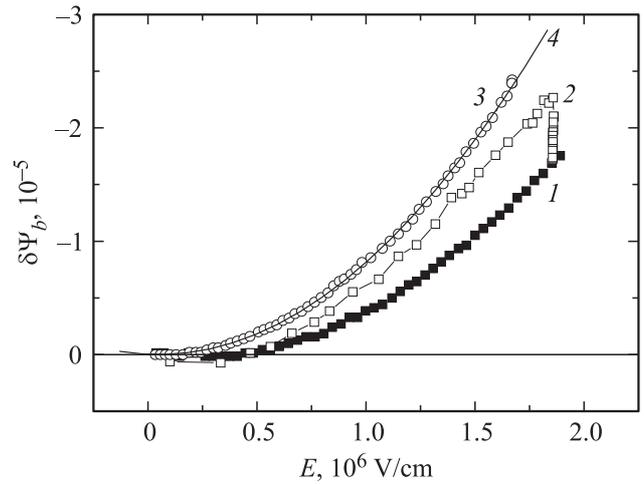
$$\begin{aligned} \delta\Psi_i(E_k) &= - \frac{n_i^3}{2} g_{ik}^* P_{ind}^2(E_k) + (n_i - 1) Q_{jk}^* P_{ind}^2(E_k) \\ &= - \left( \frac{n_i^3}{2} \right) \left[ g_{ik}^* + \frac{2}{n_i^3} (n_i - 1) Q_{jk}^* \right] \varepsilon_0^2 (\varepsilon_k - 1)^2 E_k^2 \\ &= - \left( \frac{n_i^3}{2} \right) g_{ik}^{**} \varepsilon_0^2 (\varepsilon_k - 1)^2 E_k^2. \end{aligned} \quad (4)$$

Тензоры  $Q_{jk}^*$  и  $g_{ik}^*$  имеют одинаковую симметрию и выражение в квадратных скобках в (4) можно рассматривать как эффективные ЭО-коэффициенты

$$g_{ik}^{**} = \left[ g_{ik}^* + \frac{2}{n_i^3} (n_i - 1) Q_{jk}^* \right]. \quad (5)$$

Выражения для эффективных ЭО-коэффициентов  $g_{ik}^{**}$ , через стандартные обозначения эффективных коэффициентов  $g_{11}^{**}$ ,  $g_{12}^{**}$ ,  $g_{44}^{**}$  для кубической парафазы будут иметь такой же вид, как и выражения  $g_{ik}^*$  через  $g_{11}$ ,  $g_{12}$ ,  $g_{44}$ . Эти же эффективные коэффициенты  $g_{ik}^{**}$  входят в выражения для получения  $\langle P^2 \rangle^{1/2}$  из интерферометрических измерений температурных изменений рефракции света [1].

Следует отметить, что очень часто в литературе приводятся значения именно эффективных ЭО-коэффициентов (формула (5)), получаемых на основе обработки



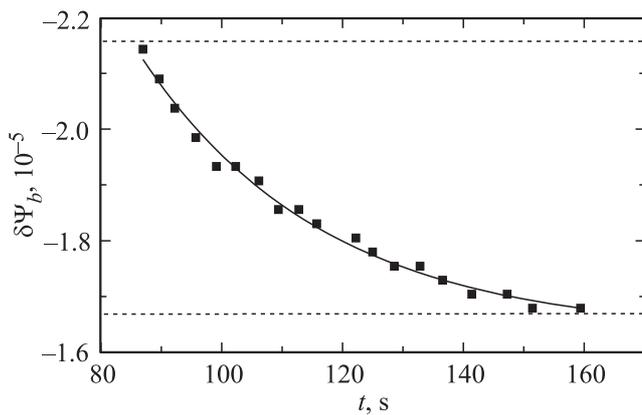
**Рис. 1.** Зависимости  $\delta\Psi_b(E)$  в SCT с  $x = 0.014$  и STO. 1 — STO, медленное увеличение электрического поля  $E$  ( $t \gg 30$  s); 2 — STO, быстрое увеличение электрического поля  $E$  ( $t \approx 30-60$  s); 3 — SCT, точки — эксперимент (совпадает для быстрого и медленного увеличения поля); 4 — аппроксимация  $\delta\Psi_b(E)$  для SCT функцией вида  $\delta\Psi_b(E) = CE^2$ .

данных интерферометрических измерений по формуле (4) и для этих коэффициентов используются обозначения, как для ЭО-коэффициентов, которые входят в формулу (2). Учитывая это, далее будем следовать общепринятым обозначениям  $g_{11}$ ,  $g_{12}$ ,  $g_{44}$ , понимая под ними эффективные ЭО-коэффициенты  $g_{11}^{**}$ ,  $g_{12}^{**}$ ,  $g_{44}^{**}$ .

В наших измерениях электрическое поле  $E$  и поляризация света в STO и SCT были направлены вдоль  $[110]_b$ . В этом случае, связь между  $\delta\Psi_i(E_k)$  и  $E_k$  по формуле (4) определяется комбинацией ЭО-коэффициентов  $g_{11}$ ,  $g_{12}$ ,  $g_{44}$  [1,6,9,10] как

$$\delta\Psi_b(E) = - \frac{n^3}{4} (g_{11} + g_{12} + g_{44}) (\varepsilon_b - 1)^2 \varepsilon_0^2 E_b^2. \quad (6)$$

На рис. 1 приведены зависимости изменения рефракции света (относительные изменения оптического пути света в кристалле)  $\delta\Psi_b(E)$  от величины приложенного постоянного электрического поля в STO и SCT при различной скорости изменения поля. Зависимость  $\delta\Psi_b(E)$  является квадратичной (кривая 4 на рис. 1). В STO зависимость  $\delta\Psi_b(E)$  оказалась различной для разной скорости изменения постоянного электрического поля. После быстрого изменения электрического поля за время  $t \approx 30-60$  s (кривая 2 на рис. 1) наблюдалось уменьшение величины  $\delta\Psi_b$  при неизменном электрическом поле с течением времени до значения  $\delta\Psi_b$  полученного в результате медленного изменения электрического поля за время  $t \gg 30$  s (кривая 1 на рис. 1). Это указывает на релаксационное поведение ЭО-эффекта в STO. На рис. 2 приведены результаты измерения изменений  $\delta\Psi_b(t)$  для STO в электрическом поле  $E = 17$  kV/cm от времени. Релаксация  $\delta\Psi_b$  носила экспоненциальный характер.



**Рис. 2.** Зависимость  $\delta\Psi_b(t)$  для STO в электрическом поле  $E = 17 \text{ kV/cm}$  от времени. Точки — экспериментальные данные; сплошная линия — аппроксимация функцией (7).

Аппроксимация временной зависимости  $\delta\Psi_b(t)$  выражением

$$\delta\Psi_b(t) = \delta\Psi_1 + \delta\Psi_2 \left( e^{-\frac{t-t_0}{\tau}} \right) \quad (7)$$

дает значение времени релаксации  $\tau \approx 30 \text{ s}$ . Такое поведение  $\delta\Psi_b$  связано с образованием в кристалле объемного пространственного заряда [6,11]. Этот эффект достаточно хорошо изучен и обусловлен тем, что в результате действия света происходит фотоионизация имеющихся в STO естественных примесных центров, в частности ионов хрома [12,13]. Наличие внешнего электрического поля приводит к пространственному разделению фотовозбужденных носителей и образованию при их последующей локализации пространственного заряда, экранирующего внешнее электрическое поле. Время релаксации объемного заряда  $\tau$ , полученное в настоящей работе, находится в соответствии с данными работы [6]. В [13] различными методами (фототок, EPR, фотолюминесценция) были исследованы фотоиндуцированные явления в  $\text{SrTiO}_3$  и  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$  ( $x = 0.007$ ). Было показано, что в  $\text{SrTiO}_3$  имеется естественная примесь ионов  $\text{Cr}^{3+}$  с концентрацией порядка  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Использовались образцы той же серии, что и в данной работе. В [13] была разработана схема фотоиндуцированных переходов, в которой важную роль играют 2 процесса. 1) Фотоионизация ионов  $\text{Cr}^{3+}$  под действием энергии фотона более  $1.86 \text{ eV}$  (перенос электрона в зону проводимости с образованием  $\text{Cr}^{4+}$ ). 2) Образование центров  $\text{Cr}^{3+}$  из  $\text{Cr}^{4+}$  за счет переноса электрона из валентной зоны под действием света с энергией фотона более  $1.5 \text{ eV}$ . В нашем случае энергия фотона гелий-неонового лазера  $1.96 \text{ eV}$ , поэтому в STO под действием облучения гелий-неонового лазера будут действовать оба процесса фотофобуждения, дающих вклад в образование пространственного заряда.

В кристалле SCT с  $x = 0.014$  релаксационное поведение ЭО-эффекта не наблюдалось, во всяком случае, в исследованном временном интервале. Скорость изменения

электрического поля не влияла на зависимость  $\delta\Psi_b(E)$ . Изменения  $\delta\Psi_b(t)$  в поле  $E = 17 \text{ kV/cm}$  происходили во временной шкале рис. 2 практически мгновенно. В [13] показано, что в отличие от STO, в SCT с  $x = 0.007$  в равновесном состоянии без подсветки ионы  $\text{Cr}^{3+}$  практически отсутствуют. Ионы  $\text{Cr}^{3+}$  появляются только после облучения светом с энергией фотона более  $1.5 \text{ eV}$  в результате процессов перезарядки  $\text{Cr}^{4+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$  (механизм 2). Образцы SCT с  $x = 0.007$  и с  $x = 0.014$  выращивались одинаковым способом из одинаковых компонентов, поэтому резонно предположить, что в SCT с  $x = 0.014$  картина аналогична. Это означает, что возможностей образования пространственного заряда при облучении светом  $1.96 \text{ eV}$  в SCT существенно меньше, чем в STO (по крайней мере, в рамках модели [13]). Отсутствует процесс фотоионизации ионов  $\text{Cr}^{3+}$  под действием энергии фотона более  $1.86 \text{ eV}$ . Это объясняет отсутствие наблюдаемой временной релаксации электрооптического эффекта в SCT.

Чтобы исключить влияние пространственного заряда при определении ЭО-коэффициентов в STO были проведены измерения в переменном электрическом поле с частотой  $f = 1 \text{ kHz}$  ( $f \gg \tau^{-1}$ ). Диэлектрическая проницаемость для расчетов по формуле (6) измерялась цифровым мостом E7-8 — на частоте  $1 \text{ kHz}$ . Было использовано значение показателя преломления для номинально чистого титаната стронция  $n \approx 2.39$ . Результаты измерений в переменном электрическом поле показали, что величина комбинации ЭО-коэффициентов  $g_{11}$ ,  $g_{12}$ ,  $g_{44}$ , получаемых по формуле (6) в кристаллах STO с точностью до погрешности ее экспериментального определения ( $\pm 5\%$ ), совпадает с величиной соответствующей комбинации коэффициентов STO, измеренных также интерферометрическим методом в работе [6] ( $g_{11} = 0.15 \text{ m}^4/\text{C}^2$ ,  $g_{12} = 0.04 \text{ m}^4/\text{C}^2$ ,  $g_{44} = 0.08 \text{ m}^4/\text{C}^2$ ) и с величиной этой же комбинации ЭО-коэффициентов в SCT. В обоих случаях (в нашей работе и в работе [6]) измерялись эффективные ЭО-коэффициенты. Полученное совпадение величин комбинаций ЭО-коэффициентов STO и SCT подтверждает ранее высказываемые предположения [3,5], что небольшое количество примеси кальция в  $\text{SrTiO}_3$  не влияет на величину ЭО-коэффициентов и для  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$  можно использовать величины ЭО-коэффициентов номинально чистого  $\text{SrTiO}_3$ .

### 3. Заключение

Представлены результаты исследования квадратичного электрооптического эффекта при комнатной температуре в  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$  с  $x = 0.014$  (SCT) и в номинально чистом  $\text{SrTiO}_3$  (STO) при приложении постоянного и переменного электрических полей. Показано, что квадратичные по поляризации электрооптические коэффициенты в кристаллах STO и SCT с точностью погрешности их определения ( $\pm 5\%$ ) совпадают. В номинально чистом STO при измерениях в постоянном электрическом поле

наблюдалась релаксация электрооптического эффекта с временем релаксации  $\tau \approx 30$  с, связанная с образованием объемного пространственного заряда. В SCT подобный эффект не наблюдался. В рамках модели энергетических уровней естественных примесных центров (примесь хрома), развитой в [13], рассмотрена схема формирования пространственного заряда в SCT и STO. Сделан вывод, что в STO при облучении светом гелий-неонового лазера в образование пространственного заряда могут давать вклад два механизма: 1) фотоионизация ионов  $Cr^{3+}$  под действием энергии фотона более 1.86 eV (перенос электрона в зону проводимости с образованием  $Cr^{4+}$ ); 2) образование центров  $Cr^{3+}$  из  $Cr^{4+}$  за счет переноса электрона из валентной зоны под действием света с энергией фотона более 1.5 eV. В SCT ионы  $Cr^{3+}$  практически отсутствуют [13]. Возможности образования пространственного заряда существенно меньше, поскольку участвовать в его образовании может только второй механизм. Это объясняет отсутствие наблюдаемой временной релаксации электрооптического эффекта в SCT.

Авторы благодарят В. Клееманна и Дж.Г. Беднорца за предоставление высококачественных монокристаллов  $SrTiO_3$  и  $Sr_{1-x}Ca_xTiO_3$  с  $x = 0.014$ .

## Список литературы

- [1] П.А. Марковин, В.А. Трепаков, А.К. Таганцев, А. Дейнека, Д.А. Андреев. ФТТ **58**, 131 (2015).
- [2] P.A. Markovin, W. Kleemann, R. Lindner, V.V. Lemanov, O.Yu. Korshunov, P.P. Syrnikov. J. Phys.: Condens. Matter. **8**, 2377 (1996).
- [3] М.Е. Гужва, В. Клееманн, В.В. Леманов, П.А. Марковин. ФТТ **39**, 704 (1997).
- [4] W. Kleemann, F.J. Schäfer, D. Rytz. Phys. Rev. Lett. **54**, 2038 (1985).
- [5] W. Kleemann, A. Albertini, M. Kuss, R. Lindner. Ferroelectrics **203**, 57 (1997).
- [6] Y. Fujii, T. Sakudo. J. Appl. Phys. **41**, 4118 (1970).
- [7] П.А. Марковин, Р.В. Писарев. ЖЭТФ **77**, 2461 (1979).
- [8] R.V. Pisarev, V.B. Krichevtzov, P.A. Markovin, O.Yu. Korshunov, J.F. Scott. Phys. Rev. B **28**, 2677 (1983).
- [9] А.С. Сонин, А.С. Василевская. Электрооптические кристаллы. Атомиздат, М. (1971). 328 с.
- [10] Т. Нарасимхамурти. Фотоупругие и электрооптические свойства кристаллов. Мир, М. (1984). 624 с.
- [11] В.М. Фридкин. Сегнетоэлектрики-полупроводники. Наука, М. (1976). 408 с.
- [12] С.А. Басун, В.Э. Бурсиан, В.С. Вихнин, А.А. Каплянский, П.А. Марковин, Л.С. Сочава, У. Бианки, В. Клееманн. Изв. АН. Сер. физ. **60**, 20 (1996).
- [13] S.A. Basun, U. Bianchi, V.E. Bursian, A.A. Kaplyanskii, W. Kleemann, P.A. Markovin, L.S. Sochava, V.S. Vikhnin. Ferroelectrics **183**, 255 (1996).