

УДК 534.2

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСНЫХ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА НА ФОРМИРОВАНИЕ ФОТОИНДУЦИРОВАННЫХ РЕШЕТОК И ДОМЕННЫХ СТРУКТУР В НИОБАТЕ ЛИТИЯ

© 2013 г. А. В. Голенищев-Кутузов, В. А. Голенищев-Кутузов,
Р. И. Калимуллин, А. А. Потапов

Казанский государственный энергетический университет
E-mail: kalru@newmail.ru

Рассмотрены процессы и механизмы формирования решеток и периодических доменных структур под действием лазерных пучков в легированных ионами железа монокристаллах ниобата лития. Показана роль ян-теллеровских ионов Fe^{2+} в формировании фотоиндуцированных периодических структур.

DOI: 10.7868/S0367676513030113

Ниобат лития, обладающий превосходными акустооптическими, пьезоэлектрическими и фоторефрактивными свойствами, уже около полувека служит одним из важнейших материалов для устройств опто- и акустоэлектроники. В последние годы все большее применение находят фотонные кристаллы на основе ниобата лития, содержащего периодические доменные структуры (ПДС) и фотоиндуцированные решетки (ФИР) с размерами до нанометров [1]. Большинство методов их формирования основано на использовании структурированных электрических полей, превосходящих по напряженности коэрцитивное поле (E_c). Наиболее современным является способ с использованием пространственно структурированных лазерных пучков, создающих за счет фоторефрактивного эффекта периодическую поляризацию, при этом главная трудность состоит в создании фотоиндуцированных полей E_{ph} , превосходящих E_c . Решить эту задачу можно двумя путями: понижением E_c или повышением E_{ph} . Известно [2], что значение E_c определяется композицией материала, и наименьшее значение E_c наблюдается в стехиометрических образцах. Их структура (рис. 1а) образована кислородными октаэдрами с симметрией C_3 в сегнетоэлектрической фазе, внутри которых вдоль оси \bar{c} последовательно расположены ионы Li, Nb и структурные вакансии. Однако подобные кристаллы сложны в изготовлении, и на практике используются конгруэнтные материалы с дефицитом ионов Li вплоть до нескольких процентов (рис. 1б). Для улучшения ряда физических свойств конгруэнтных ниобатов лития (КЛН) применяют легирование образцов ионами Mg, Zn, Se, Zr с концентрациями также в несколько процентов, что позволяет компенсировать заряды, возникшие за счет

дефицита лития (это модифицирующие допанты). В более совершенных кристаллах для повышения оптических или акустических качеств используют допанты в виде ионов Fe, Cr, Er, Mn со значительно меньшими концентрациями (до 0.1 мол. %). Главную роль в этом процессе игра-

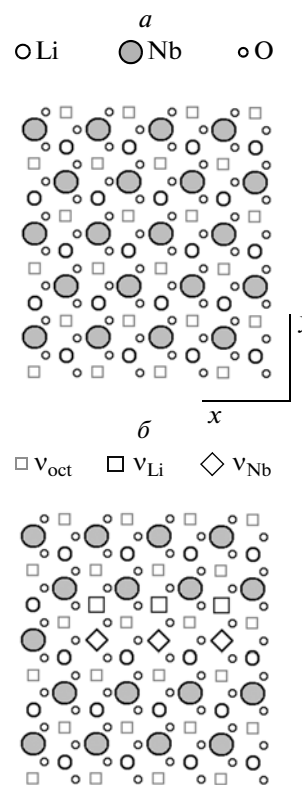


Рис. 1. Структура ниобата лития: *a* – стехиометрического состава; *б* – конгруэнтного состава.

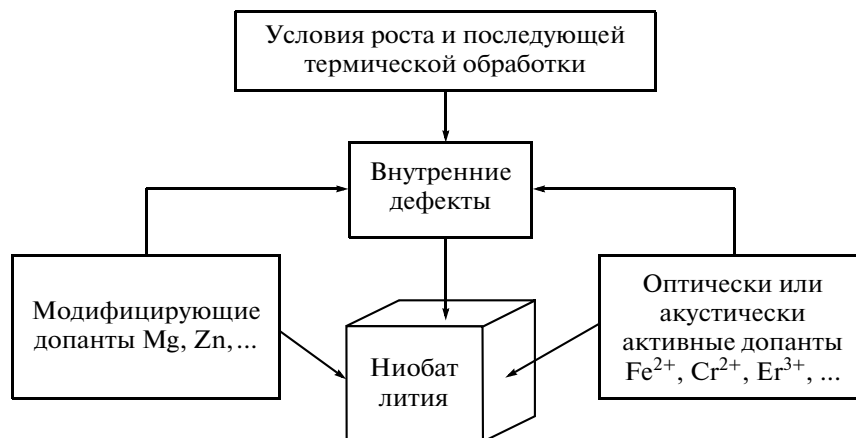


Рис. 2. Основная схема внутренних и внешних дефектов в ниобате лития.

ют ян-теллеровские (ЯТ) ионы Fe^{2+} , Cr^{2+} , Mn^{3+} , Er^{3+} , которые сильно связаны с кристаллическим окружением, поэтому влияние ЯТ-ионов в десятки раз превышает взаимодействие с внутренними дефектами модифицирующих примесей типа Mg, Zn. Последнее обстоятельство позволяет в конгруэнтных образцах резко повышать необходимые характеристики кристаллов (рис. 2) даже при малых концентрациях ЯТ-ионов. Так, легирование ЯТ-ионами с концентрациями до 10^{-1} мол. % позволяет уменьшить E_c на 25–30% по сравнению с нелегированными образцами (таблица). Однако до настоящего времени пока нет единой теоретической модели понижения E_c . Ранее были предложены такие механизмы, как объемный фотовольтаический эффект, пиннинг доменных границ, фотоионизация различных ионов и групп (O^{2-} , OH , V_{Li}) [3], которые, на наш взгляд, не позволяют пока установить реальный механизм уменьшения E_c . Мы сосредоточили свое внимание на процессах фотоиндуцированного формирования ПДС и решеток в

кристаллах ниобата лития, легированных ионами железа.

На основе проведенных экспериментов на образцах ниобата лития, легированных ионами железа с концентрациями до 0.1 мол. %, с разработанной методикой отжига, позволяющей изменять соотношение ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} , были исследованы одновременно происходящие процессы понижения E_c и формирования ПДС под действием лазерного облучения при комнатной температуре.

Основное внимание было обращено на роль ионов Fe^{2+} . Обычно предполагается [4], что эти донорные ионы обладают глубокими уровнями и фотовозбужденные электроны перемещаются под действием образовавшегося зарядового поля E_{ph} (рис. 1). Ранее в процессах перезарядки ионов $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$ рассматривали диффузию легкоподвижных ионов (Li^+ , H^+ , OH^-) [5]. При концентрации ионов Fe^{2+} выше 10^{-4} мол. %, как показали наши эксперименты, учитывать только влияние пространственного перераспределения ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} недостаточно. Понижение E_c и одновременное повышение поля E_{ph} можно объяснить особен-

Размеры образцов, концентрации ионов железа, соотношения концентраций ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} , коэрцитивные поля без оптического облучения ($I = 0$) и при облучении ($I = I_{\text{max}}$), изменение коэрцитивных полей и показателей преломления при облучении

№	$x \times y \times z$, мм	C , мол. %	$C_{\text{Fe}^{2+}}/C_{\text{Fe}^{3+}}$	$E_c (I = 0)$	$E_c (I = I_{\text{max}})$	ΔE_c	$\delta n, 10^{-4}$
				кВ · мм ⁻¹			
1	5.1 × 4.2 × 0.5	0.01	0.3	21.2	18.4	2.8	3.2
2	4.9 × 4.5 × 0.5	0.03	0.3	20.5	17.8	2.7	3.2
3	4.5 × 4.3 × 0.5	0.05	0.3	19.8	17.0	2.8	3.2
4	4.1 × 4.2 × 0.5	0.08	0.3	19.1	16.1	3.0	3.3
5	3.9 × 4.4 × 0.5	0.05	0.01	21.1	19.1	2.0	2.8
6	4.5 × 4.3 × 0.5	0.08	0.03	21.1	18.9	2.2	2.9

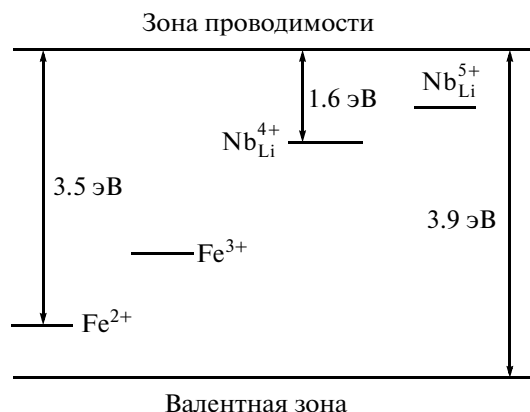


Рис. 3. Схема энергетических уровней примесных и структурных центров в ниобате лития [1].

ностями взаимодействия ионов Fe^{2+} с решеткой кристалла, обладающих сильным эффектом ЯТ.

Ионы железа при малых концентрациях (менее 1 мол. %) занимают позиции ионов Li (рис. 3). Вырожденные электронные состояния частично расщепляются внутрикристаллическим полем на синглет и вышележащий дублет. Окончательное снятие вырождения электронных состояний вследствие эффекта ЯТ приводит к значительному искажению октаэдров вокруг ионов Fe^{2+} и возникновению больших электрических квадрупольных моментов, характеризующихся градиентами тензора электрического поля ($E_{zz} = -10^{11}$ Кл \cdot м $^{-3}$), направленными противоположно полю спонтанной поляризации. Суммарное поле E_{zz} всех ионов Fe^{2+} в условиях лабильной поляризуемости кристалла и создает частичную компенсацию коэрцитивного поля E_c .

Описанный выше механизм снижения E_c может быть, по-видимому, применен и к обнару-

женному понижению коэрцитивного поля на 30% при очень малом легировании ($\sim 4 \cdot 10^{-4}$ мол. %) чистого ниобата лития ионами Er^{3+} [6]. Поскольку электронные орбитали ЯТ-иона Er^{3+} только частично расщепляются внутрикристаллическим полем, полное снятие их вырождения, как и для ионов Fe^{2+} , приводит как к искажению кислородных октаэдров, так и к возникновению градиентов полей, локально экранирующих поле решетки.

Локальное облучение поверхности легированных железом образцов ниобата лития при оптимальном соотношении ионов $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} \sim 25\text{--}35\%$ создает их пространственное дрейфовое перераспределение, что является причиной возникновения фотоиндуцированного поля E_{ph} , направленного против поля E_c . При выполнении условия $E_{zz} + E_{ph} \geq E_c$ возникает локальная переполаризация в области облучения.

Таким образом, рассмотренные механизмы фотоиндуцированного возникновения доменов и доменных структур позволяют применять их и для других оксидных сегнетоэлектриков, легированных ЯТ-ионами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Голенищев-Кутузов А.В., Голенищев-Кутузов В.А., Калимуллин Р.И. Фотонные и фононные кристаллы: формирование и применение в опто- и акустоэлектронике. М.: Физматлит, 2010. 160 с.
2. Steigerwald H. et al. // Phys. Rev. B. 2010. V. 82. 214105.
3. Hao Zeng, Kong Y., Lin H. // J. Appl. Phys. 2010. V. 107. 063514.
4. Amodei J.J., Stabler D.I. // Appl. Phys. Lett. 1971. V. 18. P. 540.
5. Miguel-Sanz E.M., Carrascosa M., Arizmendi L. // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. 165101.
6. Sandman C., Dierolf V. // Phys. Status Solidi. 2005. № 2. P. 136.