

УДК 537.635:621

©1995

ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА В  $\text{LiNbO}_3$ *И.Ш.Ахмадуллин, В.А.Голенищев-Кутузов, С.А.Мигачев,  
С.П.Миронов*

Казанский физико-технический институт РАН  
Поступила в Редакцию 28 июня 1994 г.

Исследованы термо- и фотоиндуцированные процессы в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ . Приведены результаты математической обработки спектров оптического поглощения в диапазоне 1.2–4.1 eV, наводимых термическим отжигом и оптическим излучением. Определены компоненты, обусловленные наличием в образцах ионов двух- и трехвалентного железа. Обнаружено существование двух постоянных диффузии при отжиге. Определены их значения при температуре 450° С.

Многолетние исследования широко применяемых в устройствах нелинейной оптики кристаллов ниобата лития (НЛ) привели в созданию ряда моделей, объясняющих наблюдаемые в НЛ фото- и термоиндуцированные эффекты [1–3]. Полагают, что большую часть этих эффектов вызывают различные центры окраски, т.е. дефекты. Кроме структурных дефектов важную роль в них играют примесные дефекты, в частности ионы с переменной валентностью, например ионы железа. Эти ионы могут либо присутствовать в кристаллах в качестве загрязняющей примеси, либо вводиться специально с целью изменения оптических свойств кристаллов. Создаваемые модели объясняли данные некоторых отдельных экспериментов, но противоречили данным других исследований. Во многом это вызывается существующей до сих пор неоднозначностью расшифровки оптических спектров ниобата лития. Сложность расшифровки обусловлена тем, что в наиболее важном диапазоне энергий (1–4.2 eV) в оптических спектрах поглощения НЛ присутствует ряд (до восьми) широких, а потому перекрывающихся, полос поглощения. При тех же воздействиях (оптическое, рентгеновское или  $\gamma$ -облучение, электронная бомбардировка, отжиг в различных средах и при различных температурах), которые оказывались на образцы в различных исследованиях, наблюдались чаще всего непропорциональные изменения этих полос, что обусловлено их различной природой. При этом одни изменения маскировались другими. Наличие различного рода примесей, в частности ионов железа, еще более усложняло картину. Так, авторы статьи [4] полагали, что поглощение около 450 nm ( $\cong 2.78$  eV) вызывается ионами двухвалентного железа, так как оно хорошо коррелировало с изменением концентрации железа при восстановительном отжиге. Аналогичного мнения придерживались и авторы [5], полагая, что полоса с центром 2.5 eV является полосой переноса заряда ионов  $\text{Fe}^{2+}$ . Кроме того, они выделяли

полосы 3.2 и 2.6 eV, приписывая их  $F^+$ - и  $F$ -центрам соответственно. Предприняв попытку математически обработать экспериментальные результаты по отжигу и облучению чистых и легированных, в том числе ионами железа, образцов НЛ, они выделили несколько компонент спектра поглощения в видимой и ближней УФ областях [6]. Никак не интерпретируя полосу 2.52 eV, хотя отмечая, что она появляется в железосодержащих образцах при восстановительном отжиге, они полагали, что некоторые из полос поглощения (3.89, 3.13 и 2.33 eV) связаны либо с кислородными вакансиями, т.е.  $F$ - и  $F^+$ -центрами, либо с одиночными или спаренными ионами  $Nb^{4+}$ . Полосу 1.6 eV они, как и авторы других работ, приписывают малым поляронам. Есть ли в видимой и ближней УФ областях спектра поглощения НЛ полосы, принадлежащие ионам железа, остается неясным. Однако в своей более поздней работе [7] они «помещают» центр полосы двухвалентного железа на 2.95 eV, оставляя полосы 3.2 и 2.5 eV  $F^+$ -центрам. Попытка разложения спектра поглощения НЛ, в том числе легированного ионами Fe, предприняты и в работе [8], однако ни одна из пяти полос, на которые авторы разделили спектр в диапазоне 350–1000 nm, не относится к ионам железа.

Итогом неоднозначности в интерпретации оптических спектров НЛ является множественность моделей, построенных на основе этих исследований.

Для однозначной интерпретации необходимо, во-первых, воздействовать на образцы таким образом, чтобы вызывать максимальные изменения у минимального числа полос, т.е. целенаправленно изменять состояние одних центров окраски, по возможности не влияя на другие, и во-вторых, контролировать эти изменения методами, однозначность интерпретации которых не вызывает сомнений.

## 1. Методика исследований

В отличие от предыдущих наших работ [9,10], где для исследований использовались относительно толстые образцы (1 mm и больше), толщина исследуемых нами образцов на этот раз была 0.5 mm и менее. Переход к более тонким образцам был вызван отсутствием достоверных данных о ближней УФ части спектра НЛ. Использование тонких образцов дало возможность исследовать спектры поглощения до 300 nm ( $\cong 4.13$  eV). Поскольку сами по себе спектры оптического поглощения малоинформативны, то, как и ранее, мы исследовали спектры наведенного поглощения (СНП), получаемые путем вычитания из спектра образца, подвергнутого облучению или термическому отжигу, исходного спектра того же образца. Оптические спектры регистрировались на спектрофотометре СФ-46, переоборудованном для работ от комнатной температуры до 77 К. При этом неполяризованное излучение источника распространялось вдоль оптической оси кристаллов НЛ. Отжиг проводился в вакууме или воздухе при  $T = 450^\circ$  С, так как, согласно работе [10], при этом происходит изменение валентности ионов железа ( $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$  при отжиге в воздухе,  $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$  при вакуумном отжиге), но не образуются биполяроны, приводящие к появлению дополнительной полосы поглощения около 2.3 eV и тем самым усложняющие спектр. Отжиг осуществлялся в несколько этапов, причем после каждого этапа снимались как оптические спектры, так

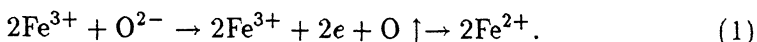
и спектры ЭПР на спектрометре РЭ-1306. Облучение осуществлялось  $N_2$ -лазером ( $\lambda = 337 \text{ nm}$ ) и He-Ne-лазером ( $\lambda = 632 \text{ nm}$ ).

Концентрация железа, определенная по спектрам ЭПР, составляла от  $10^{-4}$  at.% (номинально чистые образцы) до  $3 \cdot 10^{-3}$  at.% (легированные образцы).

СНП, полученные в результате отжига и облучений, были обработаны на ПЭВМ, что позволило по имеющимся экспериментальным точкам определить параметры компонент спектров. При этом предполагалось, что отжиг и облучение изменяют состояние одних и тех же центров, т.е. мы рассматривали СНП как сумму одних и тех же полос поглощения, имеющих разные интенсивности.

## 2. Результаты

Восстановительный отжиг приводил к уменьшению интенсивности линий ЭПР ионов  $Fe^{3+}$ , что свидетельствовало об уменьшении их концентрации в результате реакции



Одновременно в СНП наблюдалось просветление полосы № 1 и увеличение поглощения в полосах № 2-4 (рис. 1). Воздействие окислительного отжига на оптические и ЭПР спектры было противоположным.

Надо заметить, что исходное состояние образца (as grown) не достигалось. Это обусловлено сдвигом края собственного поглощения в область более длинных волн, что меняет видимое положение полосы № 1 и несколько ухудшает точность определения ее центра. Однако после длительного отжига в любых условиях при  $T = 450^\circ \text{ C}$  изменения оптического спектра образца становились полностью обратимыми. Другими словами становилось возможным получить, а затем воспроизвести любое состояние образца: от полностью окисленного до полностью восстановленного.

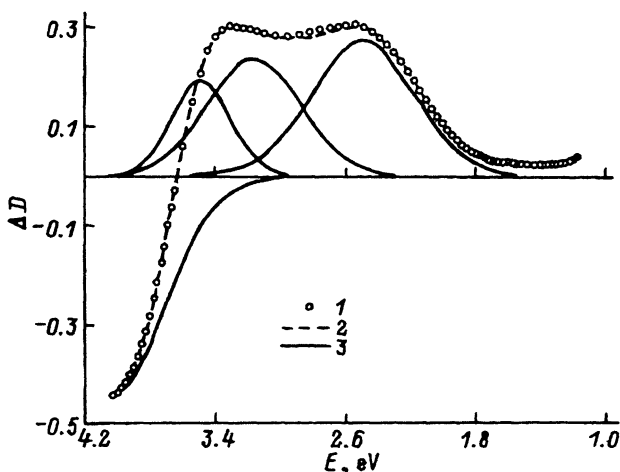


Рис. 1. Спектр оптического поглощения кристалла  $LiNbO_3:Fe$ , наведенный отжигом в вакууме при  $450^\circ \text{ C}$  и его компоненты.

По оси ординат — изменение оптической плотности, 1 — эксперимент, 2 — сумма полос, 3 — полосы поглощения.

Параметры компонент спектров оптического поглощения ниобата лития (eV)

№ полосы	Центр полосы	Ширина полосы (290 К)	Ширина полосы (80 К)
1	$4.05 \pm 0.03$	$0.93 \pm 0.04$	$0.63 \pm 0.03$
2	$3.48 \pm 0.02$	$0.51 \pm 0.02$	$0.47 \pm 0.03$
3	$3.15 \pm 0.02$	$0.81 \pm 0.02$	?
4	$2.49 \pm 0.02$	$0.89 \pm 0.02$	?
5	$1.64 \pm 0.04$	?	$1.09 \pm 0.04$

Полученные экспериментальные результаты представлены значительным количеством (более 30) фото- и термоиндуцированных СПП, наведенных отжигами в различных средах с различными экспозициями и облучением светом разных длин волн. Их обработка позволила определить параметры компонент оптических спектров поглощения, которые приведены в таблице. Отсутствующие параметры не удалось пока определить с достаточной точностью ввиду их малой интенсивности в СПП.

Сравнение изменений концентрации ионов  $Fe^{3+}$  и интенсивностей полос поглощения № 1–4 после каждого этапа отжига показало, что эти изменения подчиняются одним и тем же зависимостям. Увеличение концентрации ионов  $Fe^{3+}$  и рост поглощения в полосе № 1 при окислительном отжиге, а также возрастание поглощения в полосах № 2–4 при восстановительном отжиге можно описать суммой двух экспонент

$$A(t) = A_1 \left(1 - \exp(-t/\tau_1)\right) + A_2 \left(1 - \exp(-t/\tau_2)\right), \quad (2)$$

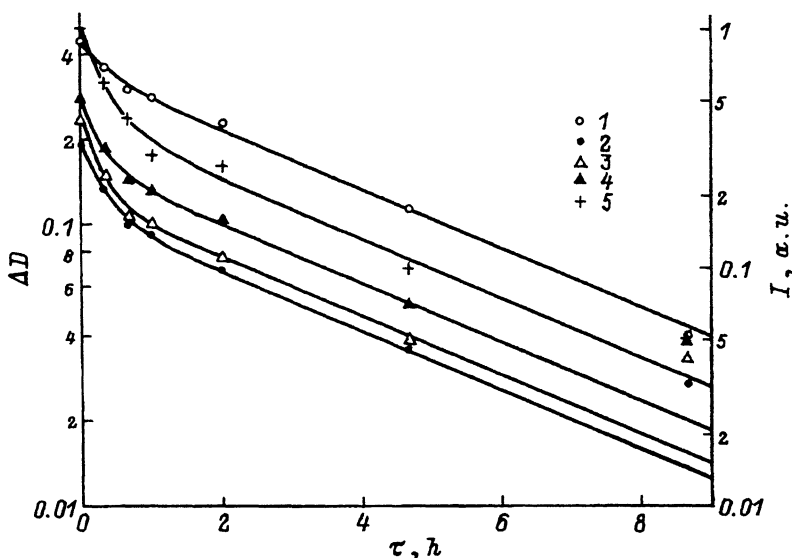
где  $t$  — суммарное время отжига,  $\tau_i$  — постоянная отжига,  $A$  — оптическая плотность в соответствующей полосе либо амплитуда линии ЭПР ионов  $Fe^{3+}$ . Аналогичные зависимости при смене среды отжига имели вид

$$A(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(t/\tau_2). \quad (3)$$

На рис. 2 приведены в полулогарифмическом масштабе зависимости изменения интенсивности оптической плотности в полосах № 1–4 и концентрации ионов  $Fe^{3+}$  при восстановительном отжиге, причем для удобства использованы только множители при экспонентах выражений (2) и (3) без учета знаков. Т.е. реально наблюдалось увеличение оптической плотности в полосах № 2–4.

Постоянные отжига  $\tau$  зависят от температуры отжига. В приведенном на этом рисунке случае они составляли  $\tau_1 \cong 0.32$  и  $\tau_2 \cong 4.23$ h. Таким образом, достаточно продолжительный восстановительный отжиг приводит к полному исчезновению ионов  $Fe^{3+}$ .

УФ облучение заметным образом влияет только на восстановленные образцы и только при температуре  $T < 150$  К [6]. При этом в ЭПР спектрах нами наблюдалось увеличение интенсивности линий



**Рис. 2.** Изменение оптической плотности компонент спектра оптического поглощения (1-4) и интенсивности линий I ЭПР ионов  $\text{Fe}^{3+}$  (5) в зависимости от продолжительности восстановительного отжига при  $450^\circ \text{C}$ .  
 $E$  (eV): 1 — 4.05, 2 — 3.48, 3 — 3.15, 4 — 2.49.

ЭПР ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и появление десятикомпонентного сигнала, приписываемого поляронам [7]. Одновременно в оптических спектрах происходило просветление в полосе № 2 и увеличение поглощения в полосе № 1 и появление обусловленной поляронами полосы поглощения с центром около  $1.64 \text{ eV}$  [7] (рис. 3). Облучение красным светом, например He-Ne-лазером, уменьшало наведенные УФ облучением изменения. Заметного изменения поглощения в полосах № 3 и 4 при любом облучении не наблюдалось.

### 3. Обсуждение результатов

Тот факт, что при любом виде отжига только полоса № 1 изменяется так же, как и концентрация ионов  $\text{Fe}^{3+}$  (т.е. поглощение в этой полосе растет при окислительном отжиге и УФ облучении восстановительного образца и уменьшается при восстановительном отжиге), позволяет предположить, что полоса № 1 обусловлена в кристаллах НЛ ионов трехвалентного железа. Мы полагаем, что это полоса переноса заряда  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ . Резонно предположить, что любая из наблюдаемых полос поглощения, знак изменения которых при отжиге противоположен изменениям полосы № 1, может быть обусловлена ионами двухвалентного железа, так и полагали в работах [4,5] в отношении полосы № 4.

Однозначно определить полосу двухвалентного железа можно, рассмотрев поведение компонент СНП при УФ облучении (рис. 3). Поскольку излучение с  $\lambda = 337 \text{ nm}$  вызывает интенсивную ионизацию ионов  $\text{Fe}^{2+}$ , то, следовательно, оно должно быть близко к центру их полосы фотоионизации. Далее, это излучение в УФ части спектра вызывает заметные изменения поглощения только в полосах № 1 и № 2, причем в

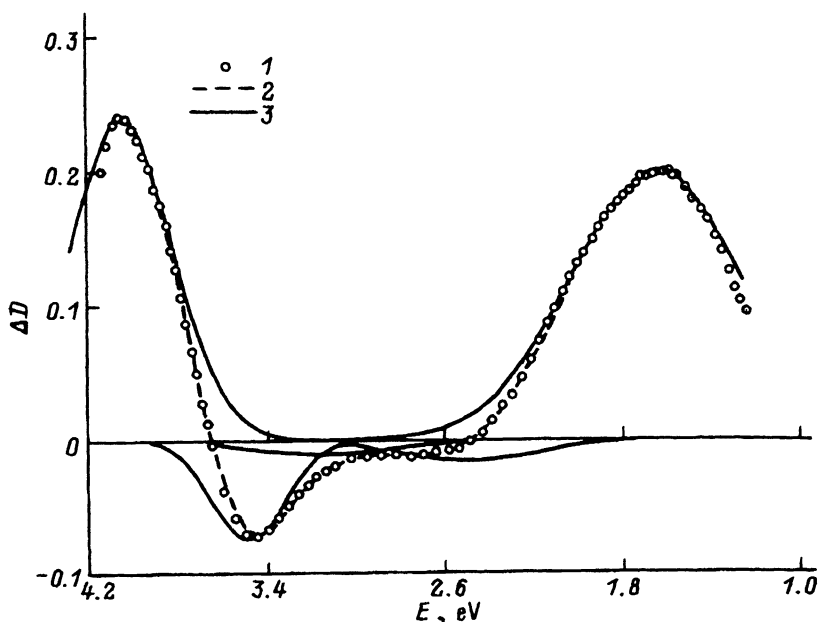


Рис. 3. Спектр оптического поглощения кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ , наведенный облучением  $\text{N}_2$ -лазера при 77 К.

По оси ординат — изменение оптической плотности, 1-3 — то же, что на рис. 1.

противоположные стороны, и практически не влияет на интенсивность полос № 3 и 4. Поскольку соотношение изменений оптической плотности при любом облучении и дозе в образцах с любой степенью легирования остается одним и тем же, мы можем утверждать, что полоса № 2 является полосой фотоионизации  $\text{Fe}^{2+}$ . Наш вывод совпадает с данными работы [11], авторы которой определили область максимальной фоторефрактивной чувствительности образцов НЛ:Fe — 3.2–3.7 eV.

Можно предполагать, что полосы № 3 и 4 каким-то образом связаны с наличием железа в образцах и их стехиометрией, но для определения этой связи необходимы дополнительные исследования.

Наличие двух компонент в кинетике отжига становится понятным из следующих соображений. Потенциальный барьер, препятствующий выходу атомов кислорода из кристалла, имеет одну величину,  $U_1$ , для поверхности кристалла и другую,  $U_2$ , для объема. При этом  $U_1 < U_2$ . Величины этих барьеров определяют постоянные диффузии  $D_1$  и  $D_2$  для обоих случаев:  $D_i \sim \exp(U_i/kT)$ . По нашим оценкам, величины постоянных диффузии для восстановительного отжига при  $T = 450^\circ \text{C}$  равны  $2 \cdot 10^{-7}$  и  $1.6 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$  соответственно. Поскольку диффузия атомов кислорода при отжиге всегда начинается с поверхности, то в течение начального, относительно короткого времени кинетика отжига будет определяться быстрой экспонентой. При больших временах, когда начинает заметно проявляться объемная диффузия с постоянной  $D_2$ , кинетика определяется медленной экспонентой. Разделение этих экспонент связано с быстрым обеднением кислородом приповерхностного слоя и более медленным насыщением этого слоя атомами кислорода, поступающими из объема за счет диффузии.

Знание параметров полос, обусловленных наличием ионов железа, позволит исключить их из последующего рассмотрения, упростив таким образом дальнейшую расшифровку оптических спектров и определение природы составляющих его компонент.

Работа выполнена в рамках проекта, поддержанного Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 94-02-05506-а).

### Список литературы

- [1] Jorgensen P.J., Bartlet R.W. // *J. Phys. Chem. Solids*. 1969. V. 30. N 12. P. 2639-2648.
- [2] Smith D.M. // *Ferroelectrics*. 1983. V. 50. P. 93-102.
- [3] Schirmer O.F., Thieman O., Wohlecke M. // *J. Phys. Chem. Solids*. 1991. V. 52. N 1. P. 185-200.
- [4] Phillips W., Staebler D.L. // *J. Electron. Mater.* 1974. V. 3. N 2. P. 601-617.
- [5] Garcia-Cabanes A., Arizmendi L., Cabrera J.M., Agullo-Lopez F. // *Cryst. Latt. Def. Amorph. Mat.* 1987. V. 15. P. 131-135.
- [6] Garcia-Cabanez A., Dieguez E., Cabrera J. M., Agullo-Lopez F. // *J.Phys.: Condens. Matter*. 1989. V. 1. P. 6453-6462.
- [7] Hodgson E.R., Agullo-Lopez F. // *J. Phys.: Condens. Matter*. 1991. V. 3. P. 285-289.
- [8] Feng Xiqi, Xu Liangying, Liu Jianchen. // *Scientia Sinica A*. 1988. V. XXXI. N 7. P. 831-841.
- [9] Ахмадуллин И.Ш., Голенищев-Кутузов В.А., Мигачев С.А., Миронов С.П. // *ФТТ*. 1990. Т. 32. № 6. С. 1854-1859.
- [10] Akhmadullin I.Sh., Migachev S.A., Mironov S.P. // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*. 1992. V. 65. N 2. P. 260-263.
- [11] Kratzig E., Kurz H. // *Appl. Phys. Lett.* 1975. V. 26. № 8. P. 635-637.