

УДК 537.635 : 621

© 1990

ТЕРМО- И ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ В НИОБАТЕ ЛИТИЯ

И. Ш. Ахмадуллин, В. А. Голенщев-Кутузов,
С. П. Мионов, С. А. Мигачев

Исследована динамика образования и распада структурных дефектов под действием термического отжига и оптического облучения. Установлена роль кислородных вакансий и примесных центров в термо- и фотоиндуцированных процессах. На основе экспериментальных результатов, полученных методами ЭПР и оптической спектроскопии, составлена схема энергетических уровней примесных и дефектных центров.

Широкое применение монокристаллов ниобата лития (НЛ) в устройствах квантовой электроники послужило причиной многочисленных исследований. Несмотря на это, многие особенности взаимодействия интенсивных световых пучков со структурными неоднородностями в НЛ, такими как дефектные и примесные центры, выяснены недостаточно [1-10]. Общий набор экспериментальных фактов, полученных в предыдущих исследованиях при 77 К, включает следующее.

1) Возникновение дополнительных полос оптического поглощения с центрами на 390 нм (3.27 эВ) и 490 нм (2.5 эВ) после термического отжига в восстановительной атмосфере. Эти же полосы возникали и при облучении образцов рентгеновскими, электронными и γ -пучками. В легированных образцах наблюдалось изменение валентного состояния примесных ионов.

2) Облучение немонахроматическим светом при $T \leq 200$ К приводило к уменьшению интенсивности обеих полос оптического поглощения с одновременным возникновением дополнительной полосы поглощения с центром на 760 нм (1.63 эВ). Одновременно возникал 10-компонентный сигнал ЭПР с g -фактором ≈ 1.90 , который был отнесен к ионам Nb^{4+} .

На основе этих данных было построено несколько моделей, в ряде которых основная роль в фото- и термоиндуцированных процессах отводилась кислородным вакансиям (V_{O^-} , F- и F^{+} -центрам); наоборот, в других моделях роль F- и F^{+} -центров в формировании интенсивного поглощения света отвергалась, а основное внимание уделялось решеточным и примесным дефектам и внутреннему ионному беспорядку.

Поэтому представлялось актуальным дальнейшее изучение роли кислородных вакансий и примесных центров в фото- и термоиндуцированных процессах.

В данной работе представлены результаты изучения кристаллов $LiNbO_3$, содержащих ионы Fe в различных концентрациях. Исследовались процессы, происходящие при различных условиях термического отжига и оптического облучения, методами ЭПР и оптической спектроскопии. Главной особенностью методики было исследование оптических и ЭПР спектров образцов в условиях их облучения световым пучком от ртутной лампы с дискретным набором частот (365, 405, 546, 578, 680 и ≥ 800 нм, $P \sim 0.5$ Вт·см⁻²) в интервале температур 77—300 К. Исследовались как номинально чистые образцы, так и легированные ионами железа с концентрациями до 10^{-2} ат. %, изготовленные в виде прямоуголь-

ных параллелепипедов с оптически обработанными гранями. Во всех нелегированных образцах были обнаружены различные парамагнитные ионы, преимущественно ионы Fe^{3+} ($C \leq 10^{-4} \div 10^{-5}$ ат. %), а также ионы Mn^{2+} и Cr^{3+} ($C \leq 10^{-5}$ ат. %). Оптические спектры исходных образцов не содержали практически ничего нового по сравнению с известными данными [1, 2]. Отжиг образцов в окислительных условиях (O_2) приводил к уменьшению интенсивности полосы поглощения вблизи 490 нм и воз-
растанию интенсивности спектра ЭПР ионов Fe^{3+} .

Некоторые новые особенности поведения образцов были обнаружены в зависимости спектров поглощения от условий восстановительного отжига (рис. 1). Общим для всех образцов после восстановительного отжига

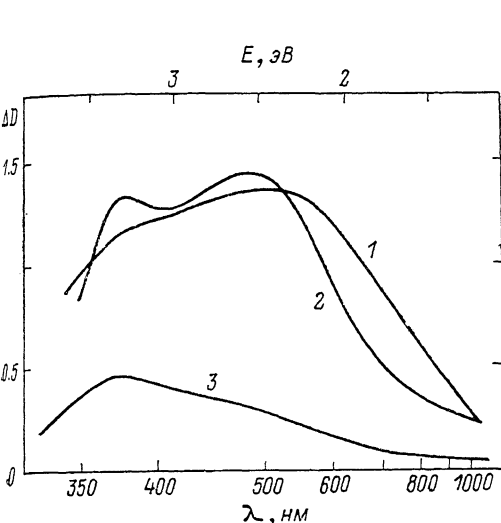


Рис. 1. Изменение в оптическом поглощении ΔD отожженных в восстановительной атмосфере образцов по отношению к поглощению тех же образцов до отжига.

1, 3 — номинально чистый, 2 — легированный.
 $T_{отж}$ (°C): 1, 2 — 600, 3 — 450.

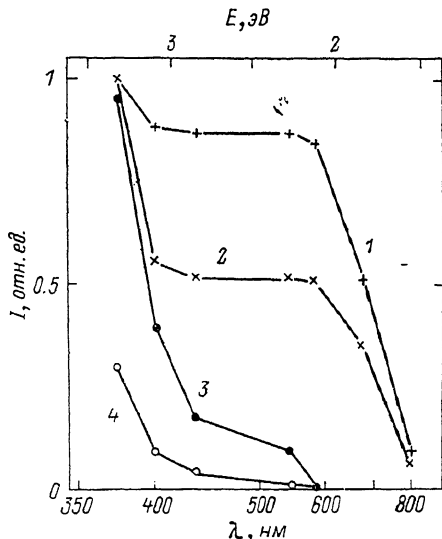


Рис. 2. Изменение интенсивности линий ЭПР ионов Nb^{4+} (1, 2) и Fe^{3+} (3, 4) по отношению к первоначальным интенсивностям тех же линий ЭПР для образцов, отожженных в окислительной атмосфере.

1 — номинально чистый образец, 2 — легированный, $T_{отж} = 600$ °C; 3 — $T_{отж} = 450$, 4 — 600 °C. Кривые 3, 4 одинаковы для номинально чистых и легированных образцов.

является увеличение поглощения света вблизи 370 и 490 нм, причем для легированных образцов полоса вблизи 370 нм более интенсивна и, наоборот, для нелегированных образцов обнаружена новая полоса поглощения вблизи 710 нм, которая мала для легированных образцов. Соотношение интенсивностей полос с $\lambda_1 = 370$ и $\lambda_2 = 490$ нм зависело от температуры отжига; интенсивность полосы с λ_2 растет с температурой. Отжиг в гелии по сравнению с отжигом в вакууме при одинаковой температуре приводит к меньшему изменению прозрачности в длинноволновой области спектра ($\lambda \geq 650$ нм). Спектры ЭПР всех образцов, подвергнутых восстановительному отжигу, обнаруживают ниже 200 К слабый 10-компонентный сигнал, впервые отнесенный в работе [3] к ионам Nb^{4+} .

Оптическое облучение в указанном диапазоне длин волн не вызывало заметных изменений в оптических и ЭПР спектрах образцов, отожженных в окислительном режиме; не отмечалось подобных изменений и для восстановительных образцов при облучении с $T > 200$ К. Поэтому далее речь будет идти о восстановленных образцах, облучаемых при $T < 200$ К.

Изменение спектра оптического поглощения в зависимости от длины волны оптического облучения начинается только при $\lambda_{обл} \leq 800$ нм и достигает максимума при 365 нм. Этим оптически индуцированным спектром поглощения соответствуют относительные изменения интенсивно-

сти сигналов ЭПР ионов Fe^{3+} и Nb^{4+} (рис. 2). Наиболее примечательной особенностью их является свидетельство о малом числе переходов $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ в диапазоне облучения 450–550 нм, хотя из ряда работ известно [1, 2], что переход электронов с уровня Fe^{2+} в зону проводимости происходит вблизи $\lambda = 488$ нм.

Спектры наведенных изменений в оптическом поглощении для наиболее характерных длин волн облучения (365 и 546 нм) приведены на рис. 3, 4. Общим для них является уменьшение поглощения вблизи 370 и 490 нм с одновременным его увеличением в области с центром ≈ 780 нм, причем для образца, отожженного при $T = 450^\circ\text{C}$, облучение светом с $\lambda = 365$ нм приводит к увеличению оптического поглощения вблизи 710 нм. Прекращение облучения образцов светом с $\lambda = 365$ нм приводило к небольшому

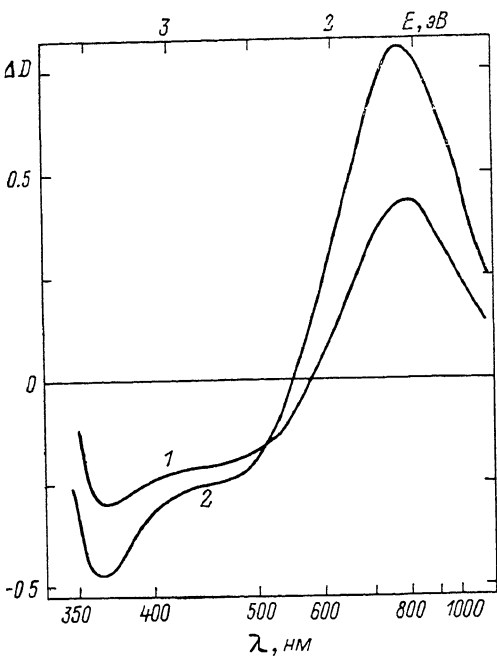


Рис. 3. Изменение в оптическом поглощении легированных Fe образцов при оптическом облучении равной интенсивности. $\lambda_{\text{обл}} = 546$ (1), 365 нм (2).

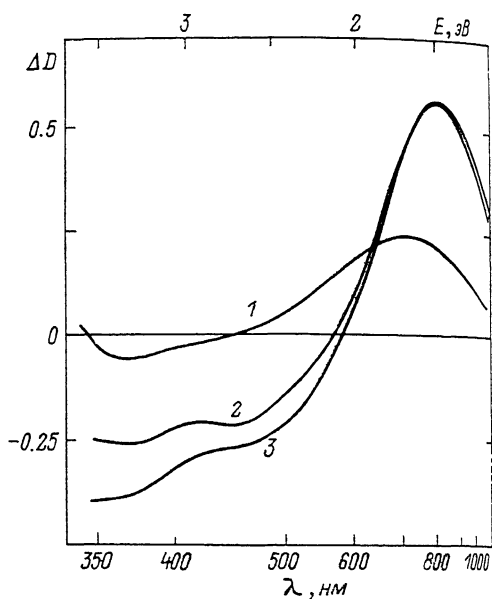


Рис. 4. Наведенное светопоглощение в нормально чистом образце.

$T_{\text{отж}} = 450^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{обл}} = 365$ (1), 546 нм (2); $T_{\text{отж}} = 600^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{обл}} = 365$ нм (3).

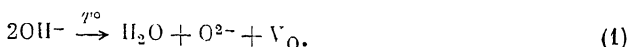
($\approx 10\div 15\%$) уменьшению сигнала от ионов Fe^{3+} и Nb^{4+} , происходящему в течение 10–15 мин. Наведенные с $\lambda = 365$ нм спектральные изменения в сигналах ЭПР и оптического поглощения претерпевают обратную эволюцию при увеличении длины волны облучающего пучка.

Отогрев образцов до комнатной температуры приводит к полному исчезновению наведенных светом оптических и ЭПР спектров.

На основании полученных нами экспериментальных результатов была составлена схема энергетических уровней (рис. 5), включающая F-центры (кислородные вакансии, содержащие два электрона), F^+ -центры (кислородные вакансии, содержащие один электрон), пустые кислородные вакансии V_O , дырочные центры ($\text{V}_{\text{Li}}-\text{O}^-$), V_{Li} — литиевые вакансии, ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} . При построении этой системы были учтены известные факты: полоса оптического поглощения с $\lambda = 340$ нм соответствует переходу электрона из валентной зоны на уровень Fe^{3+} , а полосе $\lambda = 485$ нм соответствует ионизация ионов Fe^{2+} с переходом электронов в зону проводимости [2].

В нашей модели предполагается, что сравнительно низкотемпературный ($\approx 400^\circ\text{C}$) стуж приводит к потере с поверхности образца молекул

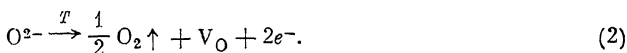
воды с образованием вакансий кислорода, согласно следующей реакции:



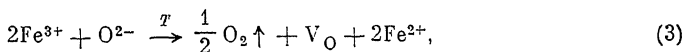
Гидроксильные группы OH^- , ранее обнаруженные в оптических спектрах по поглощению вблизи 2.87 мкм [1], образуются за счет внедрения в кристалл ионов H^+ . При этом локальная зарядовая компенсация обеспечивается литиевыми вакансиями. Процесс внедрения ионов H^+ усиливается при отжиге кристаллов в атмосфере, содержащей пары воды. Измерение проводимости кристаллов в зависимости от содержания OH^- свидетельствует о высокой подвижности этих носителей при $T \geq 400^\circ\text{C}$; при этом наиболее вероятным механизмом, определяющим высокую подвижность групп OH^- , может быть связанное движение пары атом водорода—дырка, т. е. $(\text{H}-\text{O}^-)$. Вакансии лития, имеющие относительно отрицательный заряд, могут захватить дырку O^- . При этом образуются комплексы $(\text{V}_{\text{Li}}-\text{O}^-)$, которые и обуславливают обнаруженное нами дополнительное поглощение в нелегированных кристаллах вблизи 710 нм. Оценка силы осцилляторов для этих комплексов, приведенная для предполагаемого механизма, дает значение 0.12. Оно свидетельствует о том, что данный оптический переход (710 нм) является электродипольным.

Этот процесс подтверждается значительным превышением интенсивности полосы поглощения на 710 нм в образцах, отожженных в вакууме, по сравнению с образцами, отожженными в атмосфере нейтральных газов, содержащих молекулы воды, поскольку внедряющиеся ионы H^+ препятствуют образованию комплексов $(\text{V}_{\text{Li}}-\text{O}^-)$.

Дальнейшее повышение температуры отжига до 600° приводит к прямой потере атомов кислорода и образованию F-центров, обладающих полосой оптического поглощения вблизи 490 нм



В легированных кристаллах восстановительный отжиг (дополнительно к описанному выше процессу) приводит к переходу большинства ионов железа из трехвалентного в двухвалентное состояние



что подтверждается не только уменьшением интенсивности линии ЭПР ионов Fe^{3+} , но и возникновением полосы поглощения с центром на 370 нм, отнесенной к вакансии V_O . Причем соотношение изменения этих интенсивностей соответствует условию сохранения электронейтральности

$$C_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{1}{2} C_{\text{V}_\text{O}}, \quad (4)$$

где $C_{\text{Fe}^{2+}}$, C_{V_O} — концентрации образовавшихся при отжиге ионов Fe^{2+} и вакансий V_O . Присутствие ионов железа не только увеличивает концен-

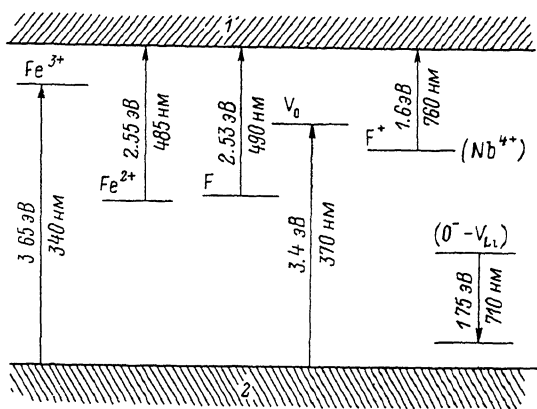
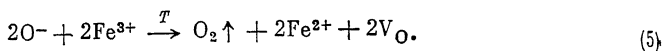


Рис. 5. Схема энергетических уровней примесных и структурных центров.

1 — зона проводимости, 2 — валентная зона.

трации вакансий кислорода, но одновременно уменьшает концентрацию дырок за счет процесса рекомбинации дырок с ионами Fe^{3+}



Процессы, происходящие при окислительном отжиге, обратны описанным выше. Окислительный отжиг приводит к заполнению кислородных вакансий атомами кислорода, на которые переходят электроны от F-центров и ионов Fe^{2+} . Ионы Fe^{2+} окисляются до трехвалентного состояния, вследствие чего исчезают полосы оптического поглощения на 490 и 370 нм. При охлаждении образца ниже 600 °C после окислительного отжига возникает процесс диффузии ионов H^+ в объем кристалла, которые локально компенсируют заряд литиевой вакансии.

Как уже отмечалось выше, влияние оптического поглощения сказывается только на оптические характеристики образцов, подвергнутых восстановительному отжигу. В соответствии с приведенной выше моделью после такого отжига при $T \simeq 600$ °C в кристалле в основном присутствуют только F-центры, создающие полосу оптического поглощения с центром на 490 нм и шириной 1.58 эВ. Поэтому свет с длиной волны ≥ 800 нм практически не влияет на оптические характеристики кристалла. При уменьшении длины волны до 700 нм световой пучок вызывает ионизацию F-центров с образованием F^+ -центров и свободных электронов



Часть освободившихся электронов захватывается пустыми кислородными вакансиями, что также приводит к образованию F^+ -центров, которые вслед за работой [5] рассматриваются нами как комплекс ($Nb^{4+} - V_O$). Другая часть электронов проводимости будет локализоваться на ионах Nb^{5+} , образуя поляроны малого радиуса Nb^{4+} с бездефектным окружением. Пропорциональность роста оптического поглощения с центром на 780 нм числу F^+ -центров хорошо просматривается на рис. 3. Этот процесс ускоряется с увеличением энергии кванта вплоть до 2.53 эВ, соответствующей центру полосы поглощения F-центра, после чего наступает динамическое равновесие с процессом ионизации дырок (O^-) с уровня V_O в валентную зону с превращением центра V_O в F^+ -центр. Дырки в валентной зоне рекомбинируют с электронами зоны проводимости. Заселенность зоны проводимости падает, вследствие чего интенсивность процесса, описываемого уравнением (6), возрастает. Поэтому число F-центров уменьшается, как и число ловушек V_O . Достоверность этих процессов подтверждается просветлением полос оптического поглощения, относящихся к V_O - и F-центрам, и увеличением полосы F^+ -центров (рис. 3). При уменьшении длины волны облучения до 400 нм начинается переход электронов из валентной зоны на уровень V_O с превращением вакансий V_O в F^+ -центры.

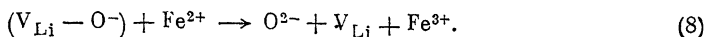
В легированных образцах на описанный выше механизм оптического облучения дополнительное влияние оказывают ионы железа, причем, как следует из приведенных экспериментальных результатов, только ионы двухвалентного железа. При облучении с $\lambda \geq 600$ нм процессы в легированных образцах не отличаются от нелегированных. Однако, как следует из рис. 2, 3, с понижением длины волны облучения вблизи 500 нм возникает процесс дополнительного перехода электронов в зону проводимости вследствие ионизации ионов Fe^{2+}



Малая сила переходов (7), связанная с правилами отбора для d -электронов, делает эти процессы малосущественными в рассматриваемой области длин волн накачки.

Однако понижение длины волны накачки до 365 нм приводит не только к образованию дырок в валентной зоне и захвату их литиевыми вакансиями,

но и к рекомбинации образовавшихся комплексов ($V_{Li}-O^-$) с ионами Fe^{2+}



Таким образом, в коротковолновом диапазоне облучения возникают три процесса с участием дырок: 1) рекомбинация дырок с электронами проводимости; 2) захват дырок литиевыми вакансиями с образованием комплексов ($V_{Li}-O^-$) и рекомбинация этих комплексов с ионами Fe^{2+} (уравнение (8)); 3) рекомбинация дырок с поляронами.

В результате процесса «1» заселенность зоны проводимости падает и динамическое равновесие между подсистемами ионов Fe^{2+} , F^- и F^{+} -центров, поляронами, с одной стороны, и электронами проводимости, с другой, нарушается. Электронов в зоне проводимости становится меньше, поэтому интенсивность процессов ионизации F^- -центров возрастает. В результате процесса «2» число ионов Fe^{3+} , согласно (8), начинает расти со скоростью, определяемой скоростью генерации дырок и скоростью рекомбинации дырки в комплексе ($V_{Li}-O^-$) с ионами Fe^{2+} . Оставшиеся в результате реакции (8) вакансии лития вновь захватывают дырки и вновь образуются комплексы ($V_{Li}-O^-$) и т. д. до тех пор, пока реакции не прекратятся. После этого вакансия V_{Li} захватывает дырку и комплекс ($V_{Li}-O^-$) становится стабильным, определяя оптическую полосу поглощения с центром при $\lambda=710$ нм. Таким образом, процессы «1»—«3» приводят к росту оптических полос поглощения с центрами при $\lambda=710$ и 780 нм, просветлению полосы F^- -центров ($\lambda=490$ нм) и Fe^{2+} ($\lambda=487$ нм) и росту сигналов ЭПР ионов Fe^{3+} и F^{+} -центров (комплекс $Nb^{4+}-V_O$), а также спаданию сигналов ЭПР от поляронов Nb^{4+} после отключения светового облучения. Кроме того, по мере заполнения состояний ловушек V_O их число падает, что проявляется в оптическом спектре поглощения как просветление полосы с центром при $\lambda=370$ нм. Таким образом, как следует из наших данных и предложенной модели, оптические характеристики монокристаллов $LiNbO_3$, легированных и не легированных железом, существенным образом зависят от термообработки. При этом свойства восстановленных кристаллов не могут быть объяснены лишь в рамках модели кислородных вакансий, хотя последние остаются важным участником в процессах переноса заряда в кристалле: в модель необходимо включить литиевые вакансии. Их наличие приводит в восстановленных кристаллах к дополнительному оптическому поглощению в полосе с центром при $\lambda=710$ нм. В такой расширенной модели новую роль начинают играть ионы железа: при больших концентрациях они подавляют это дополнительное поглощение (710 нм) и способствуют формированию центров захвата дырок. В такой ситуации дополнительное поглощение на 710 нм наводится световым облучением с $\lambda=370$ нм, но ионы железа на первом этапе препятствуют этому путем перезахвата дырок из литиевых вакансий.

Список литературы

- [1] Phillips W., Staebler D. D. // *Electr. Mater.* 1974. V. 3. N 2. P. 601—612.
- [2] Байса Д. Ф., Бобыль А. В. // *ФТТ.* 1985. Т. 27. № 2. С. 510—519.
- [3] Schirmer O. F., Von der Linde D. // *Appl. Phys. Lett.* 1985. V. 33. N 1. P. 35—38.
- [4] Ketchum Y., Sweeney K., Halliburton L. // *Phys. Lett.* 1983. V. 94A. N 3. P. 450.
- [5] De Leo G. G., Dobson G. L., Masters M. F., Bonjack L. H. // *Phys. Rev.* 1988. V. B37. N 10. P. 8394—8401.
- [6] Бухраев А. А., Мигачев С. А., Голенищев-Кутузов В. А. и др. // *ФТТ.* 1976. Т. 18. № 2. С. 602—609.
- [7] Маловичко Г. И., Глинчук М. Д. // *ФТТ.* 1985. Т. 27. № 1. С. 167—177.
- [8] Vladimirczev Y. V., Golenishchev-Kutuzov V. A., Migachev S. A., Shamukov N. A. // *Ferroelectrics.* 1978. V. 22. P. 653—656.
- [9] Volk T. R., Rubinina N. M. // *Phys. St. Sol. (a).* 1988. V. 108. N 2. P. 437—447.
- [10] Garsia-Cabanes A. e. a. // *Phys. Rev.* 1988. V. B37. N 9. P. 6083—6084.

Казанский физико-технический институт
АН СССР

Поступило в Редакцию
31 августа 1989 г.
В окончательной редакции
25 января 1990 г.