

05:07:08

## **Влияние редуцирования на кинетику поведения оптических неоднородностей монокристаллов $\text{LiNbO}_3$**

© Б.Б. Педько, Э.В. Лебедев, Н.Ю. Франко

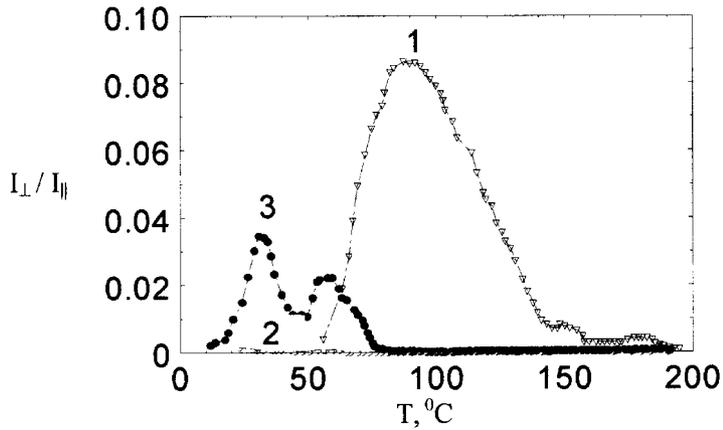
Тверской государственный университет,  
кафедра физики сегнето- и пьезоэлектриков

Поступило в Редакцию 26 марта 1998 г.

Исследовано влияние высокотемпературного отжига в вакууме на оптическую однородность монокристаллов  $\text{LiNbO}_3$ . Обнаружено значительное уменьшение остаточного светопропускания и практически полное исчезновение зависимости данного параметра от температуры.

Кристалл ниобата лития (НЛ) широко применяется в оптоэлектронике. Вследствие этого для улучшения его оптических качеств актуальными являются исследования свойств данного кристалла, подвергнутого различного рода обработкам. Традиционно за меру оптического качества кристаллов ниобата лития принимается остаточное светопропускание в скрещенных поляроидах при распространении света вдоль полярной оси [1]. В общем случае наличие остаточного светового потока (ОСП) и его температурное изменение является отрицательным фактором при эксплуатации и создании оптоэлектронных элементов на основе ниобата лития. Как сообщалось нами ранее [2], изменение состава НЛ, в частности с конгруэнтного на стехиометрический, приводит к изменению энергии активации процесса, ответственного за изменение остаточного светового потока с температурой. В стехиометрических кристаллах основным процессом, ответственным за динамику поведения оптической неоднородности, является проводимость, связанная с наличием кислородных вакансий [3].

В свете вышесказанного имеет смысл проведение исследования влияния редуцирования и последующего восстановления на температурную зависимость ОСП кристаллов ниобата лития по методике, описанной в [4], поскольку такая обработка должна изменять концентрацию кислородных вакансий в объеме кристаллов.

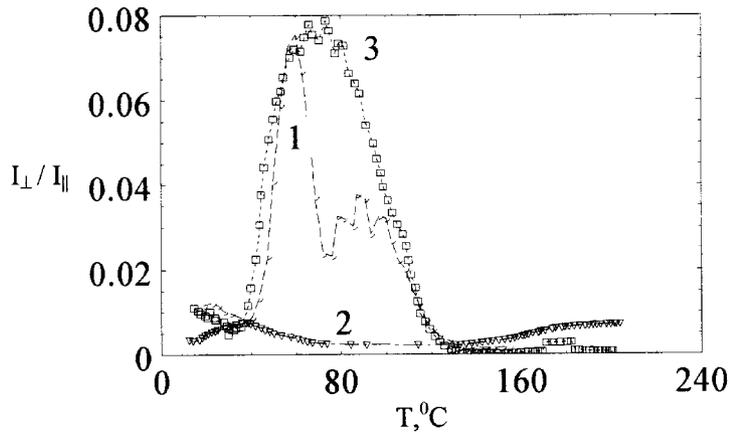


**Рис. 1.** Зависимости остаточного светопропускания от температуры для кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  конгруэнтного состава: номинально чистых (1); подвергнутых редуцированию (2); восстановленных (3).

Теоретической основой работы являются представления авторов [1], развитые нами в [2].

Исследовались кристаллы конгруэнтного состава и кристаллы, подвергнутые VTE-обработке (Vapour Transport Equilibration) с целью изменения состава с конгруэнтного на стехиометрический [4]. Редуцирование образцов проводилось нами в вакууме при температуре  $600^\circ\text{C}$  в течение 40 min. Кристаллы приобретали слабую серую окраску. Восстановление проводилось при той же температуре в течение в 2 h до исчезновения окраски образцов.

Зависимость ОСП от температуры для кристаллов номинально чистого  $\text{LiNbO}_3$  конгруэнтного состава носит экстремальный характер (рис. 1), что соответствует ранее полученным результатам. Это является следствием существования по крайней мере двух процессов, влияющих на экранирование полей заряженных дефектов в объеме кристалла: процесс экранирования внутренних электрических полей термоактивированным зарядом и процесс миграции данных зарядов в направлении полярной оси за счет возникающего пирополя. Точка экстремума в этом случае может трактоваться как точка равновесия



**Рис. 2.** Зависимости остаточного светопропускания от температуры для VTE-обработанных кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ : номинально чистых (кривая 1); подвергнутых редуцированию (кривая 2); восстановленных (кривая 3).

данных процессов. Возрастание ОСП — разэкранирование дефектов при оттягивании зарядов за счет пирополя, а спад — возрастание концентрации термоактивированного заряда в размерах, необходимых для экранирования как заряженных дефектов, так и влияния пирополя. Спад зависимости ОСП(T), как и следует из предлагаемой модели, носит экспоненциальный характер, что подтверждает сделанные предположения. По участку спада можно рассчитать энергию активации процесса экранировки внутренних электрических полей термоактивированным зарядом.

Известно, что существенную роль экранирования внутренних электрических полей оказывает движение электронов по кислородным вакансиям с энергией активации до 0.5 eV [7,8]. В соответствии с нашими измерениями [9] повышение концентрации кислородных вакансий при редуцировании может приводить к усилению роли этого механизма и экранировки внутренних электрических полей.

Установлено, что зависимость ОСП от температуры для VTE-образцов имеет два максимума (рис. 2). По нашему мнению, этот факт говорит о том, что в данных кристаллах есть два основных термоак-

тивационных процесса экранировки внутренних электрических полей, энергии активации которых различаются. Для конгруэнтных кристаллов наблюдается единственный пик температурной зависимости ОСП, но после редуцирования и восстановления фиксируются два экстремума. Редуцированные кристаллы, как VTE, так и конгруэнтные, характеризуются практически полным отсутствием зависимости ОСП (Т) в пределах точности эксперимента и значительным уменьшением значений ОСП.

Оценка энергий активации процессов, ответственных за исчезновение остаточного светопропускания, проводилась нами на участках спада температурной зависимости этой величины по методике [2]. Они составляют 0.62 и 0.7 eV при скорости нагрева 3 grad/min для кристалла конгруэнтного состава и 0.51, 0.21 и 0.3 eV для VTE-образца при скорости нагрева 3 grad/min. Энергия активации, соответствующая участку спада, следующему после первого максимума зависимости остаточного светопропускания от температуры для кристалла конгруэнтного состава, подвергнутого редуцированию и последующему восстановлению, составляет 0.91 eV.

При идентификации носителей заряда, которые участвуют в выше-обозначенных процессах, мы придерживались модели замещения катионов Нассау и Лайенса [5], в соответствии с которой основным типом дефектов для кристаллов НЛ конгруэнтного состава являются вакансии лития. При приближении состава кристалла к стехиометрическому возможно появление некоторого количества кислородных вакансий. Естественно, что в кристалле имеются и другие типы дефектов, что объясняет наличие двух (реже трех) прямолинейных участков на спаде зависимостей  $\ln[I_{\perp}/I_{\parallel}](1/T)$ . Участие в переносе заряда в  $\text{LiNbO}_3$  этих дефектов в качестве центров захвата электронов обсуждается в [6]. По всей видимости экранировка внутренних электрических полей за счет движения электронов по глубоким локализованным уровням, связанным с кислородными вакансиями, и есть тот процесс, который приводит к появлению второго максимума на кривой ОСП(Т).

Данные выводы нашли подтверждение в экспериментах с редуцированными образцами. Редуцирование приводит к появлению большого числа кислородных вакансий, вследствие чего происходит практически полная экранировка внутренних электрических полей за счет появившихся кислородных вакансий. Отжиг редуцированных конгруэнтных образцов на открытом воздухе приводит к восстановлению первоначальных свойств, при этом часть приобретенных при редуцировании

кислородных вакансий сохраняется, что приводит к появлению второго максимума на кривой ОСП(Т) для восстановленных образцов. Для восстановленных VTE-образцов был зафиксирован лишь один максимум зависимости ОСП(Т).

Установлено, что как для конгруэнтных образцов, так и для VTE-обработанных кристаллов термическая обработка в вакууме приводит к практически полному исчезновению температурной зависимости остаточного светового потока в интервале температур 20–200°C и к уменьшению величины ОСП более чем на порядок. Это позволяет утверждать, что наличие кислородных вакансий в объеме ниобата лития оказывает существенное влияние на кинетику поведения оптической неоднородности кристаллов LiNbO<sub>3</sub>.

Отжиг кристаллов на открытом воздухе, подвергнутых редуцированию, приводит к практически полному восстановлению первоначальных свойств кристаллов. Зависимость ОСП(Т) для восстановленных кристаллов конгруэнтного состава имеет два максимума, тогда как для VTE-образцов — лишь один.

Настоящая работа выполнена в рамках проекта РФФИ 97–02–16600.

## Список литературы

- [1] Блистанов А.А., Макаревская Е.В., Гераськин В.В., Комалов О.К., Коблова М.М. // ФТТ. 1971. Т. 20 (9). С. 2575–2580.
- [2] Педько Б.Б., Лебедев Э.В. // Изв. АН. Сер. физ. 1997. Т. 61. № 2.
- [3] Кузьминов Ю.С. // Электрооптический и нелинейно-оптический кристалл ниобата лития. М.: Наука, 1987.
- [4] Fischer C., Kapphan S., Feng Xi-Qi, Cheng N. // Eur. Conf. Lyon, 1984.
- [5] Nassau K., Lines M.E. // J. Appl. Phys. 1970. V. 41. P. 533–537.
- [6] Волк Т.Р., Астафьев С.Б., Разумовский Н.В. // ФТТ. 1985. Т. 37. № 4. С. 1073–1089.
- [7] Chen F.S., Macchia Y.T., Fraser D.V. // Appl. Phys. Lett. 1968. V. 13. N 7. P. 223–225.
- [8] Chen F.S. // Appl. Phys. 1969. V. 40. P. 3389.
- [9] Лебедев Э.В., Франко Н.Ю., Педько Б.Б. // Тез. докл. Межд. науч.-практич. конф. "Диэлектрики-97". С.-Петербург: СПбГТУ, 1997. С. 171.