

КОМПОЗИЦИОННАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ НАРУШЕННЫХ СЛОЕВ В МОНОКРИСТАЛЛАХ LiNbO_3

© С.М.Кострицкий, А.В.Новомлинцев

Институт автоматики и электроники
Сибирского отделения Российской академии наук,
630090 Новосибирск, Россия
(Поступило в Редакцию 2 ноября 1994 г.
В окончательной редакции 2 ноября 1995 г.)

Известно, что у кристаллических пластин ниобата лития (НЛ), получаемых при помощи резки и оптической полировки, всегда существуют механически нарушенные приповерхностные слои [1]. Считается, что после механической обработки образуются три типа нарушенных приповерхностных слоев: рельефный (толщина в зависимости от качества обработки от 3–15 μm), трещиноватый и «мертвый» — слой механических напряжений, который может простираться от 50 до 100 μm [2]. Кроме этого, для кристаллов LiNbO_3 , подвергнутых механической полировке, характерно наличие поверхностно локализованного слоя с повышенной концентрацией протонов [3], толщина его не превышает 1 μm . Известно, что кристаллы НЛ имеют тенденцию к нестехиометрическому составу [4], а наличие поверхности интенсифицирует дополнительно образование практически всех типов собственных дефектов в приповерхностном слое [2]. Следовательно, можно ожидать, что композиционный состав приповерхностных слоев НЛ может в значительной степени отличаться от стехиометрического.

Мы исследовали монокристаллические пластины LiNbO_3 (001)-среза, подвергнутые механическим обработкам (резка, стандартная заводская и лабораторная полировки), методом комбинационного рассеяния света (КРС). Измерения проводились на спектрофотометре ДФС-24, в качестве возбуждающего использовалось излучение He–Cd лазера ($\lambda = 441.6 \text{ nm}$, $P = 30 \text{ mW}$). Для исследования приповерхностных слоев методом КРС была собрана специальная приставка, позволяющая перемещать образец перпендикулярно сильно сфокусированному лазерному лучу (диаметр луча в фокальной области составлял около 5 μm). Поскольку известно [5], что параметры линии E^1 (ТО) фона очень чувствительны к изменениям дефектной структуры НЛ, то наши исследования зависимости спектров КРС от расстояния от поверхности до точки, в которой фотометрируется спектр, мы проводили вблизи частоты этой линии. Вид спектров КРС, измеренных нами на разной глубине от поверхности образца, приведен на рис. 1. Видно, что в спектре, фотометрируемом у поверхности образца, появляется ряд новых в отличие от регистрируемого в объеме спектра линий, запрещенных правилами отбора для идеального кристалла НЛ. Вычитание контуров позволило определить частоты этих линий: 149, 163, 171, 189 cm^{-1} (рис. 1). Детальные исследования образцов, подвергнутых

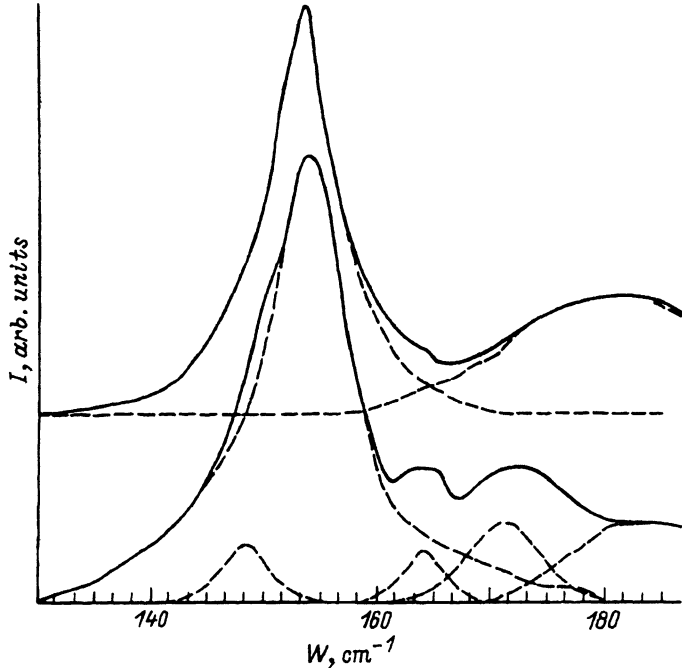


Рис. 1. Вид спектров КРС кристалла НЛ (001)-среза, фотометрируемых на глубине $\sim 100\mu\text{m}$ от поверхности (сплошные кривые), и $\sim 5\mu\text{m}$ от поверхности (штриховые кривые).

различным механическим обработкам, позволили установить, что на образцах Z -среза толщина нарушенного слоя составляет от 30 до 50 μm в зависимости от качества обработки. Изменение полуширины линии E^1 (ТО) фотона в зависимости от глубины расположения фотометрируемой области от поверхности образца имеет характерный вид для всех кристаллов (001)-среза (рис. 2).

Ранее изменение полуширины γ линии E^1 (ТО) фона наблюдалось при изменении композиционного состава кристаллов НЛ [5]. Увеличение полуширины связывалось с уменьшением отношения $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ в кристалле. Кроме того, наблюдаемые запрещенные линии ранее были зарегистрированы в кристаллах НЛ ильменитоподобной модификации [6,7]. В то же время хорошо известно [4,6], что в кристаллах НЛ с дефицитом лития содержатся локальные включения ильменитоподобной фазы за счет сегрегации собственных дефектов. Таким образом, можно предположить, что состав приповерхностных слоев в более значительной степени отклонен от стехиометрического по сравнению с объемом кристалла. Это, по нашему мнению, обусловлено тем, что при механических обработках возможна аут-диффузия Li из кристаллов, так как при резке они нагреваются до высоких температур. Такое уменьшение отношения $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ в приповерхностных слоях имеет место для монокристаллических пластин любых срезов. Однако если у пластин X - и Y -срезов наблюдается плавное стремление полуширины линии в спектрах КРС к среднему для объема значению при удалении от поверхности образца, то для пластин Z -среза имеет место более сложная пространственная зависимость (рис. 2). Это указывает на

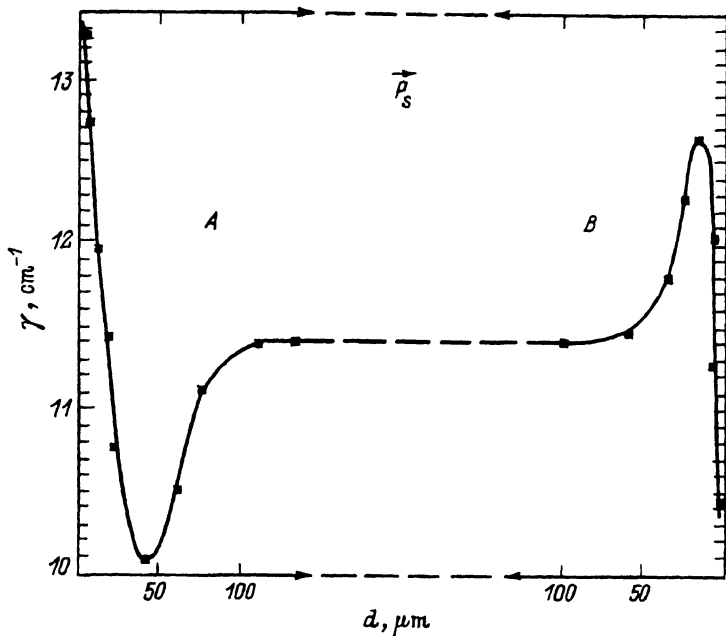


Рис. 2. Зависимость полуширины линии E^1 (ТО) фонона (152 cm^{-1}) от расстояния от поверхности образца до точки, в которой производилось сканирование спектра.

A обозначает $-C$, B обозначает $+C$ грани образца; толщина образца 2.3 mm . Спектральная ширина выходной щели монохроматора α составляла 3 cm^{-1} , поэтому истинная ширина контура спектральной линии Γ определялась нами как $\Gamma = \gamma - \alpha$ (форма наблюдаемого контура близка к дисперсионной).

существование дополнительного к аут-диффузии процесса, вносящего вклад в формирование композиционного профиля приповерхностных слоев. Характер анизотропии этого вклада однозначно указывает на его связь с явлением поверхностного экранирования спонтанной поляризации, приводящим к повышенным концентрациям носителей заряда и ловушек на противоположных гранях. Как известно [8], после резки монокристаллической булы на пластины в них возникают релаксационные ионные токи, направленные вдоль полярной оси z . Таким образом, наши результаты показывают, что в случае ниобата лития экранирование спонтанной поляризации происходит за счет миграции ионов Li^+ в приповерхностных слоях. Поскольку известно [8], что вероятность перескока иона Li^+ в направлении вектора спонтанной поляризации больше, то профиль распределения концентрации лития должен измениться таким образом, что внутри приповерхностных слоев, в целом обедненных по содержанию лития, появятся области с увеличенной концентрацией лития. Действительно, нами наблюдалось существование таких областей, так как полуширина линии E^1 (ТО) фонона в спектрах КРС от этих областей имела уменьшенное значение по сравнению с объемом образца (рис. 2). В заключение следует отметить, что полученные нами результаты позволяют полностью объяснить ранее наблюдавшиеся аномалии [2,9,10] для свойств приповерхностных слоев НЛ.

- [1] Интегральная оптика / Под ред. Т. Тамира. М. (1978). 344 с
- [2] Сергеев А.Н. Тугоплавкие оксиды и их соединения в тонком слое. Томск (1989). 289 с.
- [3] Кострицкий С.М., Колесников О.М. Изв РАН Сер. физ. **57**, 3 (1993).
- [4] Schirmer O.F., Thiemann O., Wohlecke M. J. Phys. Chem. Sol. **52**, 1, 185 (1991).
- [5] Schlarb U., Klauer S., Wesselmann M., Betzler K., Wohlecke M. Appl. Phys **A56**, 311 (1993).
- [6] Baran E.J., Botto I.L., Muto F., Kumada N., Kinomura N. J. Mater. Sci. Lett. **5**, 671 (1986).
- [7] Donnenberg H.J., Tomlinson S.M., Catlow C.R A. J. Phys. Chem. Sol. **52**, 1, 201 (1991).
- [8] Стурман Б.И., Фридкин В.М. Фотогальванический эффект в средах без центра симметрии и родственные явления. М. (1992). 208 с.
- [9] Bordui P.F., Norwood R.G., Bird C.D. J. Cryst. Growth **113**, 61 (1991)
- [10] Никулова Г.А., Блистанов А.А., Воронов В.В., Макаревская Е.В. Кристаллография **34**, 1227 (1989).

Физика твердого тела, том 38, № 5, 1996
Solid State Physics, vol. 38, N 5, 1996

КИНЕТИКА ФОТОИНДУЦИРОВАННОГО ПОГЛОЩЕНИЯ 1.2 eV В ПЛЕНКАХ C₆₀

© А.В.Баженов, А.В.Горбунов

Институт физики твердого тела Российской академии наук,
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия
(Поступило в Редакцию 9 ноября 1995 г.)

Кинетика фотоиндуцированного поглощения (ФИП) в пленках C₆₀ изучалась в ряде работ, например в [1] для $h\nu = 2.05$ eV при возбуждении электронно-дырочных пар импульсным лазерным излучением с интенсивностью $P \cong 10^8$ W/cm². В то же время ФИП в области 0.6–2.1 eV (максимум около 1.2 eV) наблюдается в пленках C₆₀ и при плотности мощности непрерывного лазерного возбуждения $P < 1$ W/cm² [2]. Физика процессов, протекающих при столь разных уровнях воздействия, может быть существенно разной. Поэтому мы провели прямые измерения кинетики нарастания и спада импульса ФИП при $P \leq 4$ W/cm². Оптическое пропускание фуллерита измерялось с помощью лампы накаливания, интегральная плотность мощности излучения которой была около 1 mW/cm².

Исследовались текстурированные поликристаллические пленки C₆₀ толщиной около 2 μm с осью [001], перпендикулярной поверхности сапфировой подложки. Метод изготовления пленок и способ контроля их примесного состава описаны в [3]. Спектры ФИП $f(\nu) = -\Delta I/I = (I - I_1)/I$ измерялись в спектральном диапазоне 1.1–3.0 eV с помощью призмного спектрографа и оптического многоканального анализатора. $I_1(\nu)$ и $I(\nu)$ — спектры пропускания света пленкой соответственно при фотоинжекции носителей и без нее. В области 0.2–1.15 eV ФИП регистрировалось с помощью фурье-спектрометра. Исследуемый образец крепился в вакуумной полости гелиевого криостата. Измерения