

09;15

## **Определение знака полярной поверхности кристалла ниобата лития методом спектроскопии отражения в ультрафиолетовом диапазоне**

© В.Д. Паранин, Е. Пантелей

Самарский государственный аэрокосмический университет  
им. академика С.П. Королева  
(национальный исследовательский университет)  
E-mail: vparanin@mail.ru

Поступило в Редакцию 15 июля 2016 г.

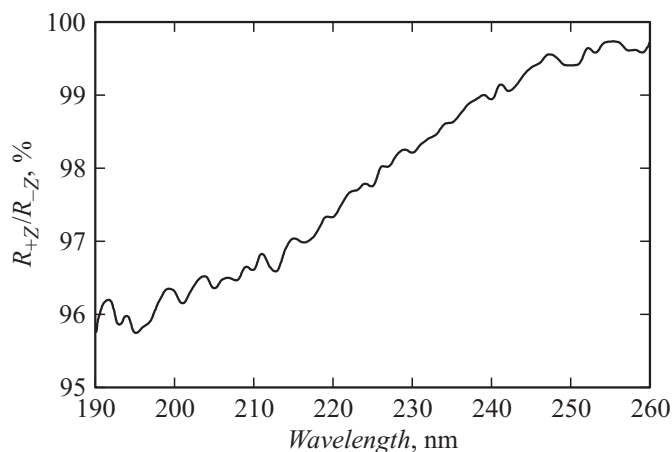
Предложено выявление  $+Z$ - и  $-Z$ -поверхностей полярного среза кристалла ниобата лития по спектрам отражения в ультрафиолетовом диапазоне. На примере конгруэнтного ниобата лития показано отличие интенсивностей отражения в области 190–260 нм до нескольких процентов для полярных поверхностей разных знаков. Сделана оценка проникновения коротковолнового излучения в поверхностный слой кристалла в спектральной области собственного поглощения. Отмечена применимость метода для определения знака полярных поверхностей кристаллов толщиной десятки–сотни микрометров.

Кристаллы ниобата лития полярных срезов используются для формирования регулярных доменных структур (РДС), применяемых для нелинейного преобразования частоты лазерного излучения. К настоящему времени наиболее развиты технологии изготовления РДС поляризацией локальным электрическим полем контактных электродов [1], электронного луча [2], подвижного иглообразного электрода [3,4]. Кроме этого, разработаны методы формирования микродоменов, использующие совместное действие электрического поля и оптического излучения [5,6], а также только оптическое излучение ультрафиолетового диапазона [7]. Указанными методами получены доменные структуры с поперечными размерами в единицы микрометров и протяженностью в сотни микрометров для удвоения частоты лазерного излучения видимого диапазона.

Генерация коротковолнового излучения требует уменьшения периода и размеров доменов. Для всех перечисленных технологий это обуславливает применение более тонких подложек. Это позволит снизить электрическое напряжение и уменьшить изменение поперечных размеров доменов по толщине кристалла. Кроме того, тонкие подложки позволяют использовать эффект удвоения периода РДС вблизи контактных электродов [1], расположенных на  $+Z$ -поверхности ниобата лития. Указанное удвоение периода доменов наблюдалось на небольшой глубине кристалла, не более  $20\text{--}50\ \mu\text{m}$  от поверхности. Таким образом, возникает задача неразрушающего определения  $+Z$ - и  $-Z$ -поверхностей тонких (десятки–сотни микрометров) кристаллов ниобата лития полярных срезов. Для нахождения положительной и отрицательной поверхностей кристалла обычно используются пьезоэлектрический метод, отличие скоростей химического травления и интенсивности отражения рентгеновского излучения, величина и температурная зависимость тока термоэлектронной эмиссии [8], фоторефрактивное рассеяние света [9]. Однако данные методы являются дорогостоящими, сопровождаются загрязнением и механическим нагружением подложки. Наблюдение фоторефрактивного рассеяния света в тонких кристаллах также затруднительно. Для подобной диагностики лучше подходят методы оптической спектроскопии, позволяющие бесконтактно контролировать содержание примесей и фазовый состав поверхностного слоя ниобата лития [10,11]. Среди многообразия оптических методов стоит отметить спектроскопию отражения в спектральной области собственного поглощения. Коротковолновое излучение ультрафиолетового диапазона эффективно взаимодействует с собственными и примесными атомами ниобата лития, дефектами поверхностного слоя. Поэтому следует ожидать отличия спектров УФ-отражения, обусловленного различной концентрацией противоположно заряженных дефектов и сегнетоэлектрическим изгибом зон вблизи  $+Z$ - и  $-Z$ -поверхностей [8,12,13].

Целью работы являлась апробация метода спектроскопии отражения в ультрафиолетовом диапазоне для определения знака поверхности полярного среза конгруэнтного ниобата лития.

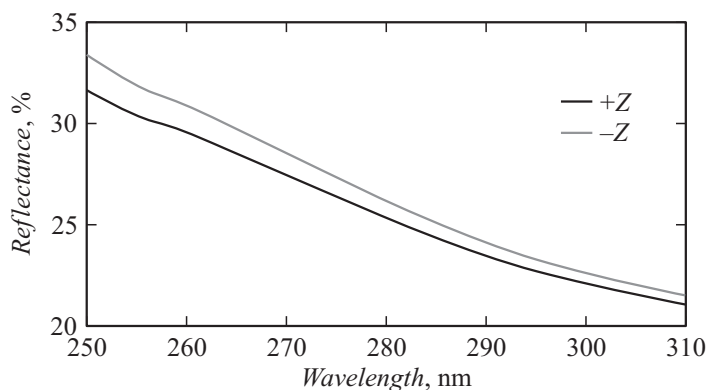
Исследование спектров отражения полярных поверхностей ниобата лития  $R_{+Z}$  и  $R_{-Z}$  проводилось на спектрофотометре Shimadzu UV-2450 со специальной приставкой 206-14046. В качестве образцов использовались конгруэнтные кристаллы ниобата лития  $Z$ -среза толщиной  $0.55\ \text{mm}$ . Исследования проводились с кристаллами производства „Элан+“ и



**Рис. 1.** Отношение спектров отражения полярных поверхностей кристалла ниобата лития.

„Sirat“. Диапазон измерения составлял 190–350 nm, шаг измерения и спектральная ширина щели 1 nm, скорость сканирования медленная. Угол падения излучения, имеющего эллиптическую поляризацию, был равен  $5^\circ$ . Каждая спектральная характеристика усреднялась по 5 измерениям. Приемником излучения указанного спектрофотометра является фотоэлектронный умножитель. Это обуславливает малую интенсивность излучения, исключающую возможность фотоиндуцированного изменения свойств кристалла в процессе измерения.

Для очистки поверхности ниобата лития от органических веществ использовалась кислота Каро, представляющая смесь 30% перекиси водорода ( $H_2O_2$ ), 98% серной кислоты ( $H_2SO_4$ ) и бидистиллированной воды в соотношении 1:2:1. Кристаллы выдерживались в растворе 10 min, после чего промывались деионизованной водой. Для очистки от неорганических загрязнений кристаллы выдерживались в хромовой смеси  $H_2SO_4 : K_2CrO_7$  в течение 10 min при комнатной температуре. После этого кристаллы также ополаскивались в деионизованной воде и сушились очищенным воздушным потоком. Перед измерением спектров отражения  $R_{+Z}$  и  $R_{-Z}$  определялся знак полярных поверхностей пьезоэлектрическим методом.



**Рис. 2.** Спектры отражения  $s$ -поляризованного излучения от  $+Z$ - и  $-Z$ -поверхностей ниобата лития.

При исследовании полярных поверхностей кристаллов было обнаружено различие спектров отражения, особенно хорошо заметное в диапазоне 190–260 nm, которое устойчиво повторялось во всех исследуемых образцах. Для корректного представления полученных результатов следует учесть, что прибор Shimadzu UV-2450 является двухканальным спектрофотометром сравнения. Входящие в комплект алюминиевые зеркала предназначены для балансировки измерительного и опорного каналов. Использование спектральной характеристики отражения зеркал  $R_{Al}$  в качестве нормирующей характеристики (т.н. базовой линии) приводит к неопределенности спектров отражения  $R_{+Z}$ ,  $R_{-Z}$ , т.е. положение экстремумов по шкале длин волн и их величины определяются отношением  $R_{+Z}/R_{Al}$  и  $R_{-Z}/R_{Al}$ , а отдельные зависимости  $R_{+Z}$ ,  $R_{-Z}$  и  $R_{Al}$  остаются неизвестными. Измерение по приведенной методике позволяет достоверно определить только отношение спектров  $R_{+Z}/R_{-Z}$  (рис. 1).

Из полученных данных следует, что отражение  $-Z$ -поверхности на несколько процентов превышает отражение  $+Z$ -поверхности. Этого достаточно для надежного выявления необходимой полярной поверхности простыми фотометрическими средствами.

Измерение абсолютных значений интенсивности отражения  $R_{+Z}$ ,  $R_{-Z}$  требует использования иной методики. С этой целью в ра-

Показатели преломления и поглощения Z-среза кристалла

$\lambda, \text{nm}$	190	200	210	220	230	240	250	260
$n$	1.791	2.013	2.236	2.504	2.910	3.341	3.605	3.528
$k$	1.471	1.545	1.627	1.706	1.686	1.494	1.140	0.494
$D_p, \text{nm}$	20.56	20.60	20.54	20.52	21.71	25.57	34.90	83.77

боте применен спектральный эллипсометр J.A. Woollam V-VASE, в котором измерение базовой линии осуществляется непосредственно с выхода источника излучения без использования дополнительных оптических элементов. Исследовались кристаллы Z-среза, освещаемые  $s$ -поляризованным излучением. Угол падения составлял  $17.6^\circ$ , ширина спектральной щели монохроматора —  $1980 \mu\text{m}$ , что соответствует полуширине спектра излучения не более  $4.6 \text{ nm}$ . Диаметр открытой диафрагмы фотоприемника равнялся  $3 \text{ mm}$ . Среднее значение определялось по выборке из 50 измерений. Исследовалась спектральная область собственного поглощения  $250\text{--}310 \text{ nm}$  (рис. 2).

Измеренные спектры отражения имеют заметное отличие для  $+Z$ - и  $-Z$ -поверхностей. Отношение спектров  $R_{+Z}/R_{-Z}$  соответствует полученным на спектрофотометре Shimadzu UV-2450.

Предложенный метод может использоваться для кристаллов ниобата лития малой толщины, в десятки–сотни микрометров без учета отражения от дальней поверхности. Оценим проникновение коротковолнового излучения в кристалл  $D_p$  по уровню  $1/e$  для амплитуды падающей электромагнитной волны (см. таблицу). Воспользуемся известной формулой  $D_p = \lambda/(2\pi k)$ , где  $k$  — комплексная часть показателя преломления. Значения действительной  $n$  и комплексной  $k$  частей показателя преломления для Z-среза кристалла были взяты из литературы [14].

Согласно расчетам, коротковолновое излучение диапазона  $190\text{--}260 \text{ nm}$  проникает в кристалл ниобата лития на глубину десятки нанометров по уровню  $1/e$ . Следовательно, метод спектроскопии отражения применим для кристаллов толщиной десятки–сотни микрометров.

В заключение следует отметить простоту и надежность рассмотренного метода определения знака полярной поверхности по спек-

тру (интенсивности) отражения в ультрафиолетовом диапазоне. Для измерения подходит практически любой стабилизированный источник излучения с длиной волны  $\lambda \leq 260$  nm. Метод является качественным и не предъявляет особых требований к ширине спектра и поляризации излучения источника.

## Список литературы

- [1] *Shur V.Ya., Fejer M.M., Byer R.L. et al. // Appl. Phys. Lett. 1999. V. 75. N 12. P. 1673–1675.*
- [2] *Коханчик Л.С., Палатников М.Н., Щербина О.Б. // ФТТ. 2012. Т. 54. В. 5. С. 905–907.*
- [3] *Емелин Е.В., Ильин А.В., Коханчик Л.С. // ФТТ. 2013. Т. 55. В. 3. С. 489–495.*
- [4] *Залесский В.Г., Шерман А.Б., Фрегатов С.О. // ФТТ. 2001. Т. 43. В. 9. С. 1669–1673.*
- [5] *Dierolf V., Sandmann C. // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 84. N 20. P. 3987–3989.*
- [6] *Muller M., Soergel E., Buse K. // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 83. N 9. P. 1824–1826.*
- [7] *Valdivia C.E., Sones C.L., Scott J.G. et al. // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 86. N 2. P. 022906 (1–3).*
- [8] *Кузьминов Ю.С. Электрооптический и нелинейно-оптический кристалл ниобата лития. М.: Наука, 1987. 264 с.*
- [9] *Максименко В.А., Сюй А.В., Карпец Ю.М. Фотоиндуцированные процессы в кристаллах ниобата лития. М.: Физматлит, 2008. 96 с.*
- [10] *Кострицкий С.М., Новомлинцев А.В. // ФТТ. 1996. Т. 38. В. 5. С. 1613–1616.*
- [11] *Колесников О.М., Кострицкий С.М. // Автометрия. 1995. № 4. С. 60–67.*
- [12] *Сидоров Н.В., Волк Т.Р., Маврин Б.Н. и др. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны. М.: Наука, 2003. 255 с.*
- [13] *Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Калинин В.Т. Сегнетоэлектрические твердые растворы на основе оксидных соединений ниобия и тантала: синтез, исследование структурного упорядочения и физических характеристик. СПб.: Наука, 2001. 304 с.*
- [14] *Palik E.D. Handbook of Optical Constants of Solids. Maryland: Academic Press, 1997. 3224 p.*