

Д.Ю. Сугак^{1,2}, Я.А. Жидачевський¹, А.О. Матковський¹,
І.М. Сольський², Л. Ковач³, Г. Корради³, К. Лендл³

¹Національний університет "Львівська політехніка", Центр "Кристал", Львів, Україна

²Науково-виробниче підприємство "Карат", Львів, Україна

³Науково-дослідний інститут фізики твердого тіла та оптики Угорської академії наук, Будапешт, Угорщина

ВПЛИВ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИХ ВІДПАЛІВ У ПРИСУТНОСТІ КРИСТАЛОУТВОРЮВАЛЬНИХ КОМПОНЕНТ НА ОПТИЧНЕ ПОГЛИНАННЯ КРИСТАЛА НІОБАТУ ЛІТІЮ

© Сугак Д.Ю., Жидачевський Я.А., Матковський А.О.,
Сольський І.М., Ковач Л., Корради Г., Лендл К., 2004

У роботі подано результати дослідження впливу високотемпературного відпалу у присутності кристалоутворювальних (Li_2CO_3 , Nb_2O_5) компонент у відновній (водень, вакуум) атмосфері та на повітрі на оптичне поглинання кристалів конгруентного ніобату літію. Наведено також результати дослідження впливу на оптичне поглинання кристалів опромінення високоенергетичними квантами (γ -кванти, електрони та швидкі реакторні нейтрони).

The paper presents results on influence of the high-temperature treatment in reducing (hydrogen, vacuum) atmosphere and in air with presence of crystal-forming components (Li_2CO_3 , Nb_2O_5) on optical absorption of the congruent lithium niobate crystal. The results on influence of ionizing irradiation (γ -quanta, electrons and fast reactor neutrons) on optical absorption of the crystal are also presented.

Вступ

Монокристали ніобату літію (НЛ), що мають унікальний набір акустоелектронних, акустооптичних, нелінійнооптичних властивостей, відомі та успішно використовуються в електронній техніці вже більше ніж 30 років. Однак чинником, який досі гальмує широке використання кристалів у лазерній техніці, нелінійній, поляризаційній та інтегральній оптиці, є не до кінця зрозуміла природа точкових дефектів структури кристалів, значна залежність оптичних властивостей НЛ від співвідношення основних кристалоутворювальних компонент і, як наслідок, складності в отриманні кристалів, які б мали великий ($\varnothing \geq 80$ мм) діаметр та довжину циліндричної частини ($l \geq 80$ мм) і водночас володіли високою оптичною однорідністю.

Хімічний склад монокристалів НЛ лише у часткових випадках описується хімічною формулою LiNbO_3 . Реальні кристали помітно відхиляються від стехіометричного складу. Якщо при вирощуванні кристалів співвідношення $R = \text{Li}/\text{Nb}$ в розплаві змінюється від 1.2 до 0.8, то в кристали величина R буде міститись в межах від 1.04 до 0.94 [1]. Конгруентне плавлення відбувається при вмісті Li_2O 48...49 мол. %, що відповідає значенню $R \sim 0,94$. Відхилення складу кристала від стехіометричного є основним джерелом виникнення точкових дефектів (вакансій та дефектів заміщення), зарядова компенсація яких легко досягається відповідною комбінацією цих дефектів. Вважається, що надлишок іонів Nb щодо Li в конгруентному НЛ реалізується за рахунок дефектів заміщення Nb_{Li} . Сьогодні в літературі переважає думка, що зарядова компенсація дефектів $(\text{Nb}_{\text{Li}})^{4+}$ відбувається за рахунок вакансій Li. У такому разі хімічна формула НЛ має вигляд $[\text{Li}_{1-5x}\text{Nb}_x\text{O}_{4x}][\text{Nb}]\text{O}_3$.

Ефективним методами впливу на дефектну підсистему кристалів НЛ є їх опромінення високоенергетичними квантами та високотемпературний відпал. У роботі як діючі чинники використано опромінення кристалів γ -квантами, електронами та нейтронами, а також відпал кристалів у

відновній (водень, вакуум) атмосфері та на повітрі в присутності кристалоутворювальних (Li_2CO_3 , Nb_2O_5) компонент та без них. Технологічно відпал в присутності Li_2CO_3 або Nb_2O_5 здійснювався присипанням зразків кристалів порошком Li_2CO_3 або Nb_2O_5 .

Основною метою цієї роботи було дослідження впливу відпалів у присутності кристалоутворювальних компонент на оптичне поглинання кристалів НЛ, оскільки у літературі відсутні такі експериментальні дослідження. Основним методом досліджень був порівняльний аналіз оптичного поглинання кристалів НЛ у видимій області спектра до і після їх обробки.

Вирощування монокристалів ніобату літію

Монокристали НЛ вирощувались методом Чохральського з конгруентного розплаву на установці GALAXIE (Франція) з автоматичним контролем діаметра кристала ваговим методом і радіочастотним індукційним нагріванням. Для вирощування кристалів використовувались платинові тиглі. Кристали вирощувались в напрямку оптичної осі.

Для вирощування кристалів використовувалась шихта ніобату літію виробництва Солікамського магнеєвого заводу марки "осч 9-3" ТУ 6–09–26–517–86. Вихідна сировина для вирощування монокристалів НЛ мала стехіометричний склад. Склад вихідної шихти визначався методом фотометрії полум'я (вміст літію) та гравіметричним методом (вміст ніобію). Аналіз показав, що у вихідній сировині вміст літію міститься в межах 4,36–456 мас.%, а вміст ніобію – в межах 62,9–63,5 мас.%. Такі значення відповідають стехіометричному складу LiNbO_3 .

Для досягнення конгруентного співвідношення компонент в розплаві здійснювалась подвійна перекристалізація шихти. Ця операція також дала змогу понизити вміст неконтрольованих домішок у сировині до рівня менше ніж 10^{-4} мас.%.

Одним з основних чинників, які визначають якість вирощуваного кристала, є створення оптимального градієнта температур в зоні росту. Експерименти дали змогу сконструювати тепловий вузол, який забезпечив необхідні градієнти температур. Схема теплового вузла подана на рис. 1. Він складається з коаксіально встановлених кварцової і корундової труб, всередині яких на столику, зібраному з корундових дисків, встановлено тигель. Теплова ізоляція тигля забезпечувалась корундовою керамікою.

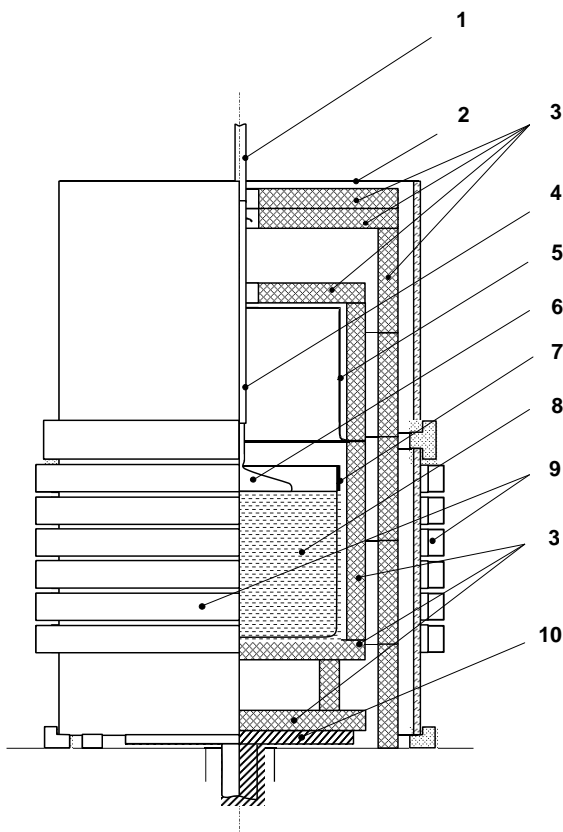


Рис. 1. Тепловий вузол для вирощування кристалів ніобату літію:

- 1 – металевий шток;
- 2 – кварцова труба;
- 3 – корундова кераміка;
- 4 – платинова пробірка;
- 5 – платиновий екран;
- 6 – кристал;
- 7 – платиновий тигель;
- 8 – розплав;
- 9 – індуктор;
- 10 – металевий столик

Конструкція теплового вузла і отримані температурні градієнти, а також експериментально встановлені оптимальні технологічні параметри дали змогу відпрацювати технологічний процес, який дозволяє відтворювано вирощувати якісні кристали НЛ діаметром 80 мм і довжиною циліндричної частини не менше ніж 80 мм.

Монокристали НЛ після вирощування є полідоменними. Монодомінізація після вирощування здійснювалася в пічці відпалу AS-30 (Франція) з програмним керуванням. Монодомінізація відбувається у такій послідовності. Спочатку температуру печі піднімають до 1455 ± 5 К зі швидкістю 70 К/год. Кристал витримують при вказаній температурі протягом 30–40 хв, після чого вмикають джерело живлення. Для кристалів діаметром 80–85 мм при монодомінізації оптимальне значення струму 50 мА, яке можна досягти при напрузі 18–20 В. Монокристал витримують у цьому електричному полі і при вказаній температурі 5 год. Після цього температуру знижують.

Вплив зовнішніх чинників на властивості кристалів ніобату літію

Дослідження впливу іонізуючих випромінювань та термовідпалів на монокристали НЛ переслідувало двояку мету. З одного боку, використання пристроїв на основі НЛ в радіаційних та температурних полях вимагає визначення можливих меж застосування цих матеріалів. З іншого боку, процеси виникнення центрів забарвлення дають змогу “проявляти” дефекти структури, які беруть участь у їх формуванні. Крім того, дослідження впливу високотемпературних відпалів на властивості кристалів актуальне, оскільки дуже часто в технологічних процесах виготовлення функціональних елементів ніобат літію піддається впливу доволі високих (кілька сотень градусів) температур (наприклад, напилення плівок у вакуумі на розігрітій підкладці з НЛ) [2].

Дослідження здійснювались на зразках кристалів у вигляді плоскопаралельних полірованих пластин товщиною 0.9–2.0 мм.

Спектри оптичного пропускання досліджуваних зразків вимірювались у видимій та ближній ІЧ-областях при кімнатній температурі за допомогою спектрофотометра SPECORD M40. Спектри додаткового поглинання, викликані дією зовнішніх чинників, визначалися як

$$\Delta K = \frac{1}{d} \ln \frac{T_1}{T_2}$$

де d – товщина зразка, T_1 та T_2 – пропускання зразка до і після дії зовнішнього чинника відповідно.

Спектр поглинання номінально бездомішкового кристала НЛ наведено на рис. 2.

Опромінення кристалів здійснювалося γ -квантами ($E=1.25$ МеВ) та потоком електронів ($E=3.5$ МеВ), а також швидкими реакторними нейтронами.

Під впливом γ -квантів та електронів при поглинутих дозах 10^3 – 10^7 Гр в спектрах кристалів НЛ виникає широка смуга додаткового поглинання (ДП) в області 30000 – 15000 см^{-1} з двома максимумами в околі 27000 см^{-1} та 20000 см^{-1} (рис. 3). Характер спектра залишається ідентичним як після γ -опромінення, так і після електронного опромінення. Зазначимо, що аналогічний спектр ДП був отриманий в [3] після опромінення рентгенівськими квантами з $E=20$ кеВ до дози 10^5 Гр. Відновлення оптичних спектрів можна досягнути відпаленням опромінених кристалів на повітрі протягом години при температурі 450 К. Із зростанням дози опромінення значення ДП також зростає, але при дозах, більших за 10^5 Гр, залежність $\Delta K(D)$ має тенденцію до насичення.

Описані факти вказують на те, що при гамма- та електронному опроміненні відбувається перезарядження точкових генетичних дефектів кристалів НЛ. Внесок в смугу ДП, викликану гамма- та електронним опроміненням, можуть робити діркові та електронні центри (зокрема, як повідомлялось в [4], O^- -центри (зв'язані малі поляронами)), які виникають внаслідок радіаційної перезарядки генетичних дефектів структури кристала та неконтрольованих домішкових іонів, які практично завжди наявні в кристалах. Енергії γ -квантів та електронів, які використовувались в наших експериментах, є достатніми, щоб створити нові радіаційні дефекти. Однак розрахунки за методикою [5] показують, що навіть при флюенсах електронів 10^{17} см^{-2} з $E=3.5$ МеВ концентрація новоутворених радіаційних дефектів близько 10^{17} см^{-3} , що є значно менше за концентрацію генетичних дефектів в НЛ.

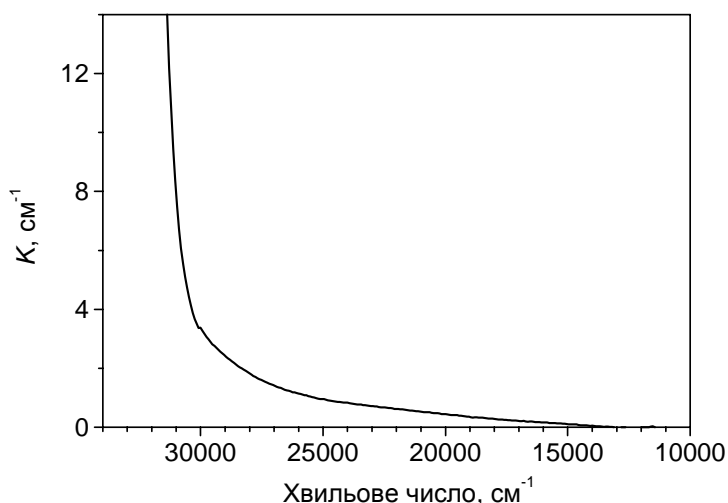


Рис. 2. Спектр оптичного поглинання свіжовиращених кристалів НЛ

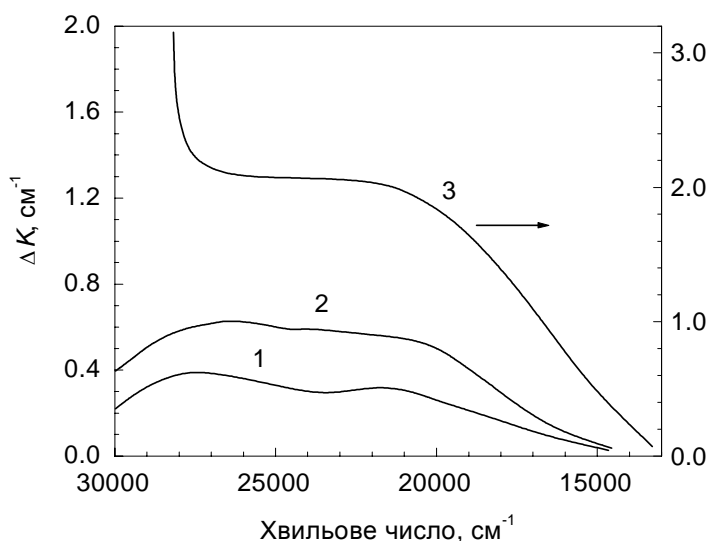


Рис.3. Спектри додаткового поглинання номінально чистого НЛ:

1 – після опромінення γ -квантами ($D=10^6$ Гр); 2 – після опромінення електронами з енергією 3.5 MeV ($D=10^6$ Гр); 3 – після опромінення нейтронами ($\Phi=10^{18}$ см⁻²)

Опромінення кристалів НЛ швидкими реакторними нейтронами при флюенсах опромінення від 10^{14} до 10^{16} см⁻² призводить до виникнення ДП у видимій області спектра (див. рис.3), структура якого є подібною до відповідних спектрів після опромінення γ -квантами чи електронами. Значення ДП після опромінення нейтронами для кристалів НЛ є співмірним із значенням ДП, індукованим у кристалі γ -квантами чи електронами дозами 10^4 - 10^6 Гр. При флюенсах нейтронного опромінення $>10^{17}$ см⁻² спостерігається різке зростання інтенсивності ДП, а також розширення короткохвильового краю поглинання, що свідчить про ефективне утворення нових радіаційних дефектів зміщення. Як доводять теоретичні розрахунки [5], при флюенсах нейтронів 10^{17} - 10^{18} см⁻² концентрація зміщених атомів досягає істотних значень ($\sim 10^{18}$ - 10^{19} см⁻³). Тому утворення кисневих вакансій та утворення на їх основі центрів F-типу слід вважати відповідальним за зростання ДП в цій області флюенсів. При флюенсах $>10^{18}$ см⁻² ріст ДП сповільнюється, проявляючи тенденцію до насичення, що може бути пояснене анігіляцією компонент пар Френкеля при їх значних концентраціях.

Відпал кристалів НЛ у відновлювальній атмосфері (див. рис.4 та 5) призводить до інтенсивного забарвлення кристалів із складною смугою додаткового поглинання в області 30000–10000 см⁻¹, що узгоджується з даними [4, 6, 7]. Причому відпал в атмосфері водню призводить до

інтенсивнішого забарвлення кристала порівняно з відпалом у вакуумі при цій самій температурі. Вважається, що забарвлення кристалів зумовлене утворенням кисневих вакансій (V_O) внаслідок реакції $2O^{2-} \rightarrow O_2 \uparrow + 2V_O + 4e$ та утворенням на їх основі центрів F-типу [6, 7], а також переходом іонів Nb в нижчі валентні стани: $Nb^{5+} \rightarrow Nb^{4+}(Nb^{3+})$ і, зокрема, утворенням біполяронів (два електрони захоплені пасткою $(Nb_{Li})^{4+}-Nb_{Nb}$) [4]. Оскільки практично в будь-якому кристалі НЛ є присутньою домішка іонів заліза, то внаслідок реакції відновлення можуть виникати іони Fe^{2+} ($Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$), які також роблять свій внесок в смугу ДП [8].

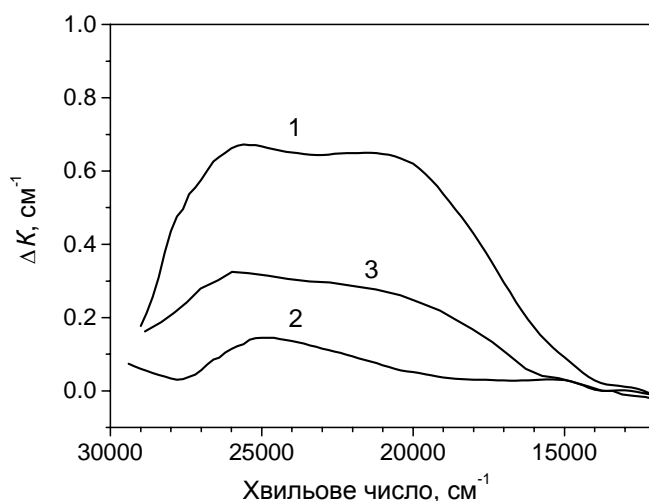


Рис. 4. Спектри додаткового поглинання кристалів НЛ, відпалених у вакуумі при 670 К в присутності кристалоутворювальних компонент (Li_2CO_3 – крива 1; Nb_2O_5 – крива 2) та без них (крива 3)

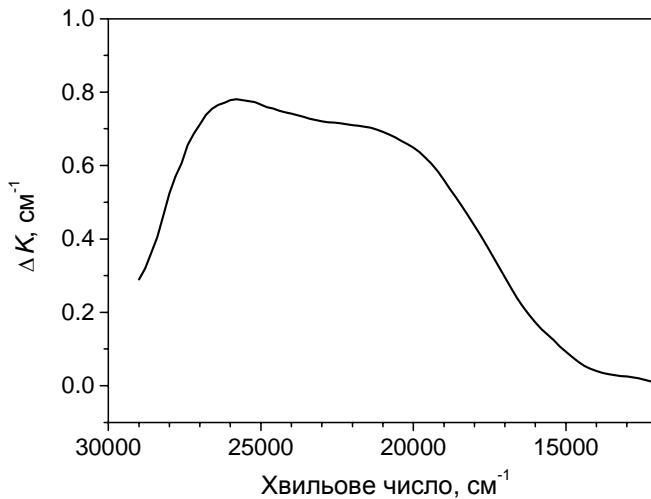


Рис. 5. Спектри додаткового поглинання кристала НЛ, відпаленого в атмосфері водню при 670 К

Відпал кристалів НЛ у вакуумі в присутності карбонату літію викликає подібне за структурою, проте значно інтенсивніше ДП порівняно із “вільним” кристалом, відпаленим за цих самих умов. Присутність пентоксиду ніобію в аналогічних умовах відпалу, навпаки, значно знижує інтенсивність ДП (див. рис.4).

Відпал кристалів в атмосфері водню при 670 К протягом 10 год в присутності карбонату літію робить кристал практично непрозорим. ДП кристала, відпаленого в присутності пентоксиду ніобію, ідентичне ДП “вільного” кристала, відпаленого за цих самих умов.

Відпал кристалів НЛ на повітрі в присутності карбонату літію призводить до виникнення широкої інтенсивної смуги ДП в області $30000\text{--}10000\text{ см}^{-1}$ (див. рис. 6). Відпал кристалів на повітрі без присутності кристалоутворювальних компонент, як відомо, не призводить до помітних змін оптичного поглинання кристалів НЛ. Як показують наші результати, аналогічний відпал в присутності пентоксиду ніобію також не спричиняє жодних змін оптичного поглинання.

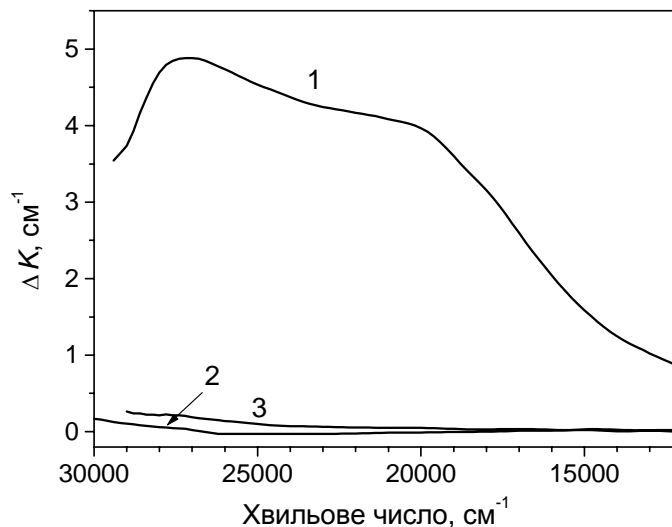


Рис. 6. Спектри додаткового поглинання кристалів НЛ, відпалених на повітрі при 870 K в присутності кристалоутворювальних компонент (Li_2CO_3 – крива 1; Nb_2O_5 – крива 2) та без них (крива 3)

Подані результати свідчать про те, що незалежно від атмосфери відпалу, присутність карбонату літію призводить до забарвлення кристалів подібного до того, як при відпалі кристалів у відновлювальній атмосфері. Можна припустити, що присутність карбонату літію провокує при високій температурі входження в структуру кристала літію, іонізація якого зумовлює перехід іонів Nb в нижчі валентні стани: $\text{Nb}^{5+} \rightarrow \text{Nb}^{4+}(\text{Nb}^{3+})$, подібно до того, як це відбувається у разі відновлювального відпалу кристалів. Коли ж присутність карбонату літію “накладається” із відновлювальною атмосферою відпалу, тоді цей ефект посилюється, що проявляється у ще більшій інтенсивності забарвлення кристалів.

Присутність пентоксиду ніобію під час відпалу не впливає на забарвлення кристалів або ж дає ефект, протилежний до відновлювального відпалу, як це спостерігалось, наприклад, при відпалі у вакуумі.

Висновки

Отримані оптично досконалі монокристали ніобату літію з діаметром близько 80 мм і довжиною циліндричної частини 80 мм .

Досліджено вплив гамма-, електронного та нейтронного випромінювання на оптичне поглинання кристалів НЛ. Показано, що при гамма- та електронному опроміненні при поглинутих дозах до 10^7 Гр , а також нейтронному опроміненні (при флюенсах до 10^{17} см^{-2}) зміни оптичного поглинання відбуваються за рахунок радіаційної перезарядки генетичних дефектів кристала. Ефективне утворення радіаційних дефектів зміщення відбувається при флюенсах нейтронного опромінення $>10^{17}\text{ см}^{-2}$.

Присутність при високотемпературних відпалах карбонату літію незалежно від атмосфери відпалу викликає забарвлення кристалів подібне до того, як при відпалі кристалів у відновлювальній атмосфері. Цей ефект пояснюється входженням в структуру кристала літію, іонізація якого зумовлює перехід іонів Nb в нижчі валентні стани.

Присутність пентоксиду ніобію під час високотемпературного відпалу не впливає на забарвлення кристалів або ж, навпаки, зменшує забарвлення кристалів при відновлювальному відпалі.

Робота виконана в рамках проектів "Катіон" та М/216-2003 Міністерства освіти і науки України.

1. Кузьминов Ю.С. *Электрооптический и нелинейнооптический кристалл ниобата лития.* – М., 1987.

2. Кондратьев С.Н., Петржик Е.А. *Материалы для устройств на поверхностных и приповерхностных акустических волнах // Зарубежная радиоэлектроника.* – 1986. №1. – С. 31–40.

3. Volk T.R., Rubinina N.M. // *Phys. Stat. Sol. (a).* – 1988. – Vol. 108, No. 2. – P. 437–442.

4. Schirmer O.F., Thiemann O., Wohlecke M. // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1991. – Vol. 52, No. 1. – P. 185–200.

5. Ubizskii S.B., Matkovskii A.O., Mironova-Ulmane N., Skvortsova V., Suchocki A., Zhydachevskii Y.A., Potera P. // *Phys. Stat. Sol. (a)* – 2000. – Vol. 177. – P. 349–366.

6. Arizmendi L., Cabrera J.M., Agullo-Lopez F. // *J. Phys. C: Solid State Phys.* – 1984. – Vol. 17. – P. 515–529.

7. Матковский А.О., Копко Б.Н., Прыриз Я.В., Цаль Н.А. // *Укр. физ. журн.* – 1989. – Т. 34, № 1. – С. 25–30.

8. Ахмадуллин И.Ш., Голенищев-Кутузов В.А., Мигачев С.А., Миронов С.П., // *Физика твердого тела.* – 1995. – Т. 37, № 2, – С. 415–421.

Г.В. Кеньо, С.Ф. Кошель

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра напівпровідникової електроніки

КОНТРОЛЬ ПАРАМЕТРІВ СТРУКТУР “КРЕМНІЙ–НА–ІЗОЛЯТОРІ” ЗА ДАНИМИ ВОЛЬТ-ФАРАДНИХ ХАРАКТЕРИСТИК

© Кеньо Г.В., Кошель С.Ф., 2004

Подано теоретичні високочастотні вольт-фарадні характеристики МДНДН-структури. Показано характер впливу параметрів структури (рівнів легування підкладки та напівпровідникового шару і товщин діелектричних шарів) на залежність ємності від напруги. Виконана оцінка впливу вбудованих зарядів у діелектриках на величини зміщення ВФХ по осі напруг. Показана можливість отримання інформації про параметри шарів і стан меж розділу напівпровідник-діелектрик в структурі “кремній-на-ізоляторі” за даними реальних ВФХ.

In this work the theoretical high-frequency C – V characteristics of MISIS structure is presented. The character of influence of the structure parameters (dopant level of substrate and semiconductor layer, dielectric layers thicknesses) on the volt-capacitance dependence is shown. The influence of dielectric fixed charges on the shift value of C–V characteristic along voltage axes estimated. The possibility of obtaining the information about the layers parameters and semiconductor – insulator interface state in the “silicon-on-insulator” structure according to experimental C–V characteristics is shown.

Вступ

Важливим завданням, що виникає під час проектування і розроблення тривимірних інтегральних схем на основі КНІ структур, є розробка доступних методів контролю їх реальних параметрів на основі теоретичного аналізу польових ефектів в структурах метал – діелектрик – напівпровідник – діелектрик – напівпровідник і, як наслідок, науково обґрунтований пошук оптимальних параметрів структури активних компонентів.