

Спектры оптического поглощения в диффузионно-легированных кристаллах LiNbO₃:Cu

С. М. Шандаров, М. Г. Кистенева, А. С. Акрестина, А. А. Колмаков, Э. В. Комов

Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, Томск, Россия,
e-mail: m-kisteneva@mail.ru

Представлены результаты экспериментальных исследований спектральных зависимостей оптического поглощения в кристаллах ниобата лития X -среза, легированных медью методом высокотемпературной диффузии при температуре от 600 до 800 °C. Показано, что эти зависимости характеризуются широкими полосами поглощения в спектральных диапазонах 310 – 600 нм и 770 – 1100 нм вследствие примесного поглощения ионами Cu⁺ и Cu²⁺. Определены значения средней концентрации ионов Cu⁺ и Cu²⁺, возрастающих с увеличением температуры диффузии.

Ключевые слова: ниобат лития; оптическое поглощение; спектральная зависимость, диффузия.

Optical absorption spectra in diffusion-doped LiNbO₃:Cu

S. M. Shandarov, M. G. Kisteneva, A. S. Akrestina, A. A. Kolmakov, E. V. Komov

Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, Tomsk, Russia,
e-mail: m-kisteneva@mail.ru

This work investigates the absorption spectra of X -cut diffusion-doped LiNbO₃:Cu crystals in the range of 300–1100 nm. Diffusion doping was carried out at temperature from 600 to 800 °C. These dependences were characterized by broad bands in the spectral ranges of 310–600 nm, and 770 – 1100 nm. This is due to impurity absorption by Cu⁺ and Cu²⁺ ions. The values of average concentrations Cu⁺ and Cu²⁺ ions were determined. These concentrations increased with increasing diffusion temperature.

Keywords: lithium niobate; optical absorption; spectral dependence, diffusion.

Введение

Элементы на основе ниобата лития (LiNbO₃) широко используются в интегрально-оптических устройствах и системах обработки оптической информации. Это обусловлено его высокими электрооптическими и нелинейно-оптическими свойствами, многофункциональностью и технологичностью. Одной из важных особенностей LiNbO₃ является присущая ему изоморфная структура, что позволяет управлять его свойствами в широких пределах. Такое управление осуществляется путем варьирования состава относительно стехиометрии и/или легирования различными примесями.

Достаточно много исследований [1, 2] посвящено кристаллу LiNbO₃:Fe, применяемому в качестве фоторефрактивного материала для голограммической записи информации. В том числе, объемно-легированный кристалл LiNbO₃:Fe используется в оптических пинцетах, так как ионы железа обеспечивают высокий фотовольтаический отклик [3, 4].

Следует заметить, что легированный медью кристалл $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}$ также является материалом с хорошими фотовольтаическими свойствами [5]. Тем не менее, в настоящее время влияние катионов Cu на особенности структуры $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}$, ее дефектность, и нелинейно-оптические и сегнетоэлектрические свойства изучены недостаточно полно. Образцы $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}$ могут быть получены методом высокотемпературной диффузии Cu из металлических и оксидных пленок в нелегированные подложки ниобата лития [6–9]. Возможность регулирования концентрации примеси и толщины микроструктурированного слоя является важным преимуществом по сравнению с традиционным способом легирования путем добавления примеси в исходную шихту. Диффузионное легирование медью приводит к появлению дефектов в виде ионов в зарядовых состояниях Cu^+ и Cu^{2+} , которые оказывают влияние как на оптические, так и на фотовольтаические свойства $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}$ [6–9]. Эти дефекты играют роль донорных и ловушечных центров, от которых зависит эффективность формирования электрических полей в фотовольтаических пинцетах [10].

Целью настоящей работы является экспериментальное исследование влияния температуры диффузии на спектральные зависимости оптического поглощения в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}$.

1. Экспериментальные результаты

В экспериментах исследовались пять оптически полированных пластин из конгруэнтного ниобата лития X-среза размерами $2 \times 5 \times 15 \text{ mm}^3$. Пластина 1 оставалась нелегированной и использовалась в качестве контрольного образца. На X-поверхности пластин ниобата лития (образцы 2, 3, 4 и 5) наносились медные пленки толщиной 800 нм. На пластины 2 и 3 покрытие наносилось с двух сторон, на пластины 4 и 5 – с одной. Далее в атмосфере аргона проводилась диффузия в течение 12 часов при различных температурах, значения которых приведены в табл. 1. Затем происходил последующий процесс естественного охлаждения за время порядка 12 часов. Спектральные зависимости оптического пропускания для нелегированного (пластина 1) и легированных образцов (пластины 2–5) регистрировались на спектрофотометре СФ-56 в диапазоне 310 – 1100 нм.

Таблица 1
Параметры образцов и условия диффузионного легирования

№ пластины	Размеры	Толщина пленки меди	Температура диффузии, °C
1	$2 \times 5 \times 15 \text{ mm}^3$		
2	$2 \times 5 \times 15 \text{ mm}^3$	800 нм, с двух сторон	600
3	$2 \times 5 \times 15 \text{ mm}^3$	800 нм, с двух сторон	700
4	$2 \times 5 \times 15 \text{ mm}^3$	800 нм, с одной стороны	750
5	$2 \times 5 \times 15 \text{ mm}^3$	800 нм, с одной стороны	800

На рис. 1 приведены экспериментальные спектральные зависимости коэффициента пропускания $T(\lambda)$ нелегированного и легированных медью кристаллов ниобата лития. Как видно из рис. 1, для образца $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}$, легированного при темпе-

ратуре $T_1 = 600$ °C, наблюдалось уменьшение оптического пропускания в спектральном диапазоне $\lambda = 320\text{--}500$ нм, по сравнению с исходными значениями, наблюдавшимися до проведения диффузии. На длине волны 335 нм уменьшение коэффициента пропускания составило 37,5 %. Увеличение температуры диффузии до $T_3 = 750$ °C приводило к уменьшению оптического пропускания в спектральных диапазонах 320–650 нм и 820–1100 нм. При этом в диапазоне 345–440 нм коэффициент пропускания падал более чем на 60 %, а при температуре отжига $T_4 = 800$ °C он уменьшался во всем исследованном спектральном диапазоне.

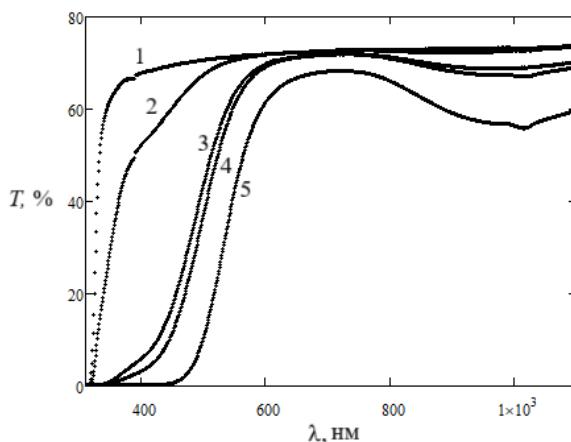


Рис. 1. Спектральные зависимости коэффициента пропускания ниобата лития:
1 – для нелегированного образца; 2–5 – для легированных медью образцов при температурах диффузии $T_1 = 600$ °C, $T_2 = 700$ °C, $T_3 = 750$ °C и $T_4 = 800$ °C соответственно

Из полученных данных по известной методике [11] были определены усредненные по толщине спектральные зависимости показателя поглощения, представленные на рис. 2. Для образца № 5 с большим поглощением на длинах волн 310–414 нм (2) спектр поглощения приведен в диапазоне 415–1100 нм.

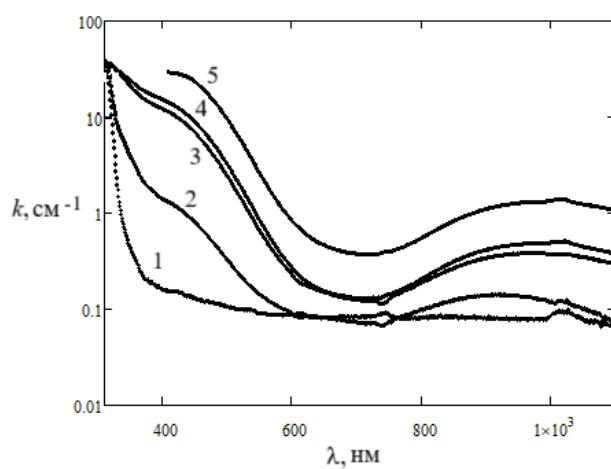


Рис. 2. Спектральные зависимости показателя поглощения в ниобате лития:
1 – в нелегированном образце; 2–5 – в легированных медью образцах при температурах диффузии $T_1 = 600$ °C, $T_2 = 700$ °C, $T_3 = 750$ °C, $T_4 = 800$ °C соответственно

Увеличение температуры диффузии приводит к значительному росту показателя поглощения кристаллов LiNbO₃:Cu в спектральном диапазоне 310–600 нм. Максимальное увеличение показателя поглощения для образца 2 наблюдалось на длине волны 320 нм и составило величину $\Delta k_2 \sim 8,42 \text{ см}^{-1}$. Для образцов 3 и 4 максимальное увеличение показателя поглощения $\Delta k_{3,4} \sim 29 \text{ см}^{-1}$ было зафиксировано на длине волны 327 нм.

2. Анализ и обсуждение результатов

Как видно из рис. 2, в кристаллах LiNbO₃:Cu наблюдаются две широкие полосы поглощения. Для образца 2 эти две полосы проявляются в спектральных диапазонах 325–600 нм и 770–1100 нм. С увеличением температуры диффузии до 700–800 °C (образцы 3–5) происходит уширение этих полос и значительное увеличение усредненного показателя поглощения.

Появление полос поглощения в диапазонах 315–600 нм, и 770–1100 нм в кристаллах LiNbO₃:Cu связывается с примесным поглощением центрами Cu⁺ и Cu²⁺ [6, 7]. Концентрацию ионов в зарядовых состояниях Cu⁺ и Cu²⁺ в кристаллах LiNbO₃:Cu можно рассчитать по формулам [6]:

$$C_{\text{Cu}^+} = 2 \cdot 10^{21} \cdot k_{477 \text{ нм}}, \quad (1)$$

$$C_{\text{Cu}^{2+}} = 6,8 \cdot 10^{22} \cdot k_{1040 \text{ нм}}, \quad (2)$$

где C_{Cu^+} и $C_{\text{Cu}^{2+}}$ – концентрации ионов в состояниях Cu⁺ и Cu²⁺; а $k_{477 \text{ нм}}$ и $k_{1040 \text{ нм}}$ – значения показателя поглощения на длинах волн 477 и 1040 нм.

Выражения (1) и (2) позволили оценить средние значения концентрации ионов Cu⁺ и Cu²⁺ для кристаллов LiNbO₃:Cu, легированных при различных температурах. Эти значения приведены в табл. 2.

Таблица 2

Расчетные средние значения концентрации ионов в состояниях Cu⁺ и Cu²⁺ в диффузионно-легированных кристаллах LiNbO₃:Cu

№ пластины	Температура диффузии, °C	$C_{\text{Cu}^+}, \text{M}^{-3}$	$C_{\text{Cu}^{2+}}, \text{M}^{-3}$
2	600	$1,01 \cdot 10^{23}$	$7,23 \cdot 10^{23}$
3	700	$8,23 \cdot 10^{23}$	$2,43 \cdot 10^{24}$
4	750	$1,08 \cdot 10^{24}$	$3,14 \cdot 10^{24}$
5	800	$3,05 \cdot 10^{24}$	$8,65 \cdot 10^{24}$

Как видно из табл. 2, увеличение температуры диффузии меди с 600 С до 800 °C приводит к увеличению концентрации как ионов Cu⁺, так и ионов Cu²⁺, более чем на порядок.

Заключение

Таким образом, диффузионное легирование медью кристаллов ниобата лития приводит к уменьшению оптического пропускания в спектральном диапазоне 310–1100 нм, по сравнению с исходными значениями, наблюдавшимися до проведения диффузии. На спектральной зависимости оптического поглощения наблюдаются широкие полосы в областях 310–600 и 770–1100 нм, связанные с примесного поглощением центрами в зарядовых состояниях Cu^+ и Cu^{2+} . Средние значения концентрации этих ионов растут с увеличением температуры диффузии.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки и высшего образования Российской Федерации в рамках Госзадания FEWM-2023-012 на 2023 – 2025 гг.

Библиографические ссылки

1. Arizmendi, L. Photonic applications of lithium niobate crystals // Physica Status Solidi (A). 2004. Vol. 201, iss. 2. P. 253–283
2. Максименко, В. А., Фотоиндущированные процессы в кристаллах ниобата лития. / В. А. Максименко, А. В. Сюй, Ю. М. Каппец. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. 96 с.
3. Highly reduced iron-doped lithium niobate for optoelectronic tweezers / M. Esseling [et al.] // Appl. Phys. B. 2013. Vol. 113, iss. 2. P. 191–197.
4. Optimization of particle trapping and patterning via photovoltaic tweezers: role of light modulation and particle size / J. Matarrubia [et al.] // J. Phys. D Appl. Phys. 2014. Vol. 47, iss. 26. P. 265101.
5. Volk T. and Wöhlecke M. Lithium Niobate. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 2008.
6. Photorefractive properties of LiNbO_3 crystals doped by copper diffusion / K. Peithmann [et al.] // Physical Review B. 2000. Vol. 61, iss. 7. P. 4615–4620.
7. Динамика формирования пропускающих голограмм в кристаллах ниобата лития, легированных медью методом высокотемпературной диффузии / К. М. Мамбетова [и др.] // Известия высших учебных заведений. Радиофизика. 2014. Т. 57, № 8–9. С. 675–682.
8. Динамические фоторефрактивные голограммы в диффузионно-легированных кристаллах ниобата лития: технология и применение / С. М. Шандаров [и др.] // ХОЛОЭКСПО 2024: XXI Межд. конф. по голографии и прикл. оптич. технологиям: тезисы докл. М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана. 2024. С. 270–273.
9. Динамические фоторефрактивные голограммы в кристаллах LiNbO_3 , легированных методом термической диффузии / А. А. Колмаков [и др.] // Оптический журнал. 2025. Т. 92. № 7. С. 26–34.
10. Агрегирование диэлектрических наночастиц на X-срезе кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}$ электрическими полями фоторефрактивных голограмм / К. М. Мамбетова [и др.] // Известия высших учебных заведений. Физика. 2019. Т. 62, № 4 (736). С. 89–93.
11. Уханов Ю. И. Оптические свойства полупроводников. Под ред. В.М. Тучкевича. – Москва: Наука; 1977. 366 с.