

## Низкотемпературная электропроводность кристаллов ниобата лития конгруэнтного состава

© И.Ш. Ахмадуллин, В.А. Голенищев-Кутузов, С.А. Мигачев, С.П. Мионов

Казанский физико-технический институт Российской академии наук, 420029 Казань, Россия

(Поступила в Редакцию 18 августа 1997 г.)

В окончательной редакции 28 ноября 1997 г.)

В интервале температур 80–450 К исследована электропроводность кристаллов ниобата лития в зависимости от условий окислительно-восстановительного отжига. Результаты интерпретируются в рамках поляронной электропроводности в области температур от комнатной и выше. Понижение температуры измерения приводит к "вымораживанию" поляронов малого радиуса, и определяющим механизмом электропроводности становятся прыжки биполяронов Гайтлера–Лондона по незаполненным узлам  $Nb_{Li}$ .

Исследованию механизмов электропроводности кристаллов ниобата лития (НЛ) —  $LiNbO_3$  — посвящен ряд работ [1–4]. Интерес к изучению свойств НЛ был вызван его разнообразными возможными применениями в устройствах электрооптической модуляции лазерного излучения, генерации оптических гармоник, записи оптической информации и т. д. Для подобных применений НЛ весьма важными являются знание оптических и электрических свойств кристаллов и возможность влиять на них в нужном направлении.

Было установлено, что электропроводность кристаллов и их оптические свойства обнаруживают сильную зависимость от термообработки в восстановительно-окислительных режимах, а также от процентного соотношения катионов  $[Li]/[Nb]$  в составе [1–3]. В частности, в работах [1,3] было найдено, что в области температур  $T \sim 600$ – $1300$  К зависимость электропроводности от парциального давления кислорода  $p_O$  в окружающей атмосфере при низких  $p_O$  ( $< 1$  Torr) пропорциональна  $p_O^{-1/4}$ . Была установлена и корреляция оптических свойств НЛ и состава атмосферы термоотжига. Изменения были отнесены на счет потери образцами атомарного кислорода и образования в результате этого свободных электронов, при последующем снижении температуры захватываемых ловушками в запрещенной зоне кристалла.

В ранних работах результаты интерпретировались в рамках модели образования дефектных центров  $F$ -типа (анионная вакансия  $V_O$  с одним или двумя захваченными электронами) [1]. В более поздних работах [3,5] такая интерпретация была по ряду причин отвергнута, и к настоящему моменту более адекватной считается модель, объясняющая электрические и оптические свойства НЛ и их изменение при окислительно-восстановительных термоотжигах наличием в кристаллах избытка ионов  $Nb^{5+}$ . Следствием этого является образование большого количества ионов  $Nb^{5+}$ , занимающих позиции  $Li^+$ , т. е. дефектов вида  $Nb_{Li}$  (antisite defect). Кроме того, дефекты  $Nb_{Li}$  являются глубокими электронными ловушками, образующими при захвате электронов поляроны и биполяроны [5].

В работе [2] были проведены исследования процессов электропроводности, измерения эффекта Холла и термоэдс, которые, по мнению автора, очень хорошо согласовывались с моделями прыжковой электронной проводимости между состояниями поляронов малого радиуса, в качестве которых принимались  $Nb_{Nb}$ . Однако присущая кристаллам НЛ высокая степень отклонения состава от стехиометрического приводит к тому, что свободные электроны будут захватываться не регулярными  $Nb_{Nb}$ , а образующими более глубокие ловушки  $Nb_{Li}$ . В связи с этим в интерпретацию получаемых экспериментальных результатов необходимо вносить связанные с данным обстоятельством существенные изменения. Другой аспект заключается в том, что из-за присущей кристаллам  $LiNbO_3$  высокой концентрации  $Nb_{Li}$  (для кристаллов так называемого конгруэнтного состава соотношение  $[Li]/[Nb] = 0.94$  и "дефектные"  $Nb_{Li}$  занимают около 1% всех позиций Li) важную роль начинают играть более сложные агрегаты дефектов (кластеры), концентрацией которых в определенных пределах можно управлять посредством термического отжига. Третий аспект заключается в том, что низкотемпературная область ( $T < 300$  К) электропроводности кристаллов НЛ не изучена, а исследование особенностей процессов электропроводности при этих температурах позволяет выяснить более тонкие детали электрических и оптических свойств НЛ. Поэтому нами было предпринято изучение процессов электропроводности кристаллов НЛ в температурной области  $T \sim 80$ – $450$  К в зависимости от условий их окислительно-восстановительной термообработки.

### 1. Методика и результаты измерений

Эксперименты велись на кристаллах, выращенных методом Чохральского из конгруэнтного расплава. Образцы были номинально чистыми, но, по данным ЭПР, содержали парамагнитные примеси, преимущественно Fe ( $\sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ), а также Mn и Cr ( $< 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ). Образцам придавалась форма прямоугольных паралле-

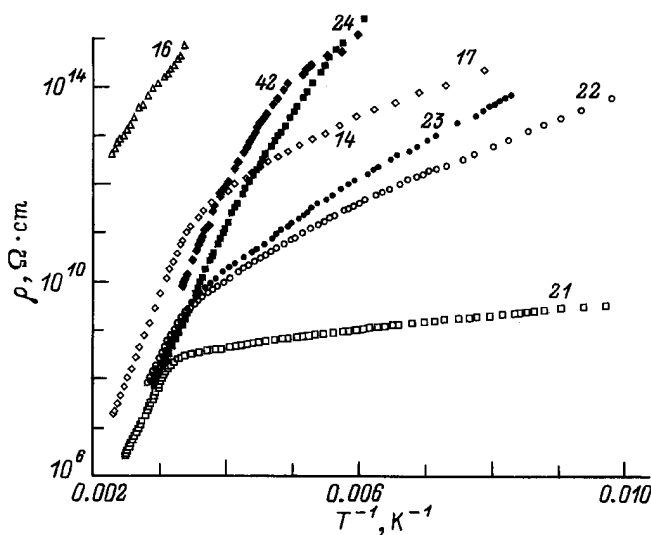
лепидов размером  $8 \times 4 \times 0.5$  mm. После соответствующего отжига на поверхности размером  $8 \times 4$  mm напылялись алюминиевые электроды. Для исключения вклада электропроводности поверхностного слоя торцы образцов шириной 0.5 mm шлифовывались. Измерения электропроводности велись по постоянному току с использованием тераомметра Е6-13А. В большинстве экспериментов измерительный ток  $I$  шел вдоль оси  $x$  (координаты выбраны обычным образом:  $z \parallel c$ ;  $x \perp$  плоскости зеркального отражения) кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ . Окислительно-восстановительные отжиги велись в атмосфере кислорода (окисление) либо в вакууме ( $\sim 10^{-2}$  Torr; восстановление). Скорость подъема и снижения температуры до требуемой  $t_{\text{ann}}$  составляла 200 К/ч. Температура образца  $T$  в процессе измерений электропроводности контролировалась с точностью до 0,2 К термопарой медь-константан, предварительно откалиброванной по соответствующим реперным точкам фазовых переходов  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ . Температурные зависимости удельного электросопротивления  $\rho(T)$  образцов, подвергнутых термическому отжигу в различных условиях, приведены на рисунке.

Полученные результаты можно аппроксимировать выражением

$$\rho^{-1}(T) = \rho_1^{-1} \exp(-E_1/kT) + \rho_3^{-1} \exp(-E_3/kT), \quad (1)$$

где энергии активации  $E_1$  и  $E_3$  в зависимости от температуры восстановления представлены в табл. 1. Измеренные нами значения энергий активации в более высокотемпературной области ( $E_1$ ) удовлетворительно согласуются с полученными в [2].

Для  $E_3$  следует отметить наблюдаемую тенденцию к уменьшению величины при увеличении продолжительности отжига при фиксированной  $t_{\text{ann}}$  (табл. 2).



Температурные зависимости удельного электросопротивления различных образцов  $\text{LiNbO}_3$ . Описание образцов приведено в табл. 1.

**Таблица 1.** Измеренные энергии активации в зависимости от условий отжига

Номер образца	Условия отжига	$E_1, \text{eV}$	$E_3, \text{eV}$
16 ( $I \parallel x$ )	Кислород, 7 h, 870 K	$0.39 \pm 0.02$	—
14 ( $I \parallel x$ )	Вакуум, 7 h, 720 K	$0.72 \pm 0.04$	$0.12 \pm 0.02$
17 ( $I \parallel x$ )	Вакуум, 7 h, 870 K	$0.62 \pm 0.04$	$0.03 \pm 0.01$
21 ( $I \parallel x$ )	Вакуум, 7 h, 970 K	$0.55 \pm 0.04$	$0.026 \pm 0.01$
22 ( $I \parallel x$ )	Вакуум, 7 h, 1070 K	$0.62 \pm 0.04$	$0.12 \pm 0.02$
23 ( $I \parallel x$ )	Вакуум, 7 h, 1170 K	$0.62 \pm 0.04$	$0.13 \pm 0.04$
24 ( $I \parallel x$ )	Вакуум, 7 h, 1270 K	$0.62 \pm 0.04$	$0.34 \pm 0.04$
42 ( $I \parallel z$ )	Вакуум, 7 h, 970 K	$0.62 \pm 0.04$	—

**Таблица 2.** Зависимость энергии активации  $E_3$  от продолжительности восстановительного отжига

Продолжительность отжига, h	$E_3, \text{eV}$ ( $I \parallel x, t_{\text{ann}} = 870 \text{ K}$ )
1	$0.3 \pm 0.04$
2.5	$0.17 \pm 0.04$
7	$0.03 \pm 0.01$
14	$0.03 \pm 0.01$

В образцах с направлением прикладываемого напряжения вдоль  $z$  (образец № 42) и для отожженного в окислительных условиях (образец № 16) активационные участки кривых имелись только в высокотемпературной области (см. рисунок).

## 2. Обсуждение результатов

Существование двух энергий активации в соответствии с [6] указывает на наличие двух механизмов электропроводности, которые можно связать с качественными особенностями электронного спектра НЛ. Поскольку зона проводимости НЛ формируется в основном  $4d$ -состояниями Nb, электрон-фононное взаимодействие относительно велико, что приводит к поляронному эффекту, определяющему электропроводность при  $T \geq 300 \text{ K}$  [2]. При этом энергии связи полярона  $W_p$  по разным оценкам  $\approx 0.7-0.8 \text{ eV}$  [2,5], что дает для энергии активации поляронного хоппинга  $W_h = W_p/2$  [7]  $\approx 0.35-0.4 \text{ eV}$ . Учитывая также то, что уровень Ферми в НЛ лежит ниже дна зоны проводимости на  $\sim 0.26 \text{ eV}$  [2], получим энергию активации прыжковой электропроводности  $E_h = 0.61 \text{ eV}$ , что находится в удовлетворительном согласии со значением энергии активации  $E_1$ , полученные нами. Используя значение  $W_p$ , можно получить оценку для ширины поляронной зоны  $\Delta_p = D/2 \exp(-\lambda^2/2\beta\omega_0) \approx 0.03 \text{ eV}$  (где  $D (\sim 2 \text{ eV})$  — ширина зоны проводимости НЛ,  $\lambda$  — постоянная электрон-фононного взаимодействия,  $\beta$  — жесткость кристалла,  $\omega_0 (\sim 10^{14} \text{ Hz})$  — характерная частота колебаний ионов).

В конгруэнтном кристалле НЛ существуют дефекты  $\text{Nb}_{\text{Li}}^{5+}$  с концентрацией порядка  $2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , которые заряжены по отношению к решетке (избыточный заряд  $q = +4$  скомпенсирован вакансиями в катионной подрешетке). Эти дефекты создают флуктуирующий кулоновский потенциал, характерная величина которого  $\delta V_c = 4e^2/\epsilon r_c$  [6] порядка  $0.1\text{--}0.2 \text{ eV} > \Delta_p$  (где  $\epsilon = 30\text{--}80$  — статическая диэлектрическая проницаемость НЛ,  $r_c = 17 \text{ \AA}$  для  $[\text{Nb}_{\text{Li}}^{5+}] \approx 2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  — среднее расстояние между ионами  $\text{Nb}_{\text{Li}}^{5+}$ ). Поэтому поляроны при низких температурах (режим туннелирования) локализованы на ионах  $\text{Nb}_{\text{Li}}^{5+}$ . Такие центры обуславливают оптическую полосу поглощения с центром вблизи  $1.6 \text{ eV}$ . Более важным, однако, является то, что в мягких решетках (в частности, в сегнетоэлектриках) поляронный газ неустойчив к образованию гайтлер–лондоновских синглетных биполяронов [8,9], т.е. пар ( $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}\text{--Nb}_{\text{Nb}}^{4+}$ ) в случае НЛ, и даже андерсоновских биполяронов [10], центров  $\text{Nb}_{\text{Li}}^{3+}$  в НЛ. Последний случай, как показал анализ [11], в ниобате лития не реализуется. Биполяроны же Гайтлера–Лондона в НЛ реализуются и обладают широкой оптической полосой поглощения в видимом и УФ-диапазонах [5]. При этом энергия связи биполярона  $\Delta_b$  порядка  $0.26 \text{ eV}$  [12], что больше ширины поляронной зоны  $\Delta_p$ . В этом случае при низких температурах, как показано в [8,9], существует узкая (с шириной  $< \Delta_p$ ) биполяронная зона, в которой биполяроны движутся в окружении облака виртуальных поляронов.

При низких температурах проявляется эффект ”вымораживания” поляронов малого радиуса [8–10], когда заселено только биполяронное состояние (это подтверждается и оптическими данными), а число поляронов пренебрежимо мало (по нашим оценкам, при  $T = 100 \text{ K}$  доля поляронов составляет величину порядка  $10^{-7}$ ). Это находит отражение в изменении характера зависимости  $\rho$  от температуры (см. рисунок). В этой области температур доминирует второе слагаемое в (1). Однако туннелирование по биполяронной зоне ( $W_h = 0$ ), которого следовало бы ожидать [8–10], не происходит, так как разброс случайного кулоновского поля  $\delta V_c$  дефектов  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\delta V_c > \Delta_p > \Delta_b$ , что удовлетворяет условию андерсоновской локализации носителей. Поэтому электропроводность кристалла НЛ носит примесный характер,  $\rho^{-1} \sim \exp(-E_3/kT)$ , с энергией активации  $E_3$ , определяемой характерной величиной разброса кулоновских полей  $\delta V_c$  дефектов  $\text{Nb}^{5+}$  [6], т.е.  $E_3 \sim \delta V_c \sim 0.1 \text{ eV}$  на средних расстояниях  $r_c$ , как отмечалось выше, что удовлетворительно согласуется с данными табл. 1. Кроме того,  $\delta V_c$ , очевидно, зависит от концентрации электронов, инжектированных в кристалл в результате восстановительного отжига. При малой концентрации биполяронов ( $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}\text{--Nb}_{\text{Nb}}^{4+}$ ) (т.е. при низкой температуре восстановительного отжига), когда среднее расстояние между ними много больше  $r_c$ , величина  $\delta V_c \approx 0.1 \text{ eV}$  и энергия активации  $E_3$  перескоков биполяронов  $\approx 0.1 \text{ eV}$ . При увеличении концентрации биполяронов характерная величина разброса кулоновского потенциала  $\delta V_c$  уменьшается, так как эффективно

возрастает среднее расстояние между незанятыми  $\text{Nb}_{\text{Li}}^{5+}$  (в пределе идеального кристалла этот разброс равен нулю). Поэтому уменьшается и энергия активации  $E_3$ . Увеличение энергии активации  $E_3$  для  $t_{\text{ann}} > 1000 \text{ K}$  (табл. 1) мы предположительно связываем с повышением степени дефектности образца при значительном увеличении температуры восстановительного отжига.

Из приводимых экспериментальных данных следует, что удельная электропроводность ниобата лития в направлении вдоль оптической оси при охлаждении кристалла оказывается значительно худшей (на 5–6 порядков), чем в перпендикулярном направлении. Для выяснения природы этого явления необходимы дополнительные исследования.

При температурах  $T \geq 300 \text{ K}$  появляется заметная концентрация термически возбужденных поляронов, подвижность которых в соответствии с [10] значительно выше биполяронной, и механизм проводимости меняется на поляронный с энергией активации  $E_1$ , определяемой электрон-фононным взаимодействием:  $E_1 = \lambda^2/2\beta$  [7]. Теперь энергия активации  $E_1$ , как видно из табл. 1, слабо зависит от концентрации инжектированных в кристалл электронов (т.е. температуры вакуумного отжига).

Таким образом, результаты работы свидетельствуют о преобладании поляронного механизма электропроводности в области температур от комнатных и выше, в то время как понижение температур измерений до близких к температуре жидкого азота приводит к ”вымораживанию” поляронов малого радиуса, и определяющим механизмом электропроводности в ниобате лития становятся пряжки биполяронов Гайтлера–Лондона по незаполненным узлам  $\text{Nb}_{\text{Li}}^{5+}$ .

Авторы признательны Б.М. Хабибуллину за полезные обсуждения и И.Г. Замалееву за напыление пленок.

## Список литературы

- [1] P.J. Jorgensen, R.W. Bartlett. *J. Phys. Chem. Sol.* **30**, 12, 2639 (1969).
- [2] P. Nagels. *The Hall Effect and its Applications* / Ed. C.L. Chien and C.R. Westlake. Plenum Press, N. Y. (1980). P. 253.
- [3] D.M. Smyth. *Ferroelectrics* **50**, 93 (1983).
- [4] Qi Wang, Shuyan Leng, Yansheng Yu. *Phys. Stat. Sol. (b)* **194**, 661 (1996).
- [5] O.F. Schirmer, O. Thieman, M. Wohlecke. *J. Phys. Chem. Sol.* **52**, 185 (1991).
- [6] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *Электронные свойства легированных полупроводников*. Наука, М. (1979).
- [7] I.G. Austin, N.F. Mott. *Adv. Phys.* **18**, 71, 41 (1969).
- [8] A. Alexandrov, J. Ranninger. *Phys. Rev.* **B23**, 4, 1796 (1981).
- [9] A. Alexandrov, J. Ranninger, S. Robaszkiewicz. *Phys. Rev.* **B33**, 7, 4526 (1986).
- [10] В.В. Брыксин, А.В. Гольцев. *ФТТ* **30**, 5, 1476 (1988).
- [11] H.J. Donnenberg, S.M. Tomlinson, C. Catlow. *J. Phys. Chem. Sol.* **52**, 201 (1991).
- [12] J. Koppitz, O.F. Schirmer, A.I. Kuznetsov. *Europhys. Lett.* **4**, 1055 (1987).