

06 Электрические свойства кристаллов LiNbO_3 , восстановленных в атмосфере водорода

© А.В. Яценко¹, С.В. Евдокимов¹, А.С. Питуленко¹, Д.Ю. Сугак^{2,3}, И.М. Сольский³

¹ Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, Симферополь, Украина

² Национальный политехнический университет „Львовская политехника“, Львов, Украина

³ НПО „Карат“, Львов, Украина

E-mail: lab2@crimea.edu

(Поступила в Редакцию 29 декабря 2011 г.

В окончательной редакции 8 февраля 2012 г.)

Исследована температурная зависимость электрической проводимости и пирозлектрического коэффициента кристаллов ниобата лития, восстановленных в атмосфере водорода. Установлено, что значение энергии активации темновой электрической проводимости таких кристаллов в области температур 288–350 К отличается от соответствующего значения для кристаллов, восстановленных в вакууме, и составляет 0.68 ± 0.02 eV. Показано, что отжиг кристаллов LiNbO_3 в атмосфере водорода практически не влияет на их пирозлектрические свойства. Обсуждается механизм электрической проводимости кристаллов LiNbO_3 , восстановленных в водородсодержащей атмосфере.

1. Введение

Ниобат лития (НЛ) является одним из наиболее востребованных оксидных сегнетоэлектрических материалов, который нашел широкое практическое применение. Несмотря на то что монокристаллы НЛ хорошего оптического качества впервые были синтезированы почти полвека назад [1], совершенствованию технологии его выращивания и исследованию физических свойств уделяется много внимания [2].

При использовании кристаллов НЛ в качестве материала для изготовления фильтров на основе поверхностных акустических волн (ПАВ) и других акусто- и оптоэлектронных устройств возможность технологически контролируемого управления электрическими свойствами кристалла является очень полезной. В частности, проведение термохимической обработки позволяет резко снизить влияние пирозлектрического эффекта на параметры модуляторов добротности на основе НЛ [3] и фильтров на базе ПАВ [4] при изменении температуры кристалла.

Вероятно, впервые результаты, характеризующие влияние восстановительного отжига в атмосфере водорода на темновую электрическую проводимость σ_d кристаллов НЛ, были получены в [5]. Было обнаружено, что двухчасовой отжиг (температура отжига в пределах 673–973 К) приводит к резкому увеличению σ_d при комнатной температуре (до 500 раз) вплоть до $(\sigma_d)_{\max} \cong 1 \cdot 10^{-12} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$. Влияние на оптические и электрические параметры кристаллов НЛ конгруэнтного состава восстановительного отжига в газовой смеси, содержащей 90% азота и 10% водорода, было исследовано в [4]. Однако и в этом случае измерения σ_d

проводились только при комнатной температуре. После проведения обработки в атмосфере водорода кристалл НЛ приобретает характерную черную окраску, поэтому его часто называют „черным“ НЛ.

Несмотря на широкое применение процесса восстановления кристаллов НЛ в водороде или водородсодержащей атмосфере [2], влияние отжига в вакууме и нейтральных средах на электрические свойства НЛ и механизмы электрической проводимости исследовано гораздо лучше, а соответствующие результаты представлены более широко [6–12]. В то же время информация о температурной зависимости темновой электрической проводимости $\sigma_d(T)$, энергии активации носителей и природе проводимости для кристаллов НЛ, отожженных в водороде, в литературе отсутствует. Остается открытым и вопрос о влиянии восстановительного отжига на пирозлектрические свойства кристаллов НЛ [12–15]. Поэтому основной целью настоящей работы было изучение температурной зависимости темновой электрической проводимости σ_d и пирозлектрического коэффициента „черного“ НЛ.

2. Образцы и методика эксперимента

Для проведения экспериментов были использованы два образца НЛ конгруэнтного состава хорошего оптического качества, вырезанные из одной булы, один из которых отжигался в атмосфере водорода при $T = 873$ К в течение 1 h. Синтез кристаллов и термическая обработка проводились в НПО „Карат“ [16]. Образцы имели вид параллелепипеда размером $5.8 \times 5.8 \times 11.5$ mm, при этом ось x и полярная ось z направлены по нормали к большим граням.

Измерения σ_d проводились для двух направлений движения носителей: вдоль полярной оси z и вдоль оси x кристалла при приложении к кристаллу постоянного напряжения. На соответствующие грани кристаллов напылялись алюминиевые электроды либо наносился индий. Для уменьшения влияния поверхностной проводимости свободные от электродов поверхности исследуемых образцов тщательно обезжировались и депротонизировались, а внутрь термостата вносился обезвоженный силикагель. Для измерений использовались прецизионный дифференциальный электромеханический усилитель [17] и система регулирования температуры образца, позволяющая получить скорость изменения температуры вплоть до 0.020 ± 0.005 К/min. Температура образца измерялась калиброванной дифференциальной термопарой медь-константан.

3. Результаты исследования темновой электрической проводимости

На первом этапе эксперимента исследовалась температурная зависимость темновой проводимости $\sigma_d(T)$ в практически важном диапазоне температур (290–375 К). Зависимость $\sigma_d(T)$ вдоль полярной оси z в образце, не подвергавшемся отжигу, представлена на рис. 1. Там же для сравнения приведена аналогичная зависимость, полученная для номинально беспримесного образца НЛ конгруэнтного состава, выращенного в другой лаборатории [18]. Видно, что в процессе переноса заряда участвуют два типа носителей с энергиями активации $E_{a1} = 1.04 \pm 0.02$ eV и $E_{a2} = 0.28 \pm 0.05$ eV. Очень близкие значения энергии активации были получены ранее для кристаллов НЛ с небольшим контролируемым содержанием Fe [18], а также для образцов

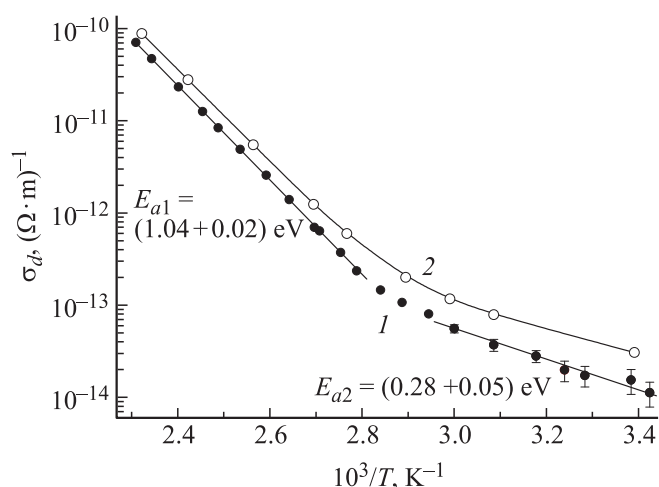


Рис. 1. Температурные зависимости темновой электрической проводимости вдоль оси z образцов НЛ, не прошедших восстановительный отжиг. 1 — образец, выращенный в НПО „Карат“, 2 — кристалл НЛ конгруэнтного состава, исследованный ранее [18].

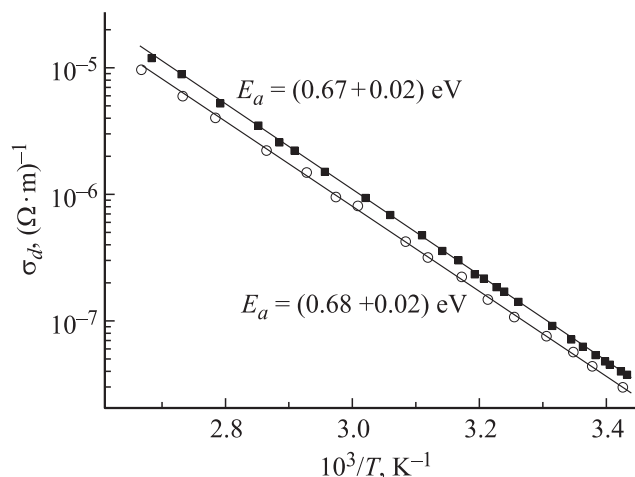


Рис. 2. Температурные зависимости темновой проводимости „черного“ НЛ вдоль оси x (квадраты) и вдоль оси z (кружки). Указаны энергии активации.

НЛ с большой (до 2 mass%) концентрацией Fe: $E_{a1} = 1.13 \pm 0.09$ eV и $E_{a2} = 0.33 \pm 0.03$ eV [19,20]. В настоящее время считается, что для кристаллов НЛ, не прошедших термическую обработку, в рассматриваемом диапазоне температур процесс с энергией активации $E_a \cong 1.1$ eV однозначно определяется ионной проводимостью за счет протонов, входящих в состав ОН-групп [2,21,22], а процесс с меньшей энергией активации — электронной прыжковой проводимостью по примесным центрам [2,19,20]. Из рис. 1 видно, что исследуемый кристалл характеризуется достаточно малой электрической проводимостью при комнатной температуре, что свидетельствует о низкой концентрации примесных центров.

При исследовании $\sigma_d(T)$ образца „черного“ НЛ внешнее постоянное электрическое поле прикладывалось вдоль оси z либо вдоль оси x кристалла. Результаты представлены на рис. 2. Было установлено, что изменение полярности прикладываемого к кристаллу напряжения в рамках погрешности не влияет на величину энергии активации и практически не влияет на величину проводимости при фиксированной температуре. Таким образом, в исследованной области температур процесс переноса заряда в „черном“ НЛ характеризуется только одним значением энергии активации $E_a = 0.68 \pm 0.02$ eV при небольшой анизотропии электрической проводимости.

Значение σ_d исследованного нами образца „черного“ НЛ при температуре $T = 293$ К составляет $4 \cdot 10^{-10}$ ($\Omega \cdot \text{cm}$) $^{-1}$, что близко к значению $\sigma_d = 3.4 \cdot 10^{-10}$ ($\Omega \cdot \text{cm}$) $^{-1}$, полученному в образце НЛ при отжиге в азотно-водородной атмосфере ($T = 865$ К) [3], и сопоставимо со значениями σ_d образцов, отожженных в вакууме и аргоне (см. таблицу). Это свидетельствует об эффективности проведенного восстановительного процесса.

Электрические параметры кристаллов НЛ, восстановленных в вакууме и аргоне

Состав	Режим отжига	E_a, eV	$\sigma_d, (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ при $T \cong 293 \text{ K}$	Лит. ссылка
CLN	1173 K, 1 h	0.51	$1.58 \cdot 10^{-10}$	[6]
CLN	1100 K, 0.5 h*	0.54	$7 \cdot 10^{-10}$	[7]
CLN	1170 K, 7 h	0.62 ± 0.04	$\sim 2 \cdot 10^{-11}$	[8]
NSLN	1173 K, 1 h	$(0.74 \pm 0.02)^{**}$		[9]
CLN	920 K, 6 h	0.57 ± 0.05		[10]
CLN	?	0.50	$\sim 2 \cdot 10^{-12}$	[11]
CLN	1000 K, 7 h		$\sim 2 \cdot 10^{-5}$	[12]

Примечание. CLN — кристалл конгруэнтного состава, NSLN — кристалл с составом, близким к стехиометрическому.

* Отжиг в атмосфере аргона.

** Оценочные расчеты по времени релаксации объемной фазовой голограммы.

4. Влияние отжига на пьезоэлектрические свойства НЛ

Хорошо известно, что пьезоэлектрический эффект может существенно влиять на оптические и акустические свойства кристаллов НЛ за счет возникновения достаточно больших дополнительных внутрикристаллических электронных полей при нестабильности температуры [23,24]. Главной характеристикой этого эффекта является первичный пьезоэлектрический коэффициент $\gamma_1 = -dP_0(T)/dT$, где P_0 — спонтанная поляризация кристалла.

Исследование влияния отжига на пьезоэлектрические свойства кристаллов НЛ было выполнено в [13]. После отжига на воздухе при $T = 1290 \text{ K}$ в течение 20 h в трех исследованных образцах НЛ разного состава наблюдалось примерно двукратное уменьшение γ_1 в интервале температур 300–500 K. Сильное влияние отжига на пьезоэлектрические свойства кристаллов НЛ при $T > 300 \text{ K}$ отмечается также в [14].

Температурная зависимость γ кристаллов НЛ конгруэнтного состава в области температур 4.2–300 K исследовалась в [12]. Было показано, что отжиг на воздухе при $T \approx 1000 \text{ K}$ в течение 7 h не влияет на характер зависимости $\gamma(T)$, однако отжиг в вакууме ($T \approx 1000 \text{ K}$, 3 h) очень сильно меняет ход $\gamma(T)$ в диапазоне температур 280–300 K — вплоть до изменения знака γ . Более того, авторы [12] полагают, что при $T > 280 \text{ K}$ в восстановленном НЛ присутствует суперионная проводимость.

В то же время, согласно [15], и окислительный, и восстановительный отжиг в вакууме (1000°C, 15 h) меняет пьезоэлектрический коэффициент кристаллов НЛ не более чем на 10% по сравнению с номинально беспримесным неотожженным образцом. Там же [15] наблюдалось уменьшение экспериментально регистрируемого значения пьезокоэффициента при приближении состава кристалла к стехиометрическому. Таким образом, известная информация о влиянии отжига на пи-

роэлектрические свойства кристаллов НЛ также крайне противоречива.

Нами была исследована температурная зависимость пьезоэлектрического коэффициента $\gamma(T)$ в тех же образцах НЛ, для которых измерялась электрическая проводимость. Измерения проводились квазистатическим методом при изменении температуры образца с постоянной скоростью V [25]. С учетом поправки на температурное расширение кристалла [26] выражение для вычисления первичного пьезоэлектрического коэффициента γ_1 принимает вид

$$\gamma_1 = \frac{U(t)}{AVR_t} - 2\alpha_1 P_0(T) = \gamma' - 2\alpha_1 P_0(T),$$

где $U(t)$ — регистрируемое напряжение, A — площадь полярных граней кристалла, R_t — эквивалентное сопротивление входной цепи электрометрического усилителя, α_1 — коэффициент линейного температурного расширения вдоль оси x , γ' — некорректированное значение пьезокоэффициента. Для минимизации влияния пьезоэлектрического эффекта третьего порядка [27] с учетом размеров образцов скорость развертки температуры была выбрана равной $V = 0.070 \pm 0.005 \text{ K/min}$. Полученные результаты приводятся на рис. 3.

Видно, что температурные зависимости $\gamma'(T)$ для исследованных образцов количественно и качественно достаточно близки, за исключением характера пьезоэлектрических аномалий в области температур 310–340 K.

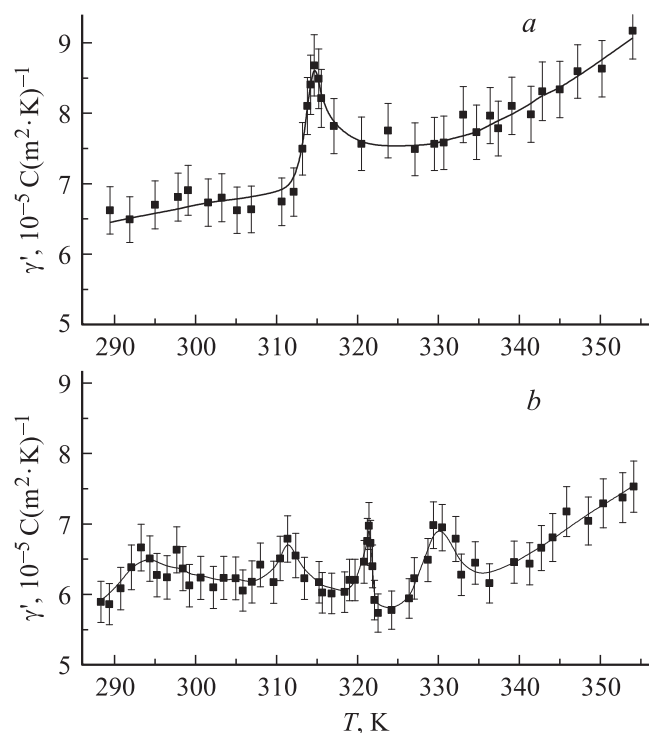


Рис. 3. Температурные зависимости некорректированного первичного пьезоэлектрического коэффициента γ' в исходном образце (a) и образце, восстановленном в атмосфере водорода (b).

Подобные аномалии $\gamma'(T)$ у кристаллов НЛ конгруэнтного состава в этой же области температур наблюдались ранее [27,28], и их наличие объяснялось небольшой перестройкой доменной структуры кристалла [27,29]. Некоторое уменьшение γ' в анализируемой области температур может быть связано с небольшим (порядка 10%) изменением коэффициентов линейного теплового расширения „черного“ НЛ. Также видно, что отжиг в атмосфере водорода сглаживает процесс перестройки доменной структуры.

Таким образом, отжиг кристаллов НЛ в атмосфере водорода и, вероятно, в азотно-водородной атмосфере слабо влияет на среднее значение γ_1 в области температур 290–350 К. Следовательно, наблюдаемое уменьшение влияния пироэффекта на стабильность параметров изделий, изготовленных из „черного“ НЛ [2,3], вызвано исключительно резким уменьшением темнового сопротивления кристаллов и соответственно резким уменьшением амплитуды термоиндуцированного электрического поля и времени его релаксации.

5. Обсуждение результатов

Считается, что за электрическую проводимость кристаллов НЛ, восстановленных в вакууме, отвечают либо поляроны малого радиуса (ПМП) $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ [2,6–9,11], либо биполяроны $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+} - \text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}$ [2,8]. Из данных, представленных в таблице, видно, что экспериментально установленные значения энергии активации электрической проводимости кристаллов НЛ, прошедших отжиг в вакууме или нейтральной атмосфере, лежат в диапазоне 0.50–0.62 eV. Приведенное там же значение $E_a = 0.74 \pm 0.02$ eV [9] можно считать оценочным и не принимать во внимание, так как оно получено косвенно (из анализа релаксации объемных фазовых голограмм, записанных в приповерхностном слое кристалла). Отметим, что расчетная величина энергии активации ПМП $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ в НЛ также имеет большой разброс значений — от 0.30 [30,31] до 0.57 eV [11].

Таким образом, значения энергии активации темновой электрической проводимости у кристаллов НЛ, восстановленных в вакууме и в атмосфере водорода, достаточно близки, но не перекрываются в пределах погрешности эксперимента. Выше отмечалось, что концентрация примесных дефектов в исходном кристалле достаточно мала, поэтому резкое увеличение проводимости образца после отжига в атмосфере водорода, как и после отжига в вакууме, можно объяснить исключительно возникновением ПМП или биполяронов.

Хорошо известно, что восстановительный и окислительный отжиг кристаллов НЛ сильно влияет на зарядовое состояние ионов с переменной валентностью, входящих в кристалл как примеси [2]. Компенсационные механизмы перезарядки железа в кристаллах НЛ в процессе оксидизации и восстановления были исследованы в [32], было показано, что при восстановительном отжиге в вакууме (1273 К, 12 h) кристалла $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe}$

(0.05 mass%) объемная концентрация водорода c_{H} в кристалле не меняется. При окислительном отжиге в сухом воздухе (1373 К, 12 h) c_{H} существенно снижается, однако основным компенсационным механизмом (90%) является потеря образцом части ионов Li^+ [32].

Подобные исследования проводились также в [33], где было показано, что отжиг пластинок НЛ толщиной 0.5 mm в атмосфере осушенной смеси O_2/N_2 в течение 10 h при температурах 873–1273 К приводит к значительному снижению объемной концентрации ОН-групп (от $4 \cdot 10^{19}$ до $0.2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$). Аналогичный эффект наблюдался при отжиге в вакууме ниобата-танталата калия-лития ($T = 993 \text{ K}$, 100 h), однако при отжиге этого же соединения в атмосфере инертных газов эффект депротонизации отсутствовал [34].

Несмотря на противоречивость информации о влиянии отжига на величину c_{H} в кристаллах НЛ, можно предположить, что отжиг в водородсодержащей атмосфере по крайней мере не уменьшает c_{H} , а отжиг в вакууме снижает концентрацию ОН-групп. В кристаллах НЛ ОН-группы локализованы в непосредственной близости от ионов Nb [35,36], причем соответствующий кластер имеет избыточный положительный заряд $+|e|$, который в невозстановленном кристалле, вероятно, компенсируется дополнительной вакансией V_{Li} [36]. При высоких температурах именно эти кластеры могут являться предпочтительными центрами захвата электронов с возникновением комплексов $\text{OH}^- - \text{Nb}^{4+}$. Поэтому небольшое увеличение энергии активации темновой электрической проводимости в кристаллах НЛ, отожженных в атмосфере водорода, может быть вызвано присутствием ОН-группы вблизи ПМП $\text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}$ или биполярона $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+} - \text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}$. В этом случае значение энергии активации электрической проводимости, вероятно, должно зависеть от соотношения объемных концентраций ПМП и c_{H} .

6. Заключение

На основании полученных результатов можно считать установленным, что электрическая проводимость кристаллов НЛ, восстановленных в водороде, имеет поляронный или биполяронный характер. Более подробная информация о механизмах проводимости может быть получена на основании оценки объемных концентраций ПМП и водорода в серии кристаллов „черного“ НЛ с разной степенью восстановления при помощи методов ЭПР и ЯМР и параллельного исследования электрической проводимости в тех же образцах. Такая работа в настоящее время уже ведется.

Список литературы

- [1] K. Nassau, H. Levinstein, G. Loiacono. J. Phys. Chem. Solids 27, 983 (1966).
- [2] T.R. Volk, M. Wöhlecke. Lithium niobate. Defects, photo-refraction and ferroelectric switching. Springer series in material science. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg (2008). 247 p.

- [3] B. Brickeen, C. Shanta. *Opt. Eng.* **49**, 124 201 (2010).
- [4] P. Bordui, D. Jundt, E. Standifer, R. Norwood, R. Sawin, J. Galipeau. *J. Appl. Phys.* **85**, 3766 (1999).
- [5] К.Г. Белабаев, В.Б. Марков, С.Г. Одулов. *УФЖ* **24**, 366 (1979).
- [6] A. Dhar, A. Mansigh. *J. Appl. Phys.* **68**, 5804 (1990).
- [7] S. Bredikhin, S. Scharner, M. Klingler, V. Kveder, B. Red'kin, W. Weppner. *J. Appl. Phys.* **88**, 5687 (2000).
- [8] И.Ш. Ахмадуллин, В.А. Голенищев-Кутузов, С.А. Мигачев, С.П. Миронов. *ФТТ* **40**, 1307 (1998).
- [9] D. Zhu, J. Xu, H. Qiao, W. Li, Y. Shi, F. Gao, Z. Wang, B. Fu, G. Zhang. *Opt. Commun.* **272**, 391 (2007).
- [10] S.A. Vasun, G. Cook, D.R. Evans. *Opt. Express* **16**, 3993 (2008).
- [11] C. Merschjann, D. Berben, M. Imlau, M. Wöhlecke. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 186 404 (2006).
- [12] Yu. Shaldin, V. Gabrielyan, S. Matyjasik. *Cryst. Rep.* **53**, 847 (2008).
- [13] J.S. Kim, J.B. Kim, B.C. Choi, C.S. Kim, J.H. Ro, J.N. Kim. *J. Korean Phys. Soc.* **4**, 343 (1991).
- [14] P.C. Barbosa, J.A.C. Pavia, F. Mendes, A.C. Hernandez, J.P. Andreatta, A.S.B. Sombra. *Phys. Status Solidi A* **125**, 723 (1991).
- [15] T. Bartolomaus, K. Buse, D. Deuper, E. Kratzig. *Phys. Status Solidi A* **142**, K55 (1994).
- [16] D.Yu. Sugak, A.O. Matkovskii, I.M. Solskii, I.V. Stefanskii. *Proc. SPIE* **2795**, 257 (1996).
- [17] С.В. Евдокимов, А.В. Яценко, А.А. Яценко. *Учен. зап. ТНУ им. В.И. Вернадского. Сер. Физико-математические науки* **23(62)**, 125 (2010).
- [18] С.В. Евдокимов, А.В. Яценко. *ФТТ* **48**, 317 (2006).
- [19] K. Brands, M. Falk, D. Haertle, T. Woike, K. Buse. *Appl. Phys. B* **91**, 279 (2008).
- [20] Y. Yang, I. Nee, K. Buse, D. Psaltis. *Appl. Phys. Lett.* **78**, 4076 (2001).
- [21] G. Mandula, K. Lengyel, L. Lovács, M.A. Ellaban, R.A. Rupp, M. Fally. *Proc. SPIE* **4412**, 226 (2001).
- [22] J.M. Cabrera, J. Olivares, M. Carrascosa, J. Rames, R. Müller, E. Díejués. *Adv. Phys.* **45**, 349 (1996).
- [23] J. Schwesyg, M. Falk, C. Philips, D. Jundt, K. Buse, M. Fejer. *J. Opt. Soc. Am. B* **28**, 1973 (2011).
- [24] С.В. Евдокимов, А.В. Яценко. *Кристаллография* **54**, 81 (2009).
- [25] R. Byer, C. Roundy. *Ferroelectrics* **3**, 333 (1972).
- [26] A. Glass, M. Lines. *Phys. Rev. B* **13**, 180 (1976).
- [27] С.В. Евдокимов, Р.И. Шостак, А.В. Яценко. *ФТТ* **49**, 1866 (2007).
- [28] S. Bravina, N. Morozovsky, A. Morozovska, S. Gille, J.-P. Salvestrini, M. Fontana. *Ferroelectrics* **353**, 202 (2007).
- [29] Р.И. Шостак, С.В. Евдокимов, А.В. Яценко. *Кристаллография* **54**, 518 (2009).
- [30] K. Reithmann, N. Korneev, M. Flaspöhler, K. Bose, E. Krätzig. *Phys. Status Solidi A* **178**, r1 (2000).
- [31] F. Jermann, M. Simon, R. Böwer, E. Krätzig, O. Shirmer. *Ferroelectrics* **165**, 319 (1995).
- [32] M. Falk, T. Woike, K. Buse. *J. Appl. Phys.* **102**, 063 529 (2007).
- [33] H. Nagata, T. Sakamoto, H. Honda, J. Ichikawa, E. Haga, K. Shima, N. Haga. *J. Mater. Res.* **11**, 2085 (1996).
- [34] M. Ivker, A. Agranat. *J. Appl. Phys.* **96**, 6405 (2004).
- [35] А.В. Яценко. *УФЖ* **44**, 381 (1999).
- [36] K. Lengyel, V. Timón, A. Hernández-Laguna, V. Szalay, L. Kovács. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **15**, 012 015 (2010).