

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-

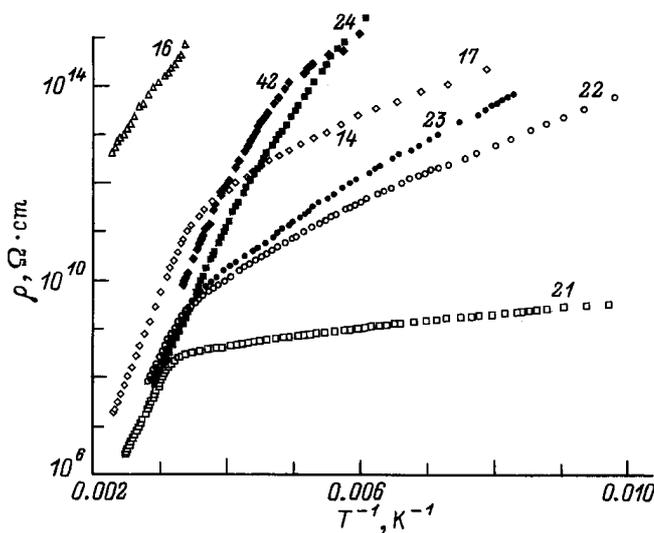
лепипедов размером $8 \times 4 \times 0.5$ mm. После соответствующего отжига на поверхности размером 8×4 mm напылялись алюминиевые электроды. Для исключения вклада электропроводности поверхностного слоя торцы образцов шириной 0.5 mm шлифовывались. Измерения электропроводности велись по постоянному току 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 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_{ann} составляла 200 K/h. Температура образца T в процессе измерений электропроводности контролировалась с точностью до 0,2 K термопарой медь-константан, предварительно откалиброванной по соответствующим реперным точкам фазовых переходов N_2 , H_2O и 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_{ann} (табл. 2).



Температурные зависимости удельного электросопротивления различных образцов LiNbO_3 . Описание образцов приведено в табл. 1.

Таблица 1. Измеренные энергии активации в зависимости от условий отжига

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

Таблица 2. Зависимость энергии активации E_3 от продолжительности восстановительного отжига

Продолжительность отжига, h	E_3, eV ($I \parallel x, t_{\text{ann}} = 870 \text{ K}$)
1	0.3 ± 0.04
2.5	0.17 ± 0.04
7	0.03 ± 0.01
14	0.03 ± 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, λ — постоянная электрон-фононного взаимодействия, β — жесткость кристалла, ω_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 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 Δ_b порядка 0.26 eV [12], что больше ширины поляронной зоны Δ_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 ρ 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 δV_c дефектов 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 δV_c дефектов 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, δV_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 δV_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).