

Аномальный рост униполярности в легированных кристаллах ниобата лития в области температур 300–400 К

© М.Н. Палатников, В.А. Сандлер*, Н.В. Сидоров, А.В. Гурьянов*, В.Т. Калинин

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
Кольского научного центра Российской академии наук,
184200 Апатиты, Россия

* Ивановский государственный университет, Иваново, Россия

E-mail: palat_mn@chemy.kolasc.net.ru

(Поступила в окончательном виде 15 октября 1999 г.)

Выращены монокристаллы ниобата лития, легированные В, Zn, Gd в диапазоне концентраций 0.002–0.44 wt.%. Исследованы их доменная структура, статические и динамические пьезоэлектрические свойства, диэлектрические свойства и проводимость в широком диапазоне частот. В интервале температур ~ 300–400 К обнаружены значительные аномалии $\varepsilon'_{22}(T)$, проводимости и диэлектрическая дисперсия, обусловленная единственным релаксационным процессом дебаевского типа. В этой области температур для исходно полидоменных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ наблюдается скачкообразное увеличение пьезомодуля d_{33} до значений, близких к таковым для монокристалла. При этом существенно изменяется вид фигур травления, определяемых доменной структурой кристалла. Обсуждается природа аномалий, наблюдающихся в LiNbO_3 в указанном диапазоне температур (грант РФФИ № 97-03-33601а).

В ряде работ [1–10] сообщалось об аномальных температурных зависимостях оптических, диэлектрических и пьезоэлектрических свойств, проводимости, а также о характерных температурных эволюциях поляризационно-оптических изображений в номинально чистых и легированных кристаллах LiNbO_3 в интервале температур 300–400 К. В [1] обнаружена доменная структура кристаллов LiNbO_3 , представленная двумя типами доменов, сосуществующими в диапазоне температур $T \sim 290\text{--}350$ К, последовательно исчезающими с повышением температуры при $T \sim 350$ и при $T > 400$ К. Этим температурам соответствовали также аномалии теплового эффекта Баркгаузена, диэлектрических свойств и проводимости с отчетливым температурным гистерезисом и изменениями характера аномалий при последующих термоциклах. В [2] установлено, что в ниобате лития вдали от сегнетоэлектрического фазового перехода существует область температур ($\sim 380\text{--}420$ К) с неустойчивой доменной конфигурацией, в которой в отсутствие внешнего поля происходит изменение униполярности образцов. В области температур 320–400 К в номинально чистых и легированных (Mn, Zn, Fe, Cr, Ni) кристаллах с нанесенной проводящей маской наблюдалось образование и эволюция оптических изображений, геометрия которых соответствовала геометрии проводящей маски [3].

В [4,5] сообщается об аномальном температурном поведении индуцированной оптической двуосности полидоменных образцов LiNbO_3 при $T \sim 370$ К, а также остаточного светового потока в области температур 310–350 К. В [6] в легированных монокристаллах LiNbO_3 , а в [7] в номинально чистых кристаллах конгруэнтного и стехиометрического составов в диапазоне температур 300–370 К наблюдались заметные аномалии температурных зависимостей остаточного светового потока. Согласно [5–7], эти эффекты связываются

с локальным электрооптическим эффектом и температурным поведением внутренних электрических полей, обуславливающих этот эффект, а также в значительной мере определяются типом и концентрацией легирующих примесей и проводимостью образцов.

Температурные зависимости аномального двупреломления поли- и монокристаллов образцов номинально чистого LiNbO_3 изучены в [8], где в полидоменных образцах в направлении оптической оси обнаружены максимумы зависимости $\Delta n(T)$ в той же области температур, причем двупреломление исчезает при $T \sim 420$ К независимо от исходного состояния доменной структуры. В работе [9] в этой области температур также обнаружено аномальное поведение температурных зависимостей показателей преломления легированных монокристаллов LiNbO_3 , которое связывается с возможными изменениями структуры при внедрении примеси, а в [10] в кристаллах, легированных Zn, Mn, Ti, наблюдались аномалии электрооптических свойств.

Аномальное температурное поведение различных физических характеристик как номинально чистых, так и в большей степени легированных кристаллов LiNbO_3 отмечалось многими авторами, однако для большинства работ характерно отсутствие количественной воспроизводимости результатов, существенно зависящих от термической и полевой предыстории, реальной структуры кристаллов.

С целью получения дополнительной экспериментальной информации о природе наблюдаемых аномалий в кристаллах LiNbO_3 нами выращены монокристаллы, легированные В, Zn, Gd, в диапазоне концентраций 0.002–0.44 wt.% и исследованы их доменная структура, статические и динамические пьезоэлектрические, а также диэлектрические свойства и проводимость в указанной температурной области и широком диапазоне частот.

1. Методика эксперимента

Монокристаллы LiNbO_3 выращены в воздушной атмосфере по методу Чохральского в установке "Кристалл-2", оснащенной системой автоматического весового контроля. Синтез шихты и методика выращивания описана в [11]. Рост кристаллов осуществлялся из расплава конгруэнтного состава в Pt-тиглях на затравку из номинально чистого LiNbO_3 , ориентированную вдоль оси z . Легирующие примеси вводились в шихту на стадии наплавления в тигель в виде соответствующих оксидов, для чего были использованы особо чистые реактивы. Контроль концентрации легирующих примесей в выращенных монокристаллах осуществлялся методами рентгеноспектрального микроанализа, рентгенофлуоресцентного, оптического спектрального и атомно-абсорбционного анализа.

Монокристаллы ниобата лития, легированные В, Zn, Gd, характеризовались высоким оптическим качеством (низкое значение величины остаточного светового потока, отсутствие центров рассеяния света) и обладали повышенной стойкостью к повреждению лазерным излучением по сравнению с номинально чистыми кристаллами конгруэнтного состава. Выращенные кристаллы не подвергались принудительной монодоменизации.

С целью визуализации доменной структуры пластинки z -ориентации травили в смеси HF-HNO_3 при температуре 70°C в течение 4 часов (горячее травление) или при комнатной температуре в течение 24 часов (холодное травление). Доменная структура исследовалась при помощи оптической и атомно-силовой микроскопии (атомно-силовой микроскоп СММ-2000 фирмы "КПД").

Образцы исследуемых кристаллов в виде плоскопараллельных пластинок размерами $5 \times 5 \times (0.6-1)$ mm имели ориентацию, нормальную оси z . Pt-электроды осаждались на плоскопараллельные грани образцов методом магнетронного напыления в атмосфере Ar при давлении $\sim 10^{-3}$ torr с предварительной ионной очисткой.

Исследования диэлектрических свойств выполнены в диапазоне частот $0.5 \text{ Hz}-1 \text{ MHz}$ методом амплитудно-фазо-частотного детектирования. Температурные зависимости статического пьезоэлектрического модуля d_{33} получены при одноосном механическом нагружении исследуемых образцов z -ориентации с измерением индуцированного заряда электрометрическим вольтметром. Спектр пьезорезонансов кристалла регистрировался с помощью анализатора спектра СК4-58.

2. Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены температурные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости $\varepsilon'_{33}(T)$ для кристалла LiNbO_3 , легированного Gd с концентрацией 0.44 wt.%, полученные на различных фиксированных частотах. Обращает на себя внимание значительная аномалия зависимости $\varepsilon'_{33}(T)$ в области тем-

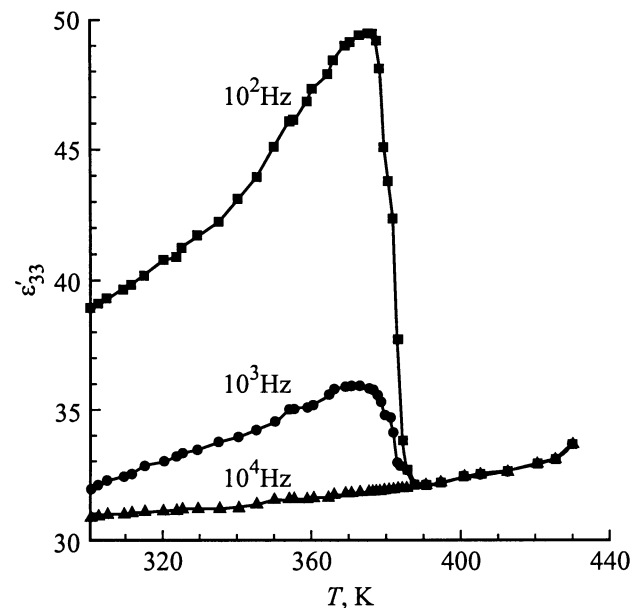


Рис. 1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ (0.44 wt.%, z -направление) на фиксированных частотах.

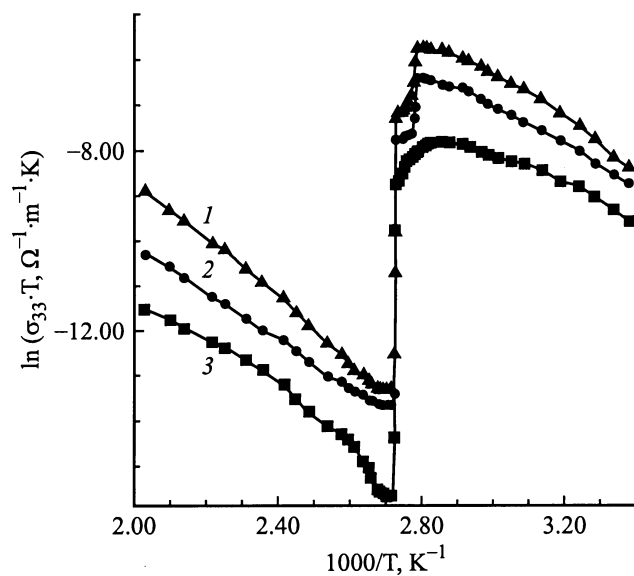


Рис. 2. Температурная зависимость удельной проводимости кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ (0.44 wt.%, z -направление) на фиксированных частотах (Hz): 1 — 10^4 , 2 — 10^3 , 3 — 10^2 .

ператур $\sim 330-380 \text{ K}$, величина которой снижается с увеличением частоты f и практически исчезает при $f \geq 10 \text{ kHz}$. В той же области температур наблюдается также аномалия на температурной зависимости проводимости, имеющей вид резкого скачка, как показано на рис. 2. Эти зависимости получены при повышении температуры, и, что весьма важно, при последующих циклах нагрев-охлаждение величины обеих аномалий снижаются более чем на порядок. Следует отметить,

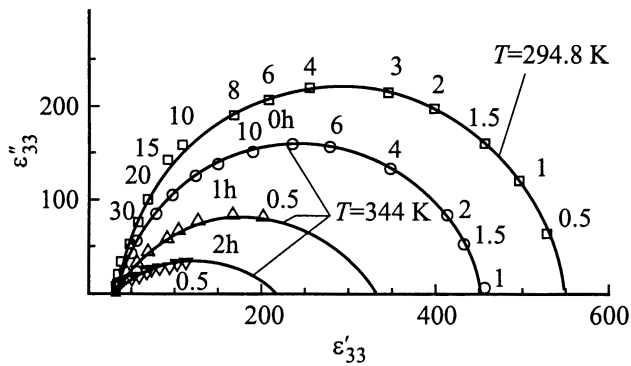


Рис. 3. Диаграммы Коул-Коула кристалла $\text{LiNbO}_3 : \text{Gd}$ (0.44 wt.%, z — направление) при различных температурах; 0h, 1h, 2h — время выдержки образца при $T = 344 \text{ K}$ в часах.

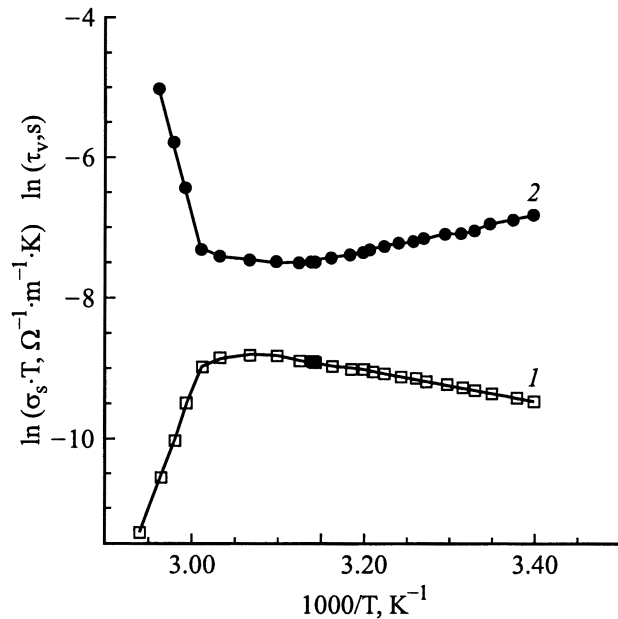


Рис. 4. Температурные зависимости времени деэлектрической релаксации и статической удельной проводимости кристалла $\text{LiNbO}_3 : \text{Gd}$ (0.44 wt.%, z -направление). 1 — $\ln(\sigma_s, T)$, 2 — $\ln \tau_v$.

что зависимость $\varepsilon'_{33}(T)$, измеренная на частоте 10 kHz (рис. 1) для легированного кристалла, полностью совпадает с аналогичными зависимостями для образца z -среза номинально чистого кристалла во всей изученной области температур и частот.

Полученные данные позволяют предположить релаксационный характер наблюдаемых диэлектрических аномалий, поэтому были изучены частотные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости образцов LiNbO_3 с указанным легированием. Результаты этих экспериментов иллюстрирует рис. 3, где приведены диаграммы Коул-Коула исследуемого кристалла (значения частот указаны в Hz; у кривых Коул-Коула поставлено время выдержки образца при $T = 344 \text{ K}$ в часах) при различных температурах. Из диаграмм следует,

что в диапазоне частот 1 Hz–1 MHz диэлектрическая дисперсия $\text{LiNbO}_3 : \text{Gd}$ обусловлена единственным релаксационным процессом дебаевского типа с характерным временем релаксации при комнатной температуре $\tau \sim 2.5 \cdot 10^{-2} \text{ s}$. Нагрев образцов до температур, не превосходящих $\sim 340 \text{ K}$, не приводит к заметным изменениям глубины дисперсии и диэлектрической проницаемости, но обнаруживает температурную зависимость времени диэлектрической релаксации, удовлетворяющую закону Аррениуса,

$$\tau(T) = \tau_0 \exp(U_a/kT), \quad (1)$$

где значения энергии активации и предэкспоненциального множителя соответственно $U_a = 0.23 \text{ eV}$ и $\tau_0 \sim 2.0 \cdot 10^{-6} \text{ s}$.

Увеличение температуры ($T > 340 \text{ K}$) приводит к резкому снижению глубины дисперсии и увеличению времени релаксации, как показано на рис. 3, 4. Эти изменения диэлектрических свойств имеют скачкообразный характер и в области температур $T = T_0 = 340\text{--}350 \text{ K}$ развиваются во времени, причем величина динамической диэлектрической проницаемости ε'_{∞} остается неизменной. Выдержка образца при $T_0 \approx 340\text{--}350 \text{ K}$ в течение 4 часов приводит к полной ликвидации дебаевской дисперсии. Причем в этом случае частотная и температурная зависимости диэлектрической проницаемости становятся аналогичны известным свойствам [12] номинально чистых кристаллов ниобата лития. Необходимо отметить, что эффект воспроизводится с небольшим разбросом значений температур и τ_0 во всех исследованных образцах $\text{LiNbO}_3 : \text{Gd}$ с указанной концентрацией примеси.

Температурная зависимость объемной статической проводимости σ_s , полученная при анализе диаграмм комплексной проводимости, также приведена на рис. 4, и, подобно зависимости $\tau(T)$, при $T < T_0$ обнаруживает термоактивационный характер и удовлетворяет закону Аррениуса

$$\sigma_s T = A_0 \exp(-H_a/kT) \quad (2)$$

с энтальпией активации $H_a = 0.22 \text{ eV}$ и величиной $A_0 \sim 0.19 \text{ K}/(\Omega \cdot \text{m})$. В окрестности T_0 статиче-

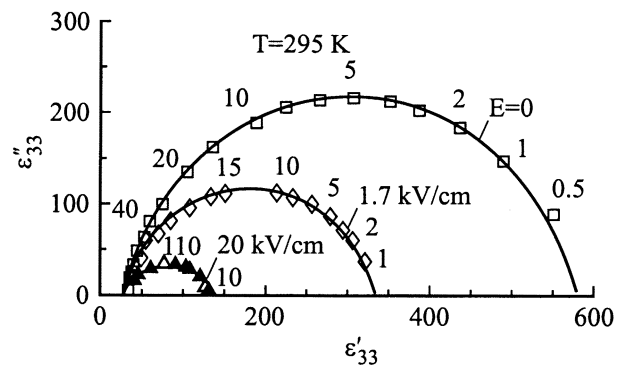


Рис. 5. Диаграммы Коул-Коула кристалла $\text{LiNbO}_3 : \text{Gd}$ (0.44 wt.%, z -направление) в смещающих электрических полях ($T = 295 \text{ K}$).

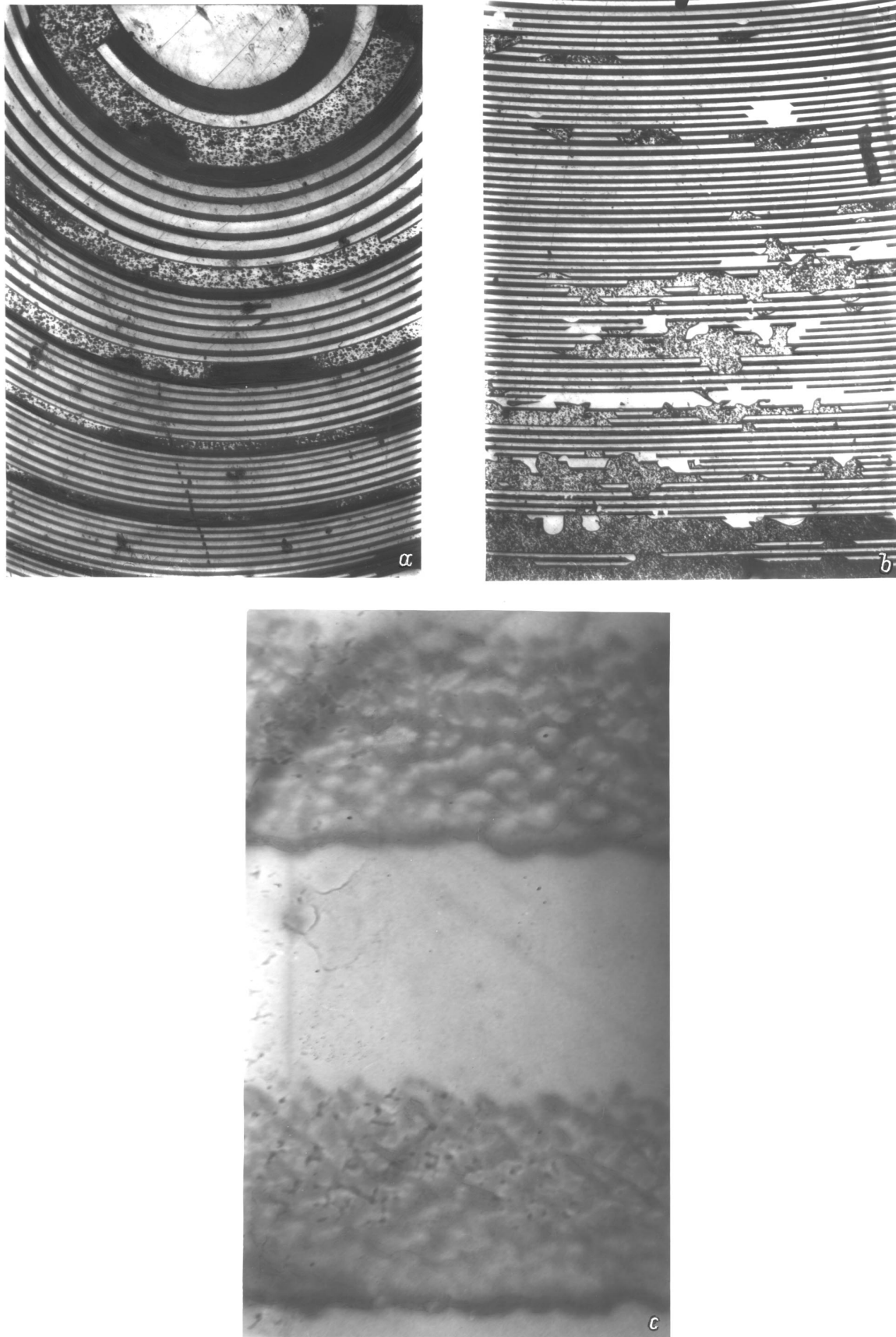


Рис. 6. Фигуры травления монокристалла $\text{LiNbO}_3 : \text{Gd}$ (0.44 wt.%, z-срез): *a* — увеличение — $50\times$; *b* — увеличение — $120\times$; *c* — увеличение — $2000\times$ (*a* и *b* — травление образцов при 70°C ; *c* — травление образцов при комнатной температуре).

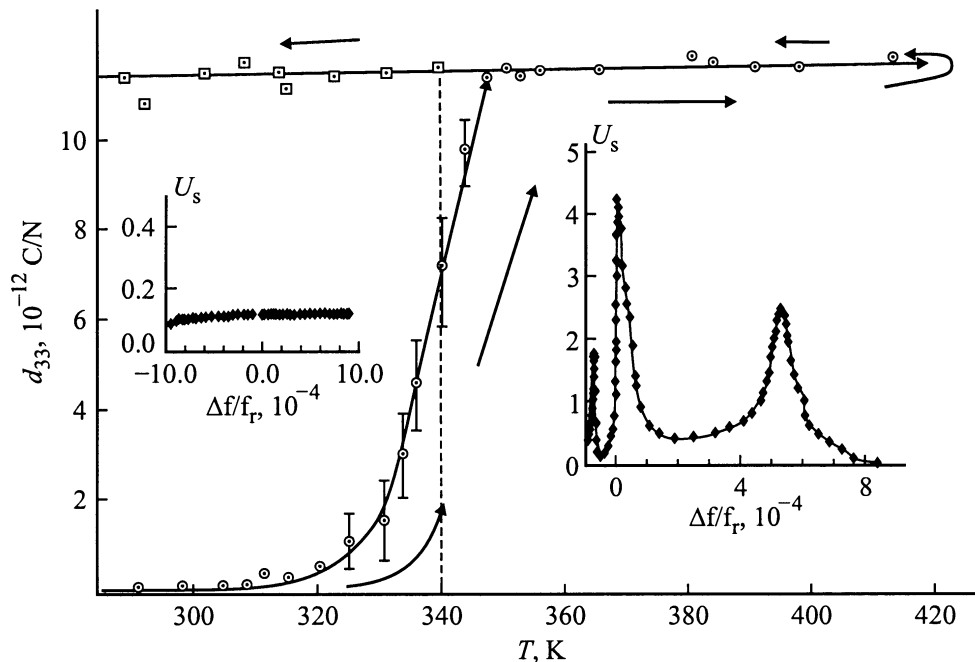


Рис. 7. Температурная зависимость статического пьезомодуля d_{33} кристалла $\text{LiNbO}_3 : \text{Gd}$ (0.44 wt.%, z -направление); на врезках — частотные зависимости сигнала пьезорезонанса при температурах $T < T_0$ и $T > T_0$.

ская проводимость скачкообразно снижается (более чем на 2 порядка) до значений, характерных для номинально чистых кристаллов LiNbO_3 при той же температуре.

Особенностью всех исследованных образцов является необратимость изменений диэлектрических свойств и проводимости при термоциклах длительностью менее суток. Характерное время восстановления исходного состояния при комнатной температуре для различных образцов изменяется от нескольких дней до нескольких недель и даже месяцев.

Эксперименты по исследованию диэлектрической релаксации в смещающих электрических полях (их результаты приведены на рис. 5) показали, что увеличение напряженности смещающего поля E от 0 до 20 kV/cm даже при комнатной температуре значительно снижает глубину дисперсии, но не меняет ее дебаевский характер. При включении смещающего поля восстановление глубины дисперсии, характерной для исходного состояния, происходит, как и в предыдущем случае, в течение длительного времени.

При исследовании фигур травления можно сделать вывод о формировании в кристаллах $\text{LiNbO}_3 : \text{Gd}$ регулярной доменной структуры (РДС) на основе вращательных полос роста (рис. 6), подобно тому как это наблюдалось в кристаллах ниобата лития, легированных Y^{3+} , Dy^{3+} , Nd^{3+} [13]. Примесь гадолиния, как и примеси иттрия, диспрозия и неодима, формируют РДС, поскольку имеют нескомпенсированный заряд, большой ионный радиус ($\text{Gd}^{3+} - 0.94$, $\text{Y}^{3+} - 0.97$, $\text{Dy}^{3+} - 0.88$, $\text{Nd}^{3+} - 0.99 \text{ \AA}$) и эффективный коэффициент распределения $K_{\text{eff}} < 1$.

В работе [14] исследовалось распределение примеси Y^{3+} во вращательных полосах роста монокристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{Y}$. Измерялось распределение примеси вдоль нормали к границам доменов. Было установлено, что домены образуются вблизи максимумов и минимумов концентрации иттрия. Резкое изменение концентрации (в минимуме) соответствует ровной границе домена, а плавное изменение (в максимуме) — шероховатой [14]. По-видимому, похожая картина должна наблюдаться в случае Gd^{3+} , поскольку иттрий и гадолиний принадлежат к одной подгруппе III группы Периодической системы, имеют одинаковые заряды и близкие значения атомных и ионных радиусов. На рис. 6 представлены фигуры травления (z -ориентация) монокристалла $\text{LiNbO}_3 : \text{Gd}$, представляющие собой полосы роста и связанные с ними сегнетоэлектрические домены. Действительно, отчетливо видно (рис. 6, b), что в монокристалле $\text{LiNbO}_3 : \text{Gd}$ домены, относящиеся к РДС, имеют как ровные, так и шероховатые границы. При прохождении кристаллом фазового перехода заряд примеси Gd^{3+} не полностью экранирован. Следовательно, неравномерное распределение примеси эквивалентно неравномерному распределению заряда и соответственно неравномерному внутреннему полю и образованию доменов с противоположной поляризацией.

Полученные аномалии температурного поведения и специфическая медленная эволюция диэлектрических свойств, характер диэлектрической дисперсии, значения времен релаксации и энергии активации (по крайней мере в области температур, где проводимость и время

релаксации описываются законом Аррениуса), тип доменной структуры позволяют предположить, что обнаруженная низкочастотная диэлектрическая дисперсия обусловлена релаксацией точечных дефектов (связанных с примесью гадолиния), взаимодействующих с доменными границами в исходно полидоменном кристалле.

Однако эффект увеличения времени релаксации с ростом температуры совершенно нетипичен и может быть результатом перестройки доменной структуры, сопровождающейся значительным увеличением размеров доменов и соответственно изменением характера взаимодействия точечных дефектов с доменами.

С целью независимой проверки гипотезы существования в $\text{LiNbO}_3 : \text{Gd}$ лабильной доменной структуры в образцах этого кристалла изучены температурные зависимости статического и динамического пьезоэлектрического эффектов. Пренебрегая возможностью слабой естественной униполярности, следует полагать, что в полидоменных образцах макроскопический пьезоэлектрический эффект отсутствует. В монодоменном состоянии вдали от точки Кюри имеют место максимально возможные значения макроскопического пьезомодуля, опубликованные в различных литературных источниках [12]. Их значения, определенные экспериментально, могут служить мерой униполярности для конкретных образцов исследуемого кристалла. На основании этих соображений в работе выполнены прямые измерения статического макроскопического пьезомодуля d_{33} и получена его температурная зависимость, приведенная на рис. 7. Показанный на рис. 7 разброс значений в "переходной" области температур означает, что в экспериментах наблюдается временной дрейф измеряемых значений при $T = \text{const}$ (в сторону увеличения d_{33} при нагревании). Результаты этих экспериментов свидетельствуют, что при нагреве образцов в области температур $T < 340 \text{ K}$ величина d_{33} имеет малые значения, определяемые, по-видимому, слабой естественной униполярностью, тогда как в температурной области, соответствующей обнаруженным аномалиям диэлектрических свойств и проводимости, наблюдается скачкообразное увеличение пьезомодуля d_{33} до значений, близких к сообщаемым [12] для монодоменного номинально чистого кристалла. На рис. 7 приведены также нормированные частотные зависимости сигнала пьезоэлектрического резонанса для колебаний исследуемых образцов по толщине (z -направление, толщина $0.6\text{--}0.8 \text{ mm}$) в двух температурных областях, соответствующих, по-видимому, различному состоянию доменной структуры кристалла. В этих экспериментах интенсивные максимумы сигнала на резонансных частотах, подобно результатам статических измерений, также возникали скачком в окрестности $T_0 \sim 340 \text{ K}$ при нагреве образцов и необратимо сохранялись в термоциклах. Длительная (до нескольких недель) выдержка образцов в разомкнутом состоянии при комнатной температуре приводит к восстановлению исходно низких значений макроскопического статического пьезомодуля и практическому

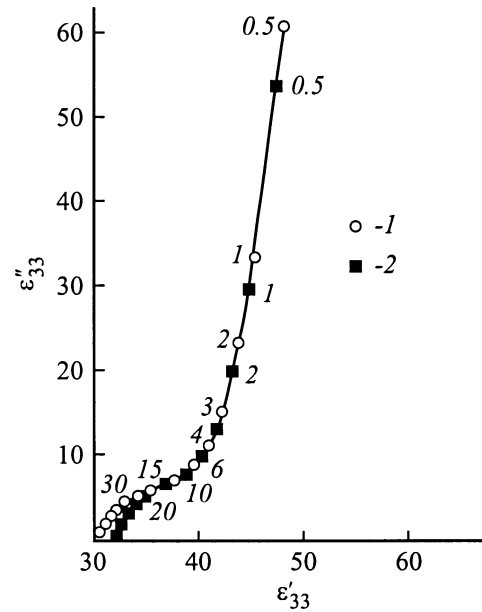


Рис. 8. Диаграммы Коул-Коула кристаллов: 1 — $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$ (0.09 wt.%, z -направление); $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (0.1 wt.%, z -направление); 2 — $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (0.1 wt.%, z -направление).

исчезновению (на уровне отношения сигнал/шум измерительной аппаратуры) эффекта пьезоэлектрического резонанса.

Аналогичные зависимости наблюдались и в кристаллах LiNbO_3 , легированных Zn (0.1 wt.%) и B (0.09 wt.%). Однако в этих кристаллах эффекты выражены значительно слабее и не обладают надежной воспроизводимостью. Так, хотя дисперсия комплексной диэлектрической проницаемости в них и обнаруживает дебаевскую компоненту, но далеко не столь значительную, как в кристаллах $\text{LiNbO}_3 : \text{Gd}$ ($[\text{Gd}] = 0.44 \text{ wt.}\%$). На диаграммах Коул-Коула (рис. 8) участок наклонной прямой связан с объемной проводимостью, а дуга с малой глубиной дисперсии так же, как в ниобате лития с гадолинием, отвечает, по-видимому, релаксации точечных дефектов. Поле напряженностью $\geq 5 \text{ kV/cm}$ почти полностью устраняет дугу на диаграмме. Эти кристаллы обладают заметным пьезоэффектом ($d_{33} \sim 8 \cdot 10^{-12} \text{ C/N}$), но без существенных аномалий на температурной зависимости.

Поэтому в настоящей работе объектом детальных исследований был кристалл, легированный Gd с концентрацией 0.44 wt.%, тем более, что кристаллы с меньшими концентрациями Gd (0.002, 0.08; 0.26 wt.%) не обнаруживают аномальное температурное поведение проводимости, диэлектрических и пьезоэлектрических свойств в диапазоне температур, по крайней мере до 600 K, и в отношении указанных свойств количественно подобны номинально чистому кристаллу.

Резкое увеличение пьезомодуля d_{33} в кристаллах $\text{LiNbO}_3 : \text{Gd}$ сопровождается существенным изменением приповерхностного микрорельефа травления, связанного

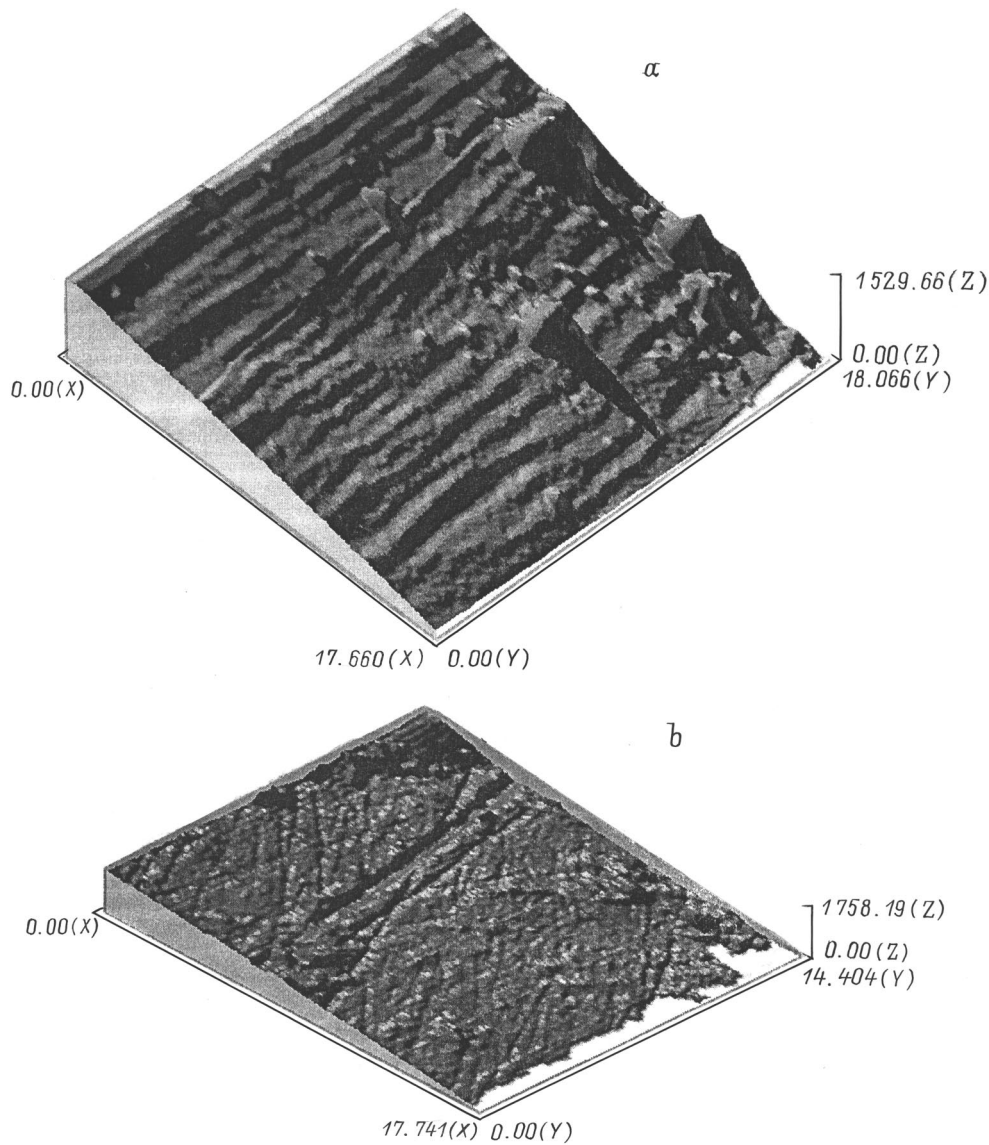


Рис. 9. Приповерхностный рельеф травления (получен с помощью атомно-силового микроскопа СММ-2000 фирмы "КПД") кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ (0.44 wt.%, z -направление); *a* — до проведения нагревания ($d_{33} \approx 0.2 \cdot 10^{-12} \text{C/N}$), *b* — после проведения электрофизических измерений ($d_{33} \approx 10\text{--}12 \cdot 10^{-12} \text{C/N}$) (*a, b* — травление образцов при комнатной температуре).

с РДС. Так, в образце, исследованном при помощи атомно-силового микроскопа СММ-2000 фирмы "КПД" до проведения температурных измерений и обладающем лишь слабой естественной униполярностью, хорошо заметен микрорельеф с отчетливо выделенным направлением, выявляющий тонкие особенности РДС (рис. 9, *a*). На рисунке указаны размер скана (x и y) в микронах и глубина сканирования в нанометрах. Для образца, протравленного сразу же после проведения диэлектрических измерений (при $T > 340 \text{ K}$) и обладающего величиной пьезомодуля $d_{33} \approx (11\text{--}12)10^{-12} \text{C/N}$, такой микрорельеф практически отсутствует (рис. 9, *b*). Этот эксперимент является прямым доказательством перестройки доменной структуры в монокристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ в области температур, близких к T_0 .

Таким образом, полученные экспериментальные результаты обосновывают предположение, что исходно полидоменные кристаллы LiNbO_3 , легированные Gd в области концентраций, включающей 0.44 wt.%, обладают весьма лабильной доменной структурой, связанной с точечными дефектами, динамика которых в низкочастотных измерительных полях вносит значительный (рис. 3) вклад в статическую диэлектрическую проницаемость $\epsilon_{s33}(T)$ полидоменных образцов. При увеличении температуры до $T_0 \sim 340 \text{ K}$ исследуемые кристаллы обнаруживают аномальное температурное поведение, указывающее на переход доменной структуры в сильно униполярное состояние, близкое по свойствам к монодоменному. Это состояние, по-видимому, устойчиво при температурах $T > T_0$ и метастабильно при более низких,

причем различные образцы обнаруживают разброс величины T_0 , не превышающий ~ 15 К. Кинетика релаксации образцов к исходному макроскопически неполярному состоянию во многом определяется их температурно-полевой предысторией и при комнатной температуре характеризуется временами до нескольких недель и даже месяцев, чем и обусловлен сильный температурный гистерезис аномалий, наблюдаемый в менее длительных термоциклах.

Вывод о формировании сильно униполярного состояния в доменной структуре с указанным легированием вполне согласуется с результатами исследования фотовольтаического эффекта [15] в номинально чистом и легированных кристаллах. В то время как безынерционный вклад фотоотклика в полидоменном образце номинально чистого кристалла при сканировании поверхности лазерным лучом менял знак, в $\text{LiNbO}_3 : \text{Gd}$ знак фотоотклика оставался постоянным, что свидетельствует о высокой степени его униполярности. Поскольку образцы $\text{LiNbO}_3 : \text{Gd}$, использованные в [15], получены из монокристалла исходно полидоменного, следует полагать, что обнаруженная в фотовольтаическом эффекте униполярность его доменной структуры является, по-видимому, результатом фотоиндуцированных процессов в электронной подсистеме кристалла.

Исследования фотопроводимости [16] показали, что экранировка внешнего электрического поля в кристалле LiNbO_3 происходит в результате термоактивированного перехода электронов в зону проводимости из мелких центров захвата с энергией активации 0.2 eV. Согласно [17], это значение наблюдалось и при исследовании фотоиндуцированной оптической неоднородности в области температур, где $\Delta n_{st} = \text{const}(300\text{--}360 \text{ К})$. При температурах $T > 370 \text{ К}$ эффект определяется глубокими ловушечными уровнями с энергией активации $\sim 1 \text{ eV}$.

В образцах $\text{LiNbO}_3 : \text{Gd}$ при 300–340 К температурная зависимость объемной статической проводимости удовлетворяет закону Аррениуса с энтальпией активации $\sim 0.22 \text{ eV}$ (рис. 4), причем величина проводимости является аномально высокой (более чем на 2 порядка превышает проводимость номинально чистых кристаллов). Можно предположить, что проводимость в $\text{LiNbO}_3 : \text{Gd}$ в диапазоне температур 300–340 К также определяется мелкими центрами захвата, расположенными вблизи дна зоны проводимости.

В работе [18] установлено, что "нефоторефрактивные" примеси (Mg) в LiNbO_3 могут образовывать мелкие электронные ловушки, например, "комплекс Mg^+ ", который представляет собой ион Mg^+ на месте Li^+ с делокализованным на ряде окружающих ионов электроном [19]. При этом заметно снижается фоторефрактивный эффект за счет повышения эффективности рекомбинации фотовозбужденных носителей без их захвата на глубокие уровни. В [18] при изучении термостимулированной люминесценции (ТСЛ) было показано, что возможна термализация таких центров захвата электронов при сравнительно низких температурах ($T < 370 \text{ К}$), т.е.

глубина их относительно мала. Уровни энергии локальных центров, рассчитанные по кривым ТСЛ, составляют 0.18–0.23 eV. Причем самый высокотемпературный пик ТСЛ находится в области температур 340–380 К, т.е. хорошо совпадает с температурным интервалом наблюдавшихся диэлектрических аномалий [18].

Нами в работах [15,20–22] установлено, что при легировании ниобата лития катионами с промежуточными по отношению к основным катионам (Li^+ , Nb^{5+}) зарядами и ионными радиусами, при которых не происходит искажение кислородной подрешетки кристалла (Mg, Zn, В, Gd), в определенном диапазоне концентраций легирующей примеси степень структурного совершенства монокристаллов возрастает. При этом фоторефрактивный эффект [11,23] существенно подавляется, что свидетельствует, по-видимому (по аналогии с [18]), об увеличении плотности состояний вблизи дна зоны проводимости, т.е. об образовании мелких уровней захвата электронов "нефоторефрактивной" примесью гадолиния. Это должно приводить к увеличению как темновой, так и фотопроводимости, чем, вероятно, и обусловлена аномально высокая проводимость кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{Gd}$ в области температур 300–340 К с энергией активации $\sim 0.2 \text{ eV}$.

По-видимому, в области температур $T > 340 \text{ К}$ состояние мелких центров захвата становится неустойчивым и их заселенность резко снижается. При этом электроны будут дрейфовать из областей с повышенным содержанием "нефоторефрактивной" примеси Gd^{3+} (что соответствует границам доменов) в сторону положительного полюса спонтанной поляризации и захватываться на глубокие ловушки в запрещенной зоне. Этими ловушками, по-видимому, являются ионы ниобия, занимающие позиции лития, т.е. Nb_{Li} (antisite defect). Дефекты Nb_{Li} , по данным [24], являются глубокими электронными ловушками, образующими при захвате электронов поляроны и биполяроны. Такое предположение согласуется с результатами [17], где в интересующей нас области температур обнаружено изменение энергии активации от ~ 0.2 до 1 eV. Более того, результаты работы [25] свидетельствуют о преобладании поляронного механизма проводимости в номинально чистых монокристаллах ниобата лития при температурах выше комнатной. Таким образом, в монокристаллах $\text{LiNbO}_3 : \text{Gd}$ в области температур $T > T_0$ имеет место уменьшение статической проводимости до значений, характерных для номинально чистого кристалла при той же температуре.

Потеря электронов мелкими электронными ловушками на основе комплексов с катионами Gd^{3+} , которые локализованы главным образом на границах доменов, приводит к дополнительной поляризации кристаллического окружения полем заряженного центра. В работе [26] было установлено, что при повышении температуры от комнатной до $\sim 400 \text{ К}$ поле поляризации в ниобате лития убывает на 2 порядка. В этом случае (в условиях дополнительной поляризации) в сегнетоэлектриках при повышении температуры вследствие более

легкой поляризуемости размеры доменов могут возрастать. При достаточной концентрации примесных ионов может возникнуть квазиоперативный эффект с образованием макроскопических доменов, размер которых сопоставим с размерами образца [25]. Этим, вероятно, обусловлено резкое увеличение униполярности кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ с указанной концентрацией вблизи температуры $T \sim 340 \text{ K}$.

По-видимому, аномалии различных физических свойств в ниобате лития при 300–400 К, которые наблюдались различными авторами не только в легированных, но и в номинально чистых кристаллах независимо от исходного состояния доменной структуры, в той или иной степени связаны со сменной механизма электронной проводимости. Конкретные же величины наблюдаемых аномалий и кинетика происходящих процессов, вероятно, определяются соотношением плотностей состояний низко- и глуболежащих центров захвата и реальной структурой образцов.

Список литературы

- [1] В.П. Каменцев, А.В. Некрасов, Б.Б. Педько, В.М. Рудяк. Изв. АН СССР, Сер. физ. **47**, 4, 791 (1983).
- [2] М.Б. Ройтберг, В.К. Новик, Н.Д. Гаврилова. Кристаллография **14**, 5, 938 (1969).
- [3] Б.Б. Педько, Э.В. Лебедев, И.Л. Кислова, Т.Р. Волк. ФТТ **40**, 2, 337 (1998).
- [4] Ю.С. Кузьминов. Электрооптический и нелинейно-оптический кристалл ниобата лития. Наука, М. (1987). 264 с.
- [5] А.А. Блистанов, Е.В. Макаревская, В.В. Гераськин, О. Камалов, М.М. Коблова. ФТТ **20**, 9, 2575 (1978).
- [6] Х.С. Багдасаров, М.Я. Богданов, Е.М. Уюкин, М.Н. Филиппов. ФТТ **29**, 8, 2380 (1987).
- [7] Б.Б. Педько, Э.В. Лебедев. Изв. РАН. Сер. физ. **61**, 2, 321 (1997).
- [8] К.Г. Белабаев, В.Т. Габриелян, В.Х. Саркисов. Кристаллография **18**, 1, 198 (1973).
- [9] Б.Б. Педько, В.М. Рудяк, А.Л. Шабалин. Изв. РАН. Сер. физ. **54**, 5, 1154 (1990).
- [10] Б.Б. Педько, В.М. Рудяк. ФТТ **27**, 9, 2815 (1985).
- [11] Н.В. Сидоров, Ю.А. Серебряков. Труды II междунар. конф. "Реальная структура и свойства ацентричных кристаллов". Александров (1995). С. 327.
- [12] Акустические кристаллы / Под ред. М.П. Шаскольской. Наука, М. (1982). 632 с.
- [13] И.И. Наумова. Кристаллография **39**, 6, 1119 (1994).
- [14] N. Ming, J. Hong, D. Feng. J. Mater. Sci. **17**, 6, 1633 (1982).
- [15] Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников, Ю.А. Серебряков, Е.Л. Лебедева, В.Т. Калинин. Неорганические материалы **33**, 3, 1 (1997).
- [16] В.А. Пашков, Н.М. Соловьев, Е.М. Уюкин. ФТТ **21**, 6, 1879 (1979).
- [17] В.А. Пашков, Н.М. Соловьев, Н.Б. Ангерт. ФТТ **21**, 1, 92 (1979).
- [18] А.А. Блистанов, В.М. Любченко, А.Н. Горюнова. Кристаллография **43**, 1, 86 (1998).
- [19] K.L. Sweeney, L.E. Halliburton, D.A. Bryan. J. Appl. Phys. **57**, 1036 (1985).
- [20] N.V. Sidorov, Yu.A. Serebryakov. Vibrational spectroscopy **6**, 215 (1994).
- [21] Yu. Serebryakov, N. Sidorov, M. Palatnikov, V. Lebold, Ye. Savchenko, V. Kalinnikov. Ferroelectrics **167**, 181 (1995).
- [22] Н.В. Сидоров, Ю.А. Серебряков. Труды II Междунар. конф. "Реальная структура и свойства ацентричных кристаллов". Александров (1995). С. 338.
- [23] N.V. Sidorov, Yu.A. Serebryakov. Ferroelectrics **160**, 105 (1994).
- [24] O.F. Schirmer, O. Thieman, M. Wohlecke. J. Phys. Chem. Sol. **52**, 185 (1991).
- [25] И.Ш. Ахмадуллин, В.А. Голенищев-Кутузов, С.А. Мигачев, С.П. Миронов. ФТТ **40**, 7, 1307 (1998).
- [26] V. Kovalevich, L. Shuvalov, T. Volk. Phys. Stat. Sol. **45**, 1, 249 (1978).