

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

537.635:621

© 1995

ПОЛОСА ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ  
БИПОЛЯРОНОВ В  $\text{LiNbO}_3$ 

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

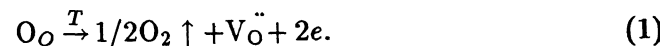
Казанский физико-технический институт Российской академии наук,  
420029, Казань, Россия

(Поступило в Редакцию 6 января 1995 г.)

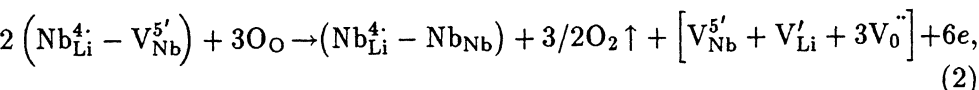
Многочисленные исследования ниобата лития (НЛ) не привели к окончательному объяснению процессов, происходящих в нем при окислительно-восстановительных отжигах и облучении. В ряде работ утверждается, что в этих процессах участвует несколько типов центров, так как в спектрах оптического поглощения можно выделить несколько полос, изменяющихся при этих воздействиях [1]. С другой стороны, авторы работы [2] сводят все для беспримесных кристаллов к появлению и исчезновению при отжиге биполяронов (БП) ( $\text{Nb}_{\text{Li}}^3; \text{Nb}'_{\text{Nb}}$ ), которые обуславливают поглощение с максимумом около 2.5 eV. В системе записи Крюгера-Винка точка и штрих в верхнем индексе соответствуют положительному и отрицательному знаку заряда дефекта относительно решетки. Облучение восстановленных образцов НЛ, в которых имеются эти центры, приводит к их фотодиссоциации и образованию поляронов с полосой 1.6 eV.

Согласно модели [2], БП — это два электрона, захваченных ловушкой ( $\text{Nb}_{\text{Li}}^4; -\text{Nb}_{\text{Nb}}$ ). Рассмотрим механизм образования ловушек в конгруэнтных ( $[\text{Li}]/[\text{Nb}] = 0.942$ ) образцах. Полагая в согласии с [2], что в НЛ не может быть пустых литиевых вакансий, легко прийти к выводу о том, что при этом 4.83% ионов ниобия занимают литиевые вакансии. Значит, 3.86% ионов ниобия образуют дефекты ( $\text{Nb}_{\text{Li}}^4; -\text{V}'_{\text{Nb}}$ ), а 0.97% образуют дефекты ( $\text{Nb}_{\text{Li}}^4; -\text{Nb}_{\text{Nb}}$ ). Следовательно, любой отжиг, при котором наблюдается процесс восстановления, должен приводить к образованию БП и соответствующей им полосы поглощения в оптическом спектре. Аналогичная картина будет в любых нестехиометрических образцах.

Обычно полагают, что восстановление идет за счет электронов, оставляемых в кристалле атомами кислорода,

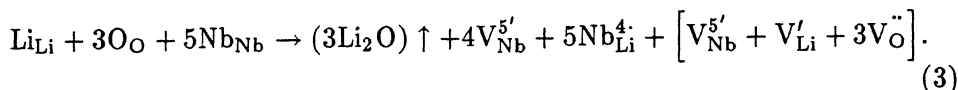


Далее, согласно [2], так как в НЛ нет кислородных вакансий, а при восстановительном отжиге наблюдается увеличение плотности кристаллов, то имеет место процесс

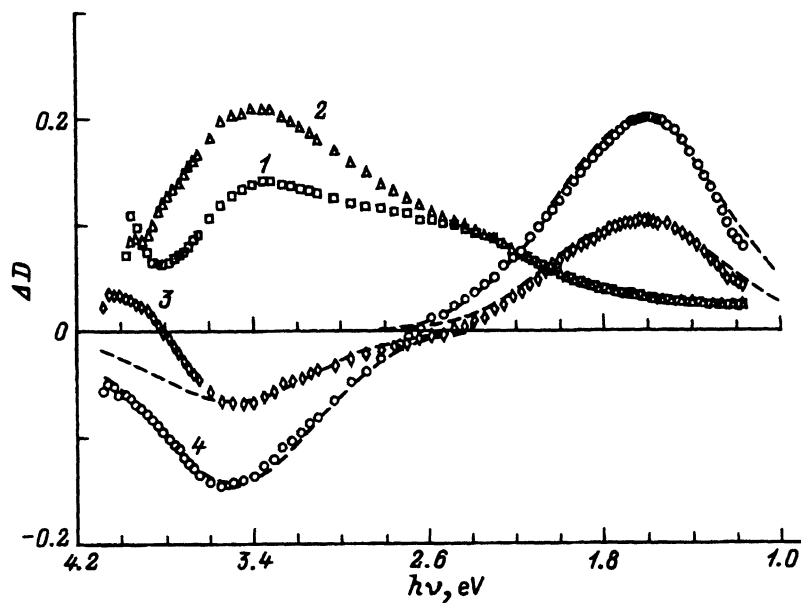


приводящий к увеличению числа БП. Естественно предположить, что этот процесс ускоряется с ростом температуры. Следовательно, при одной и той же экспозиции интенсивность полосы оптического поглощения БП должна быть большей в образцах, отожженных при более высокой температуре.

Мы согласны с тем, что при температурах выше 800°C [3] кристаллы НЛ теряют атомы лития. Но, так как в [2] показано, что незанятых литиевых вакансий в НЛ нет, то мы полагаем, что процесс идет по формуле



Так, образуются дефекты  $(\text{Nb}_{\text{Li}}^{4\cdot} - \text{Nb}_{\text{Nb}})$  и  $(\text{Nb}_{\text{Li}}^{4\cdot} - \text{V}_{\text{Nb}}^{5\cdot})$  в соотношении 1 : 4. Данный процесс, по-видимому, не зависит от концентрации кислорода в среде отжига. Другими словами, образец, подвергнутый отжигу при  $T > 800^\circ\text{C}$  в любой среде, будет содержать больше дефектов  $(\text{Nb}_{\text{Li}}^{4\cdot} - \text{Nb}_{\text{Nb}})$ , а значит, и БП после восстановления.



Спектры поглощения, наведенные восьмичасовым отжигом в вакууме при 450°C и последующим УФ-облучением (337 nm), исходного образца № 1 и предварительно отожженного в кислороде ( $T = 900^\circ\text{C}$ , 10 часов) образца № 2. 1 — спектр образца № 1 после отжига, 2 — спектр образца № 2 после отжига, 3 — спектр образца № 1 после облучения, 4 — спектр образца № 2 после облучения. Штриховые линии — изменение поглощения в полосах с центрами 3.4 (биполярны) и 1.64 eV (поляроны).

Различного рода примеси увеличивают концентрацию дефектов типа  $(\text{Nb}_{\text{Li}}^4 - \text{V}_{\text{Nb}}^{5'})$ . Например, ионы железа ( $\text{Fe}^{3+}$ ) замещают в НЛ ионы лития ( $\text{Fe}_{\text{Li}}^{2+}$ ). При этом зарядовым компенсатором должны служить  $2\text{V}'_{\text{Li}}$ . Однако свободных литиевых вакансий в НЛ нет, так как они заняты ионами ниобия с образованием двух центров  $(\text{Nb}_{\text{Li}}^4 - \text{V}_{\text{Nb}}^{5'})$ . Результатом восстановительного отжига является, согласно (2), увеличение БП.

Таким образом, из всего вышесказанного следует, что БП и соответствующая им полоса в спектре оптического поглощения должны вести себя следующим образом: 1) они присутствуют в любом нестехиометрическом восстановленном кристалле; 2) облучение восстановленных образцов приводит к их диссоциации и образованию поляронов; 3) концентрация их растет с увеличением температуры восстановительного отжига; 4) их концентрация увеличивается после выдержки кристалла при  $T > 800^\circ\text{C}$  вне зависимости от среды; 5) в образцах с примесями их концентрация выше, чем в беспримесных образцах.

Полоса с центром около 2.3 eV, ранее приписываемая БП [<sup>1,4</sup>], не удовлетворяет этим условиям, в частности условиям 1 и 2, так как возможен отжиг, при котором она не образуется [<sup>4</sup>].

Полосой, удовлетворяющей всем этим условиям, является полоса с центром 3.48 eV. Следовательно, только она может быть обусловлена появлением в НЛ БП. Действительно, рост поглощения в УФ-области (около 3.6–3.3 eV) (350–370 nm) при восстановлении и его уменьшение при облучении наблюдается, например, в [<sup>1,2,5</sup>]. Из результатов работ [<sup>5–7</sup>] виден рост поглощения в том же месте в зависимости от температуры отжига и концентрации примесей. Условие 4 подтверждается данными рисунка. Отклонение спектров от расчетного при энергиях выше 3.6 eV обусловлено появлением  $\text{Fe}^{3+}$  (полоса с центром 4.05 eV) [<sup>4</sup>].

Следует еще отметить, что концентрация БП неоднородна по образцу. Это связано с полем монодоменного НЛ, которое перераспределяет БП так, что в части кристалла их концентрация возрастает. Это приводит к вариации оптического поглощения по образцу. Однако в исследованных нами образцах концентрация БП пока недостаточна для наблюдения перекрытия волновых функций.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 94-02-05506.

### Список литературы

- [1] Garcia-Cabanez A., Dieguez E., Cabrera J. M., Agullo-Lopez F. J. Phys.: Cond. Matter. 1, 6453. (1989).
- [2] Schirmer O.F., Thieman O., Wohlecke M. J. Phys. Chem. Sol. 52, 1, 185 (1991).
- [3] Smith D.M. Ferroelectrics 50, 93 (1983).
- [4] Ахмадуллин И.Ш., Голенищев-Кутузов В.А., Мигачев С.А., Миронов С.П. ФТТ 37, 2, 415 (1995).
- [5] Ахмадуллин И.Ш., Голенищев-Кутузов В.А., Мигачев С.А., Миронов С.П. ФТТ 32, 6, 1854 (1990).
- [6] Dhar A., Mansingh A. J. Appl. Phys. 68, 11, 5804 (1990).
- [7] Arizmendí L., Cabrera J.M., Agullo-Lopez F. J. Phys. C. Sol. Stat. Phys. 17, 515 (1984).