

УДК 537.226

ОСОБЕННОСТИ ХАРАКТЕРИСТИК ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ α -LiIO₃ И ИХ ПРИРОДА

Л. И. Исаенко, И. Ф. Канаев, В. К. Малиновский, В. И. Тюриков

На основе экспериментального материала доказано, что достаточно совершенным кристаллам α -LiIO₃ присущи микроскопические дефекты в виде тонких ($1 \div 100$ мкм) пористых каналов, вытянутых вдоль оси C_6 . Предлагается модель, в которой учет электрических свойств каналов, заполненных электролитом, объясняет такие приведенные в работе экспериментальные характеристики как: зависимость величины проводимости вдоль оси C_6 от поля; сильная анизотропия проводимости в области небольших полей; токовые повреждения объема кристалла; долговременные переходные токи; длительная генерация обратных токов; образование под электродами и вблизи них пленок из веществ кристалла и окружающей среды.

Ряд свойств широко используемых в квантовой электронике кристаллов α -LiIO₃ остается малоизученным. Это является причиной отсутствия достаточно аргументированных объяснений такого уникального свойства, как, например, анизотропия проводимости.

В настоящей работе описаны эксперименты, вскрывающие новые и уточняющие уже известные характерные особенности токов, протекающих в α -LiIO₃ под действием постоянного поля. Опыты проведены на большой партии кристаллов, что позволяет увидеть широкий диапазон изменений проводимости, характерные вольт-амперные характеристики, особенности в поведении переходных токов, разную степень токового повреждения и другие электрические свойства. Характеристики электропроводности, присущие только α -LiIO₃, объясняются наличием каналовых дефектов.

1. Методика

Исследовались кристаллы, выращенные методом изотермического испарения из растворов с различными pH ($1 \div 8$) и примесными добавками (Ag, Ti), отличия были и в температуре растворов. Для облегчения регистрации оптических изменений объема и поверхности образцы для исследований вырезались из оптически однородных участков кристаллических буль и полированы. До проведения основных измерений было испытано несколько материалов, осуществляющих контакт измерительной цепи с кристаллами, жидких (вода, вода+NaCl, этиленгликоль, маточный раствор LiIO₃) и твердых (In, In+Ga, графит). Испытания проведены на трех образцах, имеющих разную проводимость (от 10^{-8} до 10^{-10} ($\Omega \cdot \text{см}$)⁻¹). Существенных различий в вольт-амперных и временных характеристиках токов при изменении материала контактов не обнаружилось. Основные измерения были проведены с более удобными индиевыми контактами. Индий помещался в отверстия на концах металлических электродов и с помощью специального устройства прижимался к образцу. В результате давления мягкий индий копирует профиль поверхности. Диаметр индиевого электрода 4 мм. Влияние поверхностной проводимости исключалось либо охранными кольцевыми электродами, либо соответствующими размерами образца (которые обеспечивают боль-

шую разность путей по поверхности и объему между электродами). Измерения токов проводились в направлениях вдоль (j_{\parallel}) и поперек (j_{\perp}) оси шестого порядка C_6 . Из-за наличия длительных во времени изменений тока удобно классифицировать образцы по величине начальной проводимости σ_{\parallel}^0 , σ_{\perp}^0 , измеренной в течение первых минут воздействия поля.

2. Экспериментальные результаты

1. Проводимость вдоль оси C_6 (σ_{\parallel}) более 30 исследованных образцов, полученных в основном из разных кристаллических буль, была в пределах $10^{-6} - 10^{-10}$ (Ом·см) $^{-1}$. Однако строгой корреляции σ_{\parallel} с примесями и pH маточного раствора установить не удалось. Более того, σ_{\parallel} некоторых образцов, полученных из кристаллов, выращенных в одинаковых условиях, различалась на 1–2 порядка. В частности, исследование того же ряда кристаллов, что в работе [1], не показало пика проводимости на кристаллах с примесью Ti ($pH=2.5$) и беспримесных с $pH=4$. Необъяснен-

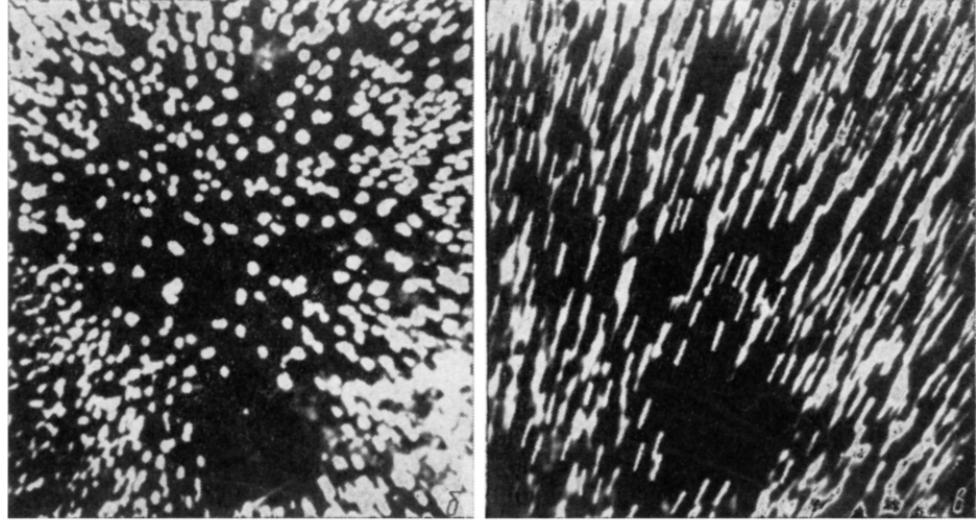


Рис. 1. Токовые повреждения.

6, в — вид вдоль C_6 (б) и под углом 20° к C_6 (в) фрагмента образца (поверхности после воздействия поля полировались; размер образца вдоль каналов и оси C_6 6 мм).

ный пока разброс значений σ_{\parallel} имеется и в данных работ разных авторов, это отмечено в [2].

В нескольких экспериментах мы заметили, что образцы, вырезанные из разных областей були, имеют разные σ_{\parallel} . Большой (до двух порядков) проводимостью обладают образцы, полученные из областей, близких к затравочному кристаллу. На таких же образцах обнаружилось и различие (до двух порядков) σ_{\parallel} центральных и периферийных участков (образцы Z среза представляют собой сечение були): центральные области имели большую σ_{\parallel} . В наших исследованиях образцы выбирались лишь по признаку достаточно хорошего оптического качества и вырезались из произвольных областей кристаллических буль. Из отмеченных фактов следует, что наблюдаемый нами широкий диапазон изменения σ_{\parallel} в большой степени обусловлен зависимостью проводимости от местоположения области в ростовой буле. Эту зависимость, очевидно, необходимо учитывать при экспериментальных исследованиях и практическом применении $\alpha\text{-LiIO}_3$.

2. Ток j_{\parallel} в кристаллах $\alpha\text{-LiIO}_3$ вызывает объемные и поверхностные изменения (токовые повреждения). По степени повреждения наблюдается

корреляции с σ_{\parallel}^h . В образцах с относительно малой σ_{\parallel}^h ($\leq 10^{-9}$ (Ом·см) $^{-1}$) изменений показателя преломления (n) объема (разрешение $\Delta n = 10^{-3} n$) и нарушений поверхностей под электродами (визуальные наблюдения в микроскопе) не обнаруживается. Имеется относительно хорошая повторяемость токовых характеристик.

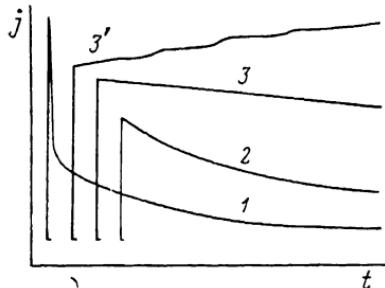


Рис. 2. Временные характеристики тока (j_{\parallel}).
1, 2 — токи в высокоомных ($\sigma_{\parallel}^h \leq 10^{-9}$ (Ом·см) $^{-1}$) и прошедших полевую тренировку относительно низкоомных ($\sigma_{\parallel}^h \leq 10^{-7}$ (Ом·см) $^{-1}$) образцах; 3 — долго (5–50 часов) спадающий (характерный для кристаллов с $10^{-9} < \sigma_{\parallel}^h \leq 5 \cdot 10^{-7}$) ток; 3' — токи в сильно повреждающихся (вплоть до разрушения) образцах.

Длительный (в некоторых случаях до двух суток) спад и резкие скачки (в основном в сторону увеличения) тока во времени сопутствуют образцам, у которых $\sigma_{\parallel}^h \geq 10^{-8}$ (Ом·см) $^{-1}$. После пропускания тока поверхности под электродами оказываются частично разрушенными и неоднородными по поглощению света. На поверхностях вблизи электродов образуется

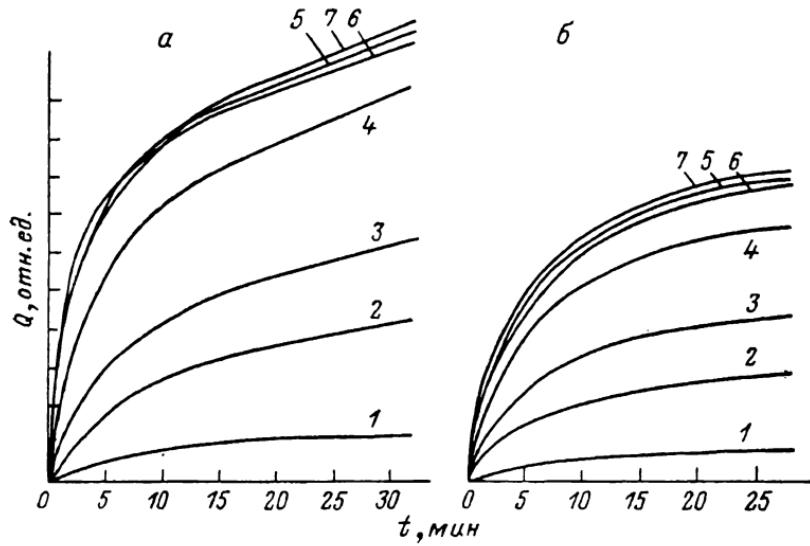


Рис. 3. Изменение во времени количества электричества $Q = \int_0^t j_{\parallel} dt$, протекающего через образец, прошедший полевую тренировку, при включении (а) и выключении (б) внешнего источника напряжения.

Кривые 1–7 соответствуют внешнему полю 4, 10, 20, 40, 125, 220, 1000 В/см.

неоднородная по толщине пленка. Обнаруживаются и объемные изменения. Визуально они выглядят в виде тонких нитей, пронизывающих объем от одного электрода до другого (рис. 1). Пучок света, пропущенный через грани, не занятые электродами, рассеивается, образуя световую полосу, перпендикулярную нитевидным каналам. При использовании в качестве электрода графитовой пасты было установлено, что через нитевидные образования могут просачиваться мелкие (≤ 10 мкм) частицы графита. Подробного выяснения величин полей и длительностей пропускания тока, необходимых для появления описанных повреждений, не проводилось. В наших опытах повреждения обнаружены после воздействия полей 100–1000 В/см. В высокоомных кристаллах повреждений не было даже

в полях 10 кВ/см при протекании такого количества электричества, при котором наблюдается сильное повреждение низкоомного образца.

Протекание тока в направлении, перпендикулярном оси C_6 , не вызывает изменений поверхности и объема.

3. Относительно большое разнообразие временных характеристик тока (рис. 2) можно выразить соотношением

$$j_{\parallel}(t) = j_0 + j_1(t) + j_2(t) + j_3(t). \quad (1)$$

Здесь j_0 — постоянный ток; j_1, j_2, j_3 — переходные токи с увеличивающимся временем релаксации $\tau_1 \ll \tau_2 \ll \tau_3$. В тех образцах, в которых воздействие поля сопровождается либо разрушением, либо возникновением большой плотности повреждений, ток во времени был близок к по-

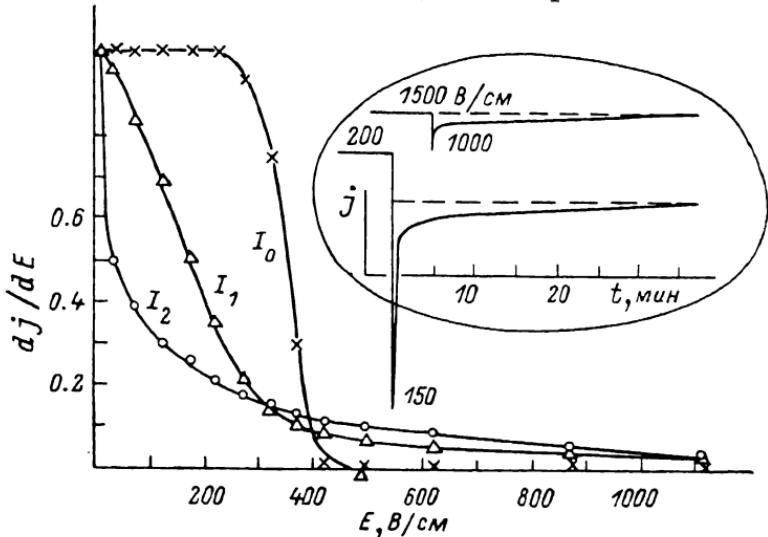


Рис. 4. Приращение токов (j_{\parallel}) при разных значениях приложенного поля.

I_0, I_1, I_2 — соответственно постоянный (j_0) и переходные j_1, j_2 токи ($I_0 : I_1 : I_2 = 1 : 9 : 2.7$); на вставке приведена экспериментальная кривая тока в моменты переключения поля с 1500 до 1000 и с 200 до 150 В/см (положение начальных уровней тока по вертикали выбрано произвольно).

стоянному или плавно и скачками возрастал (кривая 3', рис. 2). В таких образцах длительные измерения токов невозможны и (1) относится только к образцам, выдерживающим длительное воздействие поля (100–1400 В/см). В них поле возбуждает ток, долго спадающий во времени. Заряд, перенесенный током при включении и выключении поля, не одинаков. С увеличением времени воздействия поля начальная амплитуда $j_{\parallel}(0)$ и временной ход $j_{\parallel}(t)$ начинают повторяться. К j_3 мы относим ток, исчезаю-

щий в процессе полевой тренировки. Величины j_3 и $\int_0^t j_3 dt$ возрастают с ростом поля и температуры, и они больше в тех образцах, в которых больше токовых повреждений.

После полевой тренировки (а в образцах с $\sigma_{\parallel}^n \leq 10^{-9}$ (Ом·см)⁻¹ без тренировки) ток описывается повторяющейся характеристикой

$$j_{\parallel}(t) = j_0 + j_1(t) + j_2(t).$$

Некоторые отличия в токах j_1 и j_2 можно увидеть на рис. 2, 3 и вставке рис. 4. Ток j_1 наблюдается не во всех образцах. Времена τ_1 и τ_2 различаются в 10–30 раз. С ростом поля величины токов j_1, j_2 и количества зарядов, перенесенных ими $Q_{1,2} = \int_0^t j_{1,2} dt$, стремятся к насыщению

(рис. 3, 4). Подчеркнем, что Q_2 на 3–6 порядков превышает заряд, отвечающий геометрической емкости образца.

4. Вольт-амперные характеристики (ВАХ) постоянного тока подробно исследованы на 14 образцах. Их типичный вид представлен на рис. 5 и 6.

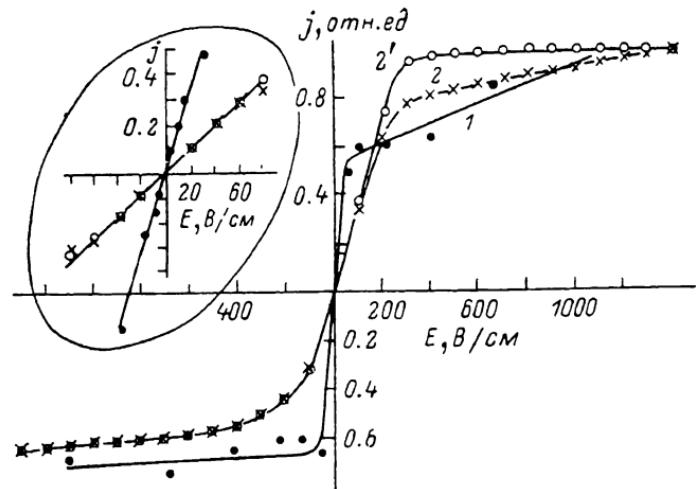


Рис. 5. ВАХ постоянного тока на образцах из разных кристаллических буль (1 – без примеси, $pH=1.8$; 2 – с примесью Ti, $pH=8$): при получении каждой точки кривой 1 необходимое напряжение включалось от ноля до номинального; кривые 2 и 2' получены соответственно при ступенчатом увеличении и уменьшении напряжения; на вставке приведена область малых полей.

В области небольших полей зависимость j_0 от E линейна. Начиная с некоторого поля E_n , меняющегося от образца к образцу, ток насыщается. Во многих образцах E_n зависит от знака поля. В полях $E > E_n$ $j_0(E)$ либо постоянна, либо медленно возрастает, причем неодинаково в полях раз-

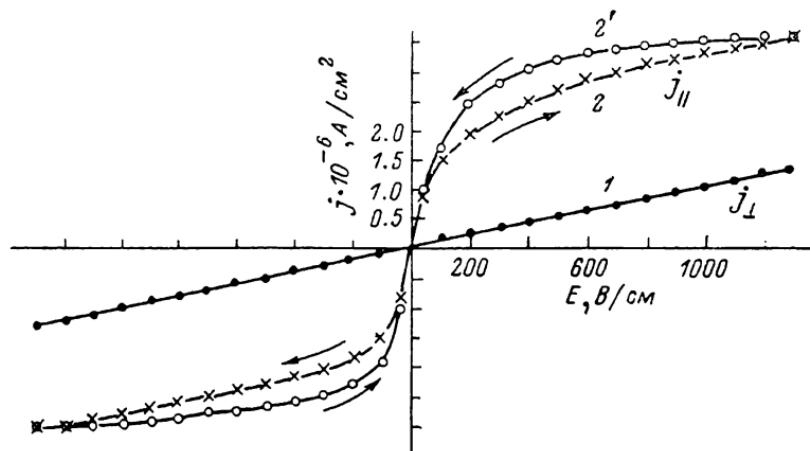


Рис. 6. ВАХ постоянного тока на образцах, полученных из одной кристаллической були, вдоль (кривые 2', 2) и поперек (кривая 1) оси C_6 .

ного знака. Возрастание, как правило, наблюдается в образцах с долго спадающим переходным током j_3 .

5. Во временных характеристиках токов, текущих в направлении, перпендикулярном C_6 , переходные токи j_1, j_2, j_3 отсутствуют. Лишь в одном из пяти исследованных образцов при относительно высоком напряжении мы видели переходной ток типа j_3 . ВАХ стационарного тока $j_\perp(E)$ линейна (рис. 6).

3. Электрические свойства

Отдельными фрагментами вышеприведенные данные имеются и в работах других авторов. Например, в [3] действие поля на исследуемый образец сводилось к появлению неоднородностей в объеме в виде полос и рассеянию лазерного луча; повреждение поверхностей с образованием дендритов Li наблюдали в [4]; образование пленок LiCO_3 , HIO_3 , Li обнаружено в [5]; насыщение ВАХ при относительно небольших полях можно увидеть в данных работ [3, 6]. Наблюдались и длительные спады тока [7, 8] и накопления кристаллами большого заряда [8]. Совпадения результатов показывают, что выделенные выше на основе статистических исследований особенности характерны всему классу кристаллов, а не отдельным образцам. Совокупность данных позволяет сделать ряд выводов, которые необходимо учитывать как при практическом использовании кристаллов, так и при построении моделей роста, строения, проводимости.

1) Различие проводимостей на несколько порядков практически беспримесных кристаллов, сильные физические изменения объема и поверхности под действием даже небольших полей и токов являются свойствами, выделяющими $\alpha\text{-LiIO}_3$ из ряда кристаллических материалов.

2) $\alpha\text{-LiIO}_3$ выделяется наличием переходных токов j_1, j_2 . Их особенность заключается в переносе большой величины заряда, наличии насыщения в относительно небольших полях и в том, что они протекают только в направлении, параллельном C_6 .

3) σ_{\parallel} является функцией поля, тогда как σ_{\perp} от него не зависит. Считается, что проводимости $\alpha\text{-LiIO}_3$ свойственна анизотропия $\sigma_{\parallel} \gg \sigma_{\perp}$ [7, 8]. Это не совсем правильная трактовка экспериментов. Из данных по ВАХ (рис. 6) видно, что σ_{\parallel} падая, а σ_{\perp} оставаясь постоянной с ростом E , стремятся к одинаковой величине. В наших опытах свойство $\sigma_{\parallel} \gg \sigma_{\perp}$ можно было приписать группе образцов с сильным токовым повреждением. Однако в них за время проведения эксперимента превалирует ток j_3 , который является переходным и определять по нему проводимость, очевидно, нельзя.

4) Утверждения об ионной проводимости $\alpha\text{-LiIO}_3$ [4, 8, 9] пока не подтверждаются опытом. Ионная проводимость к настоящему времени аргументируется двумя фактами: длительным спадом тока во времени и образованием пленок нового вещества (в частности дендритов Li [4] под электродами). Эти факты, как следует из описанных нами опытов, являются частным случаем. Например, длительного спада тока практически нет в образцах с малой σ_{\parallel} , его нет и при измерениях j_{\perp} .

Далее опыт показывает, что при одинаковом количестве перенесенных током зарядов образцы с большой σ оказываются практически разрушенными, а в образцах с малой σ_{\parallel} изменений объема и поверхности не обнаруживается. Из оценок следует, что перенесенного заряда недостаточно для осуществления таких больших повреждений, которые мы видим в ряде образцов. Вероятно, вынос вещества током из повреждающихся областей происходит за счет движения крупных комплексов.

Длительно спадающий ток, который в нашей интерпретации является током j_3 , или исчезает при длительном действии поля, или отсутствует. Он течет, как будет показано ниже, по дефектным областям кристалла, поэтому вопрос о носителях тока основной матрицы $\alpha\text{-LiIO}_3$ является открытым.

4. Модель токовых процессов

1) Как показывает опыт ряда работ, из объема кристалла под действием поля происходит вынос вещества (Li, I, O, H), вследствие этого, очевидно, и меняется показатель преломления объема. Изменения n указывают, в какой области протекал большой ток. Эти области, как отмечалось, имеют форму тонких каналов. Конечное количество образовавшихся ка-

налов и устойчивая повторяемость токовых характеристик после полевой тренировки образца показывают, что в кристалле изначально существуют каналовые (К) дефекты. В образцах, не подвергающихся действию поля, они не видны из-за того, что n основной матрицы и дефекта близки. Из однородности n до воздействия поля следует, что К-дефекты заполнены. Заполнителем, вероятно, является и маточный раствор, и молекулярные комплексы. Каналы пропускают частички графита, служащие электродами, но не просматриваются насквозь даже при относительно большом (10–50 мкм) размере, что можно объяснить пористым строением К-дефекта.

Из исследований дефектности $\alpha\text{-LiIO}_3$ [2] следует, что количество и размеры макроскопических дефектов зависят от скорости и других условий выращивания, а также от места расположения в кристалле. Такие зависимости, очевидно, свойственны и К-дефектам.

2) Изолированные от электрода каналы не могут быть очищены полем. Вероятность очистки больше в тех участках образца, в которых каналы образуют почти непрерывную цепь. Число таких участков пропорционально количеству и размеру дефектов. Поле возбуждает в канальной жидкости электролитические процессы (изменение концентрации растворенных веществ, химического состава), что в конечном итоге приводит к разрушению перегородок между близко расположенными дефектами. Долго спадающий ток j_3 , по-видимому, обеспечивается участками образца с непрерывным и близким расположением К-дефектов. Изменение количества и размеров дефектов от условий выращивания обусловливает изменение тока j_3 от кристалла к кристаллу и его отсутствие в более совершенных образцах. Уменьшение и исчезновение j_3 в процессе полевой тренировки происходит вследствие очистки каналов от электрически активных элементов. Поскольку каналы вытянуты вдоль оси C_6 , что в поперечных направлениях вероятность образования сплошного дефекта мала и токовые повреждения, а также переходной ток j_3 должны отсутствовать.

3) Для объяснения анизотропного влияния поля на стационарную проводимость проанализируем процессы, происходящие в изолированном от электрода канала. Под действием поля E ионы разного знака электролитического раствора двигаются к противоположным концам канала. Торцы канала служат электродами и ионы, обмениваясь с ними электронами (что возможно при электронной проводимости торцов), нейтрализуются. Вследствие этого концентрация заряженных частиц уменьшается, но увеличивается число нейтральных частиц. Те компоненты электролита, которые в нейтрализованном состоянии не образуют твердые комплексы (например, H^+ , OH^-), за счет градиента концентрации будут двигаться к противоположному электроду. Достигая последнего, они вновь заряжаются. Только такие компоненты электролита поддерживают постоянный ток.

В стационарном состоянии потоки нейтральных и заряженных частиц одинаковы

$$DdB/dz = Nv. \quad (2)$$

Здесь D и B — коэффициент диффузии и концентрация нейтральных частиц; N , v — скорость и концентрация заряженных частиц; $v = \mu E$, μ — подвижность. Равенство потоков по всей длине канала возможно при линейной зависимости B от z , $B = B_1 z/L$. Для определения B_1 запишем условие постоянства полного числа частиц данного сорта (при начальной концентрации N_0)

$$N_0 L = NL + \int_0^L B dz. \quad (3)$$

Из (2) и (3) найдем

$$N = 2N_0 D / (\mu LE + 2D). \quad (4)$$

Отсюда видно, что концентрация заряженных частиц N с ростом поля уменьшается. Предполагая, что проводимость (σ) пропорциональна N ,

$\alpha = \alpha N$, а $D = \mu kT/q$ (q — заряд, k — постоянная Больцмана, T — температура) [10], получим выражение для тока

$$j = \alpha E = 2\alpha N_0 \frac{EkT}{qEL + 2kT}. \quad (5)$$

При малых полях, т. е. $E \leq 2kT/qL$, ток линейно зависит от поля

$$j = \alpha N_0 E. \quad (6)$$

В случае $E > 2kT/qL$ ток не зависит от E , наступает насыщение

$$j = 2\alpha N_0 kT/qL. \quad (7)$$

Мы видим, что (6) и (7) качественно описывают кривую ВАХ стационарного тока вдоль оси C_6 . Количественную оценку поля насыщения найдем из равенства $E_n L = 2kT/q = 0.24$ В. На участках кристалла с малой общей длиной каналов ток определяется сопротивлением бесдефектных областей. Основной вклад в ток опять внесут те участки, на которых суммарная длина каналов близка к толщине образца d . Здесь число каналов стремится к d/L и насыщение наступит при подаче на образец напряжения $U = E_n d = 0.05d/L$. В наших экспериментах $E_n = (100 \div 1000)$ В/см), что соответствует $L = (5 \div 0.5)$ мкм.

Детальное сравнение с экспериментом требует более строгих расчетов. Выше мы не учитывали различия подвижностей нейтральных и ионизированных атомов, степени диссоциации и нелинейности проводимости от концентрации электролитического вещества и ряд других факторов.

4) В изолированных каналах изменения концентрации носителей могут быть обратимы. В поле концентрация падает за счет электролиза, при выключении поля она восстанавливается в результате растворения продуктов электролиза. Обратимые изменения N , очевидно, и приводят к переходным токам j_1, j_2 . Эффективное действующее в последовательной цепи каналов напряжение складывается из внешнего (U) и гальванического $U_r = d/L$. Последнее, как известно, возникает вследствие различия электрохимических потенциалов нейтрализованных веществ и жидкости. U_r представляет гальваническую разность потенциалов на одном канале. Мы приходим к выводу, что эквивалентная электрическая схема цепочки каналов представляет собой цепь последовательно соединенных аккумуляторов. При $U > U_r$, как известно, количество нейтрализованного вещества и, следовательно, перенесенного заряда насыщается.

Объяснение двух переходных токов, по-видимому, тоже надо искать в свойствах электролитов. Подвижности заряженных компонент электролитов, в которых растворителем является вода, как правило, близки, исключение составляют ионы H^+ и OH^- [10]. Их подвижность на порядок выше подвижностей остальных ионов. Последние, по-видимому, обусловливают переходный ток с меньшим временем релаксации.

Таким образом, соответствие модельных выводов экспериментальным характеристикам заставляет признать реальность каналовых дефектов. Влияние этих дефектов значительно шире, чем рассмотрено в работе. Их наличием можно объяснить и увеличение проводимости с ростом частоты поля, и асимметрию проводимости вдоль оси C_6 , и релаксационную поляризацию, вызывающую аномалию диэлектрической постоянной и ряд других, не нашедших объяснения особенностей α -Li₂O₃. Кристаллов, не содержащих K -дефектов, пока не существует, на это указывает сходство характеристик в работах разных авторов. Ознакомление с K -дефектом только начинается, и, по-видимому, активные исследования позволят найти пути их устранения и выращивания бездефектных образцов.

Л и т е р а т у р а

- [1] Якушев В. Г., Исаенко Л. И., Канаев И. Ф., Денькина Л. С. Тезисы докладов VI Всесоюзной конференции по росту кристаллов. Ереван: АН АССР, 1985. 178 с.

- [2] Иодат лития. Выращивание кристаллов, их свойства и применение. / Под общ. ред. С. В. Богданова. Новосибирск: Наука, 1980. 144 с.
- [3] Данилов А. А., Семенов А. В., Сидоров В. А. Вопросы радиоэлектроники (серия Общие вопросы радиоэлектроники). 1983, № 5, с. 107—109.
- [4] Благой О. Г., Величко И. А., Ладъко Л. А. Кристаллография, 1975, т. 20, № 2, с. 430—432.
- [5] Litze R., Giesko W., Schroter M. Sol. St. Commun., 1977, vol. 23, N 1, p. 215—217.
- [6] Zhang Andung, Zhao Shifu, Xie Anyun, Xu Zheng-Yi. Acta physica sinica, 1980, vol. 29, N 9, p. 1159—1163.
- [7] Zhu Yung, Zhang Daofan. Acta physica sinica, 1980, vol. 29, N 4, p. 454—460.
- [8] Haussuhl S. Phys. St. Sol., 1968, Bd 29, N 1, S. K159—K162.
- [9] Yin-Yuan Li. Ferroelectrics, 1981, vol. 35, N 1, p. 167—172.
- [10] Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М.: ИЛ, 1963. 646 с.

Институт автоматики и электрометрии
СО АН СССР
Новосибирск

Поступило в Редакцию
24 июня 1987 г.
