

06

Исследование стабильности электрических свойств восстановленных кристаллов LiNbO_3

© А.В. Яценко,¹ А.С. Притуленко,¹ С.В. Ягунов,¹ Д.Ю. Сугак,^{2,3} И.М. Сольский³

¹ Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского, 295007 Симферополь, Россия

² Национальный университет „Львовская политехника“, 79013 Львов, Украина

³ Научно-производственное предприятие „Караг“, 79000 Львов, Украина
e-mail: lab2@crimea.edu

(Поступило в Редакцию 11 июля 2016 г.)

Методом импедансной спектроскопии исследована нестабильность электрических свойств монокристаллов ниобата лития конгруэнтного состава, прошедших восстановительную термохимическую обработку. Показано, что при последующих нагревах восстановленных образцов ниобата лития в сухом воздухе до 380 К и более происходит прогрессирующее увеличение их электрического сопротивления, что связано с оксидизацией приповерхностных слоев кристалла.

DOI: 10.21883/JTF.2017.07.44676.1984

Введение

Кристаллы ниобата лития LiNbO_3 (НЛ) являются сегнетоэлектрическим материалом, который нашел широкое применение в электрооптических, акустооптических и нелинейных оптических устройствах [1], что определяет постоянный интерес к исследованиям их физических свойств.

Хорошо известно, что проведение восстановительных термохимических обработок позволяет резко увеличить электрическую проводимость кристаллов НЛ. Это уменьшает влияние пироэлектрического эффекта на параметры модуляторов добротности твердотельных лазеров [2] и фильтров на ПАВ [3], изготовленных из LiNbO_3 , при изменении температуры окружающей среды. Наиболее эффективный (с точки зрения влияния на электрическую проводимость) восстановительный отжиг НЛ проводится либо в чистом водороде [4], либо в азотно-водородной смеси [3]. Однако и высокотемпературный отжиг НЛ в насыщенных парах воды при давлении 10–30 бар также оказывает сильное влияние на электрические свойства этого материала [5].

При отжиге кристаллов НЛ в вакууме или водороде образец теряет некоторое количество кислорода, что приводит к появлению кислородных вакансий и (в качестве компенсаторов заряда) биполяронов $\text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+} - \text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ [6]. В настоящее время имеются прямые подтверждения того, что и при отжиге НЛ в насыщенных парах H_2O или D_2O в образце происходят аналогичные процессы [7]. Было установлено, что температурная зависимость удельной электрической проводимости $\sigma(T)$ восстановленных кристаллов НЛ в диапазоне температур 290–380 К подчиняется закону Аррениуса:

$$\sigma(T) = \frac{D}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{k_0 T}\right), \text{ где } k_0 \text{ — постоянная Больцмана,}$$

D — константа, пропорциональная объемной концентрации подвижных носителей заряда. Значение энергии активации E_a лежит в диапазоне 0.68–0.70 eV [7,8] и отвечает биполярному характеру проводимости.

В процессе исследования электрической проводимости объемных кристаллов НЛ, восстановленных в атмосфере водорода [8] и в насыщенных парах воды [7], были обнаружены эффекты, свидетельствующие о нестабильности и деградации электрических свойств этих образцов после прогревов на воздухе до температур 423–473 К. Очевидно, такие явления ограничивают диапазон температур, в котором могут эксплуатироваться изделия на основе этого материала.

Целью настоящей работы является изучение влияния контролируемых дополнительных прогревов в сухом воздухе на электрические свойства кристаллов НЛ, предварительно прошедших восстановительную термохимическую обработку и выяснение причин возникновения этого явления.

Образцы и методика проведения экспериментов

Для проведения экспериментов использовались три номинально беспримесных кристалла НЛ конгруэнтного состава, прошедших восстановительную термохимическую обработку в насыщенных парах H_2O и D_2O , а также два образца НЛ, восстановленных в чистом H_2 . Образцы помещались в кварцевые ампулы с добавлением H_2O или D_2O , а масса воды рассчитывалась так, чтобы давление насыщенных водяных паров в ампулах при 773 К составляло ~ 1 бар. Ампулы замораживались при 263 К, после чего быстро откачивались до давления 0.15 μbar и запаивались. Термообработка проводи-

лась при $T_a = 773$ К в течение 5 h. Отжиг в водороде также проводился в кварцевых ампулах, заполненных газом под давлением 0.5 bar при комнатной температуре, продолжительность термообработки составляла 1 h при $T_a = 873$ К. Синтез кристаллов и их отжиги проводились на НПП „Карат“.

Дополнительную температурную обработку восстановленные образцы проходили на воздухе в малоинерционном нагревателе сопротивления с управлением от ПК. Был использован следующий алгоритм: квазилинейный рост температуры от комнатной до заданного значения T_{0x} в течение 15 min; выдержка 4 h при заданной температуре; уменьшение температуры до комнатной в процессе естественного охлаждения нагревателя. Максимальное отклонение температуры образца от заданной не превышало 4 К на всех стадиях прогрева.

Для электрофизических экспериментов использовалась универсальная установка, позволяющая проводить исследования электрического импеданса в диапазоне $10^{-3} - 10^5$ Hz и выполнять прецизионные измерения проводимости на постоянном напряжении [9]. Методика проведения измерений при изменении температуры образца приведена в [10].

Результаты эксперимента

Прогрессирующую деградацию электрических свойств восстановленных кристаллов НЛ наглядно демонстрируют результаты исследования температурной зависимости модуля электрического адмиттанса образца $|Y|$, проведенные на частоте 0.1 Hz. Измерения выполнялись на кристалле НЛ, восстановленном в атмосфере чистого H_2 и проводились в режиме непрерывного увеличения температуры образца со скоростью 0.12–0.15 K/min. Электроды были нанесены

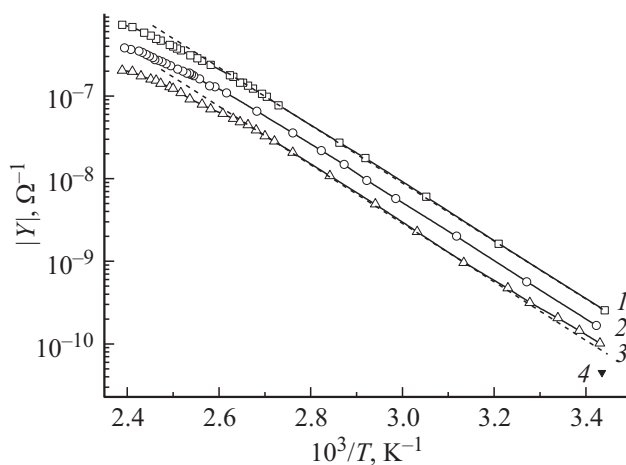


Рис. 1. Температурные зависимости модуля адмиттанса образца НЛ, восстановленного в H_2 на частоте 0.1 Hz, полученные в течение первого 1, второго 2 и третьего 3 циклов прогрева. 4 — значение активной проводимости образца S , измеренное после третьего цикла прогрева.

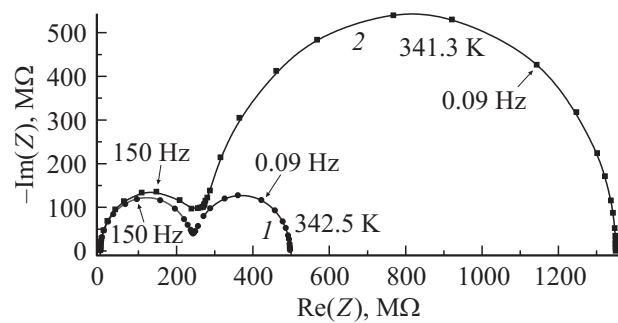


Рис. 2. Диаграммы Найквиста восстановленных образцов НЛ, прошедших прогрев при $T_{0x} = 423$ К 1 и $T_{0x} = 473$ К 2. Указана температура, при которой выполнялись эксперименты.

на полярные поверхности образца. Было проведено три последовательных цикла нагрева и результаты соответствующих измерений приводятся на рис. 1.

На этом же рисунке приведен результат измерения электрической проводимости образца по постоянному току (S) после завершения третьего цикла прогрева — видно, что активное сопротивление образца при температуре 291 К увеличилось примерно в 6 раз по сравнению с исходным.

Данные, полученные в первом же цикле нагрева, свидетельствуют о том, что, начиная с температуры ~ 380 К, имеет место прогрессирующее отклонение температурной зависимости $|Y|$ от зависимости, соответствующей закону Аррениуса (штриховые линии на рис. 1). Эта тенденция повторяется и в последующих циклах прогрева, причем после охлаждения образца до комнатной температуры наблюдается уменьшение адмиттанса образца по сравнению со значением, исходным для данного цикла. При проведении третьего цикла прогрева отклонение зависимости $S(T)$ от закона Аррениуса наблюдается также и при температурах, близких к комнатной, однако причиной этого явления является чисто аппаратный эффект — нарушение условия $|Y| \cong S$ [11].

Для исследований влияния дополнительного прогрева в сухом воздухе при $T_{0x} = 423$ К и $T_{0x} = 473$ К на электрические свойства восстановленных кристаллов также были проведены эксперименты по измерению импеданса двух кристаллов НЛ, прошедших термообработку в насыщенных парах H_2O . Предварительное исследование импеданса этих же образцов в диапазоне температур 295–350 К при нанесении электродов как на полярную, так и неполярные пары граней показало, что зависимость мнимой части импеданса образца $Im(Z)$ от действительной $Re(Z)$ (так называемая диаграмма Найквиста) близка к правильной полуокружности, а энергия активации удельной электрической проводимости отвечает установленной ранее [7].

Типичные диаграммы Найквиста этих образцов после дополнительных прогревов, полученные при близких температурах, приведены на рис. 2. Вид этих диа-

грамм указывает на то, что эквивалентная электрическая схема кристалла может быть представлена в виде двух последовательно соединенных параллельных RC -цепочек [8,12], одна из которых (R_1 и C_1) отвечает за внутреннюю область кристалла и формирует высокочастотную часть диаграммы, а вторая (R_2 и C_2) моделирует свойства приэлектродной области [8]. Наглядно видно, что с увеличением T_{0x} сопротивление приповерхностных слоев резко возрастает. Качественно подобные результаты были получены и при нанесении электродов на неполярные пары граней этих кристаллов.

Восстановительные отжиги в пределах ошибки не влияют на главные значения тензора диэлектрической проницаемости кристаллов НЛ в области низких частот (до 20 кГц) в исследуемом температурном диапазоне [8]. Поэтому в соответствии с эквивалентной схемой кристалла можно оценить суммарную толщину приповерхностных слоев с модифицированными электрическими свойствами d_m :

$$d_m \cong \frac{C_1}{C_2 + C_1} d, \quad (1)$$

где d — общая толщина кристалла, C_1 и C_2 — емкости, соответствующие внутренней и приповерхностной (с модифицированными электрическими свойствами) областям. Значения C_1 и C_2 (и соответственно d_m) определялись из анализа экспериментальных данных исследования импеданса при 5–6 значениях температуры кристалла в области температур 295–380 К. В результате обработки результатов были получены следующие значения d_m : $2.8 \pm 0.8 \mu\text{m}$ и $11.4 \pm 2.6 \mu\text{m}$ для образцов, прогретых при $T_{0x} = 423$ и 473 К соответственно.

Аналогичная серия экспериментов, выполненная на этих же образцах после химического травления электродов (In–Ga эвтектика) и повторного их нанесения, показала, что электрические свойства образцов не изменились. Однако после шлифовки всех поверхностей образца, восстановленного в H_2O ($T_{0x} = 473$ К) на глубину порядка 8–10 μm , диаграмма Найквиста (рис. 3) приобрела вид, близкий к диаграмме электрически однородного кристалла.

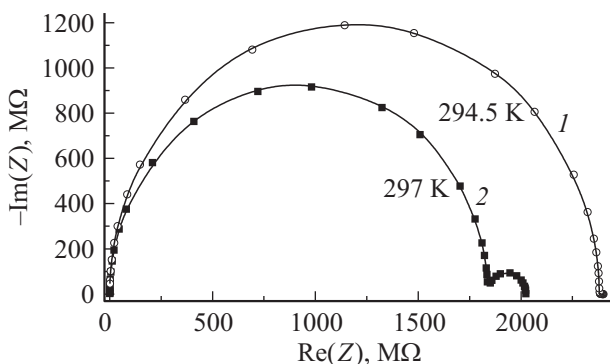


Рис. 3. Диаграммы Найквиста образца НЛ, восстановленного в H_2O : 1 — до проведения дополнительного прогрева, 2 — после прогрева при $T_{0x} = 473$ К и шлифовки поверхностных слоев на глубину порядка 10 μm .

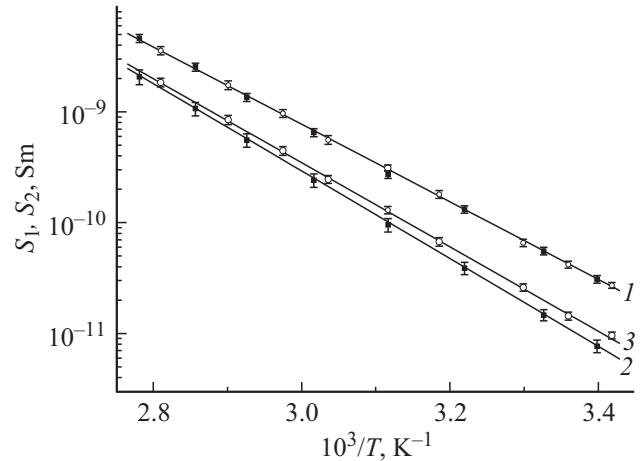


Рис. 4. Температурные зависимости электрической проводимости: 1 — объемной области кристалла S_1 ; 2 и 3 — приповерхностных слоев S_2 . Измерения, проведенные через 6 месяцев после прогрева представлены открытыми символами. Сплошные линии — результаты оптимального моделирования.

В ходе работы также было выполнено исследование электрических свойств образца НЛ, восстановленного в парах D_2O и прогретого на воздухе до $T_{0x} = 473$ К. Результаты измерений, проведенных сразу после прогрева качественно и количественно очень близки к результатам, полученным для образца, восстановленного в парах H_2O . Однако повторные измерения, проведенные через 6 месяцев после прогрева, показали, что общее сопротивление образца уменьшилось. Температурные зависимости электрической проводимости объемной части образца $S_1 = 1/R_1$ и приэлектродной области $S_2 = 1/R_2$, полученные из результатов исследования импеданса, приводятся на рис. 4. Общее сопротивление кристалла ($R_1 + R_2$) совпадает с результатами измерений по постоянному току. Главным отличием результатов, полученных с полугодичным интервалом, является то, что эффективная энергия активации проводимости приповерхностных слоев $\langle E_a \rangle$ уменьшилась с 0.81 ± 0.02 до 0.78 ± 0.02 эВ. Оценочная суммарная толщина электрически модифицированных слоев d_m в пределах ошибки при этом не изменилась и составляла $10.2 \pm 2.8 \mu\text{m}$.

Обсуждение результатов

Все виды примененных нами предварительных термохимических обработок кристаллов НЛ — отжиги в водороде, парах воды и тяжелой воды — носят восстановительный характер. За счет частичной потери образцом кислорода и образования биполяронов резко увеличиваются электрическая проводимость и оптическая плотность образца [3].

Вся совокупность экспериментов, описанных выше, подтверждает роль кислорода в изменениях электрофизических свойств НЛ. Мы полагаем, что во время

проведения дополнительных прогревов восстановленных кристаллов НЛ в воздухе происходит диффузия кислорода из атмосферы в приповерхностную область образца, что сопровождается разрушением биполяронов $\text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+} - \text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ и резким уменьшением удельной электрической проводимости приповерхностных слоев.

После дополнительного прогрева в воздухе в образце возникает градиент концентрации вакансий кислорода (и соответственно биполяронов). При длительной выдержке такого образца при комнатной температуре должна происходить медленная внутренняя диффузия кислорода из приповерхностных областей кристалла в его объем, что приводит к сглаживанию концентрационного профиля биполяронов и соответственно к уменьшению общего сопротивления кристалла.

При помощи методики, основанной на анализе значения эффективной энергии активации $\langle E_a \rangle$, предложенной в [11], и использовании экспериментальных данных, представленных на рис. 4, можно в первом приближении оценить относительное изменение объемной концентрации биполяронов в приповерхностных слоях после длительной выдержки кристалла при комнатной температуре

Допустим, что темновая электрическая проводимость $\sigma_d(T)$ приповерхностных слоев образца определяется двумя типами носителей — протонами и биполяронами:

$$\sigma_d(T) = \left[\frac{A}{T} \exp\left(-\frac{E_1}{k_0 T}\right) + \frac{B}{T} \exp\left(-\frac{E_2}{k_0 T}\right) \right], \quad (2)$$

где A и B — параметры, пропорциональные объемной концентрации водорода (n_1) и биполяронов (n_2); $E_1 = 1.04$ eV — энергия активации протонной проводимости; $E_2 = 0.70$ eV — энергия активации биполярной проводимости. Предположим, что после проведения восстановительного процесса значение n_1 и соответственно A являются постоянными величинами, а n_2 и B изменяются в процессе дополнительного прогрева и после него. Варьируя соотношение $K = A/B$ и относительную толщину электрически модифицированных слоев $N = d_m/d$, можно при помощи выражения (2) промоделировать зависимости $S_1(T)$ и $S_2(T)$. Результаты оптимального моделирования для области температур 293–360 К (сплошные линии) приводятся на рис. 4. Эти результаты получены при $N = 700$, $K = 1.8 \cdot 10^{-4}$ и $K = 2.8 \cdot 10^{-4}$ для кривых 2 и 3 соответственно. Таким образом, изменение $\langle E_a \rangle$ от 0.81 до 0.78 eV действительно может быть объяснено увеличением объемной концентрации биполяронов в приповерхностных областях за счет диффузии из объема кристалла. Значение N , полученное из данных измерения импеданса для этого образца, составляло 500 ± 100 , что вполне разумно согласуется с результатом моделирования.

Заключение

Установлено, что при прогреве восстановленных кристаллов НЛ в сухом воздухе до температур, выше 380 К происходит заметное увеличение их электрического сопротивления, что связано с частичным заполнением кислородных вакансий и разрушением биполяронов в приповерхностных слоях кристалла. Этот эффект необходимо учитывать при эксплуатации изделий из восстановленного НЛ и, вероятно, восстановленного танталата лития [13].

Исходя из изложенного, можно сделать вывод о том, что диффузия кислорода в восстановленных кристаллах НЛ в области температур, близких к комнатной, гораздо более интенсивна, чем можно было бы предположить, основываясь на известных данных [14–17]. Исследованию процессов диффузии кислорода в восстановленных кристаллах НЛ при низких температурах будет посвящена отдельная работа.

Работа поддержана грантом РФФИ № 14-42-01557 и частично проектами Министерства образования и науки Украины ГБ/КМОН, ГБ/ЭМШ и М/120-2015.

Список литературы

- [1] Arizmendi L. // Phys. Stat. Sol. A. 2004. Vol. 201. P. 253.
- [2] Brickeen B., Shanta C. // Opt. Eng. 2010. Vol. 49. P. 124201.
- [3] Bordui P., Jundt D., Standifer E., Norwood R., Sawin R., Galipeau J. // J. Appl. Phys. 1999. Vol. 85. P. 3766.
- [4] Jösch W., Munser R., Ruppel W., Würfel P. // Ferroelectricity. 1978. Vol. 21. P. 623.
- [5] Bollman W., Stöhr H.-J. // Phys. Stat. Sol. A. 1977. Vol. 39. P. 477.
- [6] Volk TR., Wöhlecke M. Lithium Niobate. Defects, photorefraction and ferroelectric switching. Berlin: Springer-Verlag, 2008. 250 p.
- [7] Yatsenko A.V., Pritulenko A.S., Yevdokimov S.V., Sugak D.Yu., Syvorotka I.I., Sugak Yu.D., Solskii I.M., Vakiv M.M. // Sol. Stat. Phenom. 2015. Vol. 230. P. 233.
- [8] Yatsenko A.V., Pritulenko A.S., Yevdokimov S.V., Sugak D.Yu., Solskii I.M. // Sol. Stat. Phenom. 2013. Vol. 200. P. 193.
- [9] Евдокимов С.В., Пritуленко А.С., Сапига А.А., Яценко А.В. // Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. Серия „Физ.-мат.“. 2011. Т. 24(63). Вып. 1. С. 187.
- [10] Яценко А.В., Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Пritуленко А.С., Евдокимов С.В. // ФТТ. 2015. Т. 57. Вып. 5. С. 932.
- [11] Пritуленко А.С., Яценко А.В., Евдокимов С.В. // Кристаллография. 2015. Т. 60. Вып. 2. С. 293.
- [12] Impedance spectroscopy. Theory, experiment, and applications / Ed. by E. Barsoukov, J. Ross Macdonald. New Jersey, Hoboken: Wiley & Sons Inc. 2005. 595 p.
- [13] Yan T., Liu H., Wang J., Zheng F., Yao S., Xia Z., Wu J., Boughton R. // J. Alloy. Comp. 2010. Vol. 497. P. 412.
- [14] Fielitz P., Schneider O., Borchardt G., Weidenfelder A., Fritze H., Shi J., Becker K.D., Ganschow S., Bertram R. // Sol. Stat Ionics 2011. Vol. 189. P. 1.
- [15] Bredikhin S., Sharner S., Klinger M., Kveder V., Red'kin B., Weppner W. // J. Appl. Phys. 2000 Vol. 88. P. 5687.
- [16] Mehta A., Chang E.K., Smyth D.M. // J. Mater. Res. 1991. Vol. 6. P. 851.
- [17] Jorgensen P.J., Bartlett R.W. // J. Phys. Chem. Solids. 1969. Vol. 30. P. 2639.