

06

## Исследование диффузии кислорода в восстановленных кристаллах $\text{LiNbO}_3$

© А.В. Яценко<sup>1</sup>, А.С. Притуленко<sup>1</sup>, С.В. Ягугов<sup>1</sup>, Д.Ю. Сугак<sup>2,3</sup>, И.М. Сольский<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского, Симферополь, Россия

<sup>2</sup> Национальный университет „Львовская политехника“, Львов, Украина

<sup>3</sup> Научно-производственное предприятие „Карат“, Львов, Украина

E-mail: lab2@crimea.edu

(Поступила в Редакцию 12 июля 2016 г.)

В окончательной редакции 16 июня 2017 г.)

При помощи метода импедансной спектроскопии и измерений оптической плотности исследована диффузия кислорода в монокристаллах ниобата лития конгруэнтного состава, прошедших восстановительную термохимическую обработку. Установлены параметры, описывающие диффузию кислорода в диапазоне температур 493–693 К.

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

DOI: 10.21883/FTT.2018.03.45556.290

### 1. Введение

Изучение механизмов электронного и ионного переноса в сегнетоэлектрических кристаллах является важным для анализа многих физических свойств этих материалов и прогнозирования их изменений под действием повышенных температур. Особую актуальность эта проблема приобретает для кристаллов с большой объемной концентрацией собственных дефектов, к которым относится и ниобат лития  $\text{LiNbO}_3$  (НЛ), выращенный из конгруэнтного расплава.

Сегнетоэлектрические кристаллы НЛ нашли широкое применение в электрооптических, акустооптических и нелинейных оптических устройствах [1], что определяет постоянный интерес к исследованиям их физических свойств. В настоящее время считается, что основными типами дефектов в номинально беспримесных кристаллах НЛ конгруэнтного состава (соотношение  $[\text{Li}]/[\text{Nb}] \sim 0.942$ ) являются вакансии ионов лития  $V_{\text{Li}}$  и антиструктурные ионы ниобия, находящиеся в кристаллографических позициях ионов лития  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  [2]. По мнению ряда авторов, эти дефекты образуют кластеры  $(V_{\text{Li}} + \text{Nb}_{\text{Li}})$ , причем все четыре  $V_{\text{Li}}$  находятся на кратчайших расстояниях от  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  [3,4]. В кристаллах НЛ конгруэнтного состава, выращенных в воздушной атмосфере и не прошедших специальных послеростовых термохимических обработок („as grown“ НЛ), всегда присутствует небольшое количество  $\text{OH}^-$  групп [2,5] и, вероятно, некоторое количество вакансий кислорода  $V_{\text{O}}$  [5].

Изучению диффузии ионов  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Nb}^{5+}$  и  $\text{O}^{2-}$ , а также ионов примесей в кристаллах НЛ уделяется большое внимание [5,7–11]. Известные результаты изу-

чения диффузии кислорода в НЛ, полученные путем исследования профиля изотопного обмена ( $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$  exchange) или исследования электрической проводимости (dc conductivity) представлены в табл. 1. Из данных, приведенных в этой таблице, следует, что эксперименты были ограничены диапазоном высоких температур ( $T \geq 800$  К), а их результаты противоречивы.

Изучение температурной зависимости электрической проводимости кристаллов НЛ, восстановленных в атмосфере водорода или в насыщенных парах воды, показало, что их электрическое сопротивление при комнатной температуре резко увеличивается после прогрева образца на воздухе до температур 433–473 К [17,18]. Известно, что в процессе восстановительного отжига кристаллов НЛ происходит частичная потеря образцом кислорода, сопровождающаяся возникновением кислородных вакансий  $V_{\text{O}}$  и биполяронов  $(\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+} - \text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+})$  [2,19], в результате чего электрическая проводимость кристалла увеличивается на несколько порядков и происходит окрашивание кристалла [2,19,20]. Поэтому можно предположить, что увеличение сопротивления восстановленных кристаллов НЛ после прогревов в воздухе связано с обратным процессом — диффузией кислорода в кристалл из атмосферы. Это открывает возможность исследования диффузии кислорода в восстановленных кристаллах НЛ при сравнительно низких температурах, что и является основной целью данной работы.

### 2. Образцы и методика проведения экспериментов

Для проведения экспериментов нами была использована серия номинально чистых кристаллов НЛ конгру-

**Таблица 1.** Известные данные, описывающие диффузию кислорода в номинально беспримесных кристаллах НЛ конгруэнтного состава (CLN) и с составом, близким к стехиометрическому (NSLN)

Состав	Метод	$T$ , К	$D_0$ , $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$E_a$ , eV	
CLN	$\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$ exchange	973–1193	64	$3.45 \pm 0.03^*$	[12]
NSLN	$\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$ exchange	1048–1273	$1.4 \cdot 10^4$	$4.01 \pm 0.03^*$	[13]
CLN	dc conductivity	800–1000	$2 \cdot 10^{-5}$	1.4	[14]
CLN	dc conductivity	1223–1316		1.43	[15]
CLN	$\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$ exchange	973–1273	$3.0 \cdot 10^{-6}$	1.27	[16]

Примечание. \* Энтальпия активации диффузии.

энтного состава, выращенных по методу Чохральского и прошедших восстановительную термохимическую обработку в насыщенных парах  $\text{H}_2\text{O}$  [18]. Синтез кристаллов и их термохимическая обработка проводились на НПП „Карат“. После термохимической обработки образцы НЛ приобретали темно-коричневую окраску. Последующие температурные обработки образцов проводились на воздухе в малоинерционном нагревателе сопротивления с управлением от ПК.

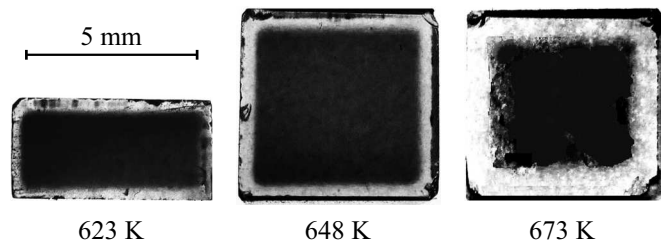
Исследования электрического импеданса в диапазоне  $10^{-3} - 10^5$  Hz и прецизионные измерения проводимости при приложении к образцам постоянного напряжения выполнялись в основном двухэлектродным методом на универсальной установке, описанной в [21]. Методика электрофизических измерений при изменении температуры образца приведена в [22].

Измерения коэффициента оптического поглощения восстановленных образцов НЛ до и после проведения последующих отжигов на воздухе проводились на длинах волн 465, 525 и 635 nm при помощи специально разработанного устройства с использованием в качестве источника света мощного трехцветного светодиода EDERTB-1GA.

### 3. Влияние дополнительных отжигов в воздухе на электрические свойства и оптическое поглощение восстановленных кристаллов НЛ

Серия образцов НЛ, предварительно восстановленных в насыщенных парах  $\text{H}_2\text{O}$  прошла дополнительную термохимическую обработку в сухом воздухе при температурах  $T_{\text{ок}}$  равных 473, 498, 523, 548, 573, 598, 623, 648 и 673 К и атмосферном давлении в соответствии со следующим алгоритмом: квазилинейный рост температуры от комнатной до заданного значения  $T_{\text{ок}}$  в течение 1 h; 4-х часовая выдержка при заданной температуре; квазилинейное уменьшение температуры до комнатной в течение 1 h. На рис. 1 представлены фотографии образцов, прошедших такую обработку при 623, 648 и 673 К, которые демонстрируют полное просветление приповерхностных слоев, толщина которых растет с ростом  $T_{\text{ок}}$ .

Оценка толщины слоев с модифицированными оптическими свойствами проводилась по следующей методике.



**Рис. 1.** Фотографии трех образцов восстановленных кристаллов НЛ, прошедших отжиг в сухом воздухе. Полярная ось направлена вертикально в плоскости рисунка.

Из закона Бугера–Ламберта следует, что в случае двухслойной оптической среды (без учета отражения на внутренней границе раздела и диффузного рассеяния) выражение для интенсивности прошедшего через образец светового потока  $I$  приобретает следующий вид:

$$I = I_0(1 - R)^2 \exp(-K_1 d_1 - K_2 d_2) = I_0(1 - R)^2 \exp(-\langle K \rangle d), \quad (1)$$

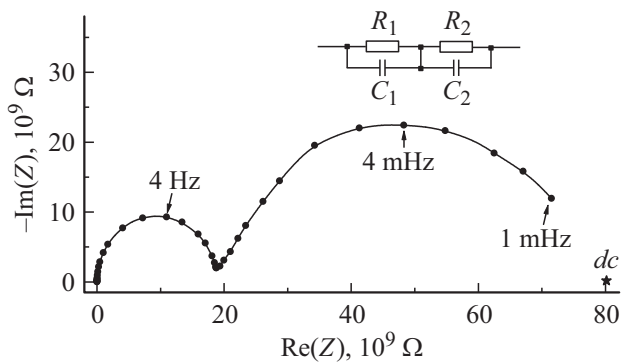
где  $I_0$  — интенсивность падающего на кристалл светового потока;  $R$  — коэффициент отражения;  $d_1$  и  $d_2$  — соответственно толщина первого и второго слоя,  $K_1$  и  $K_2$  — коэффициенты оптического поглощения,  $d$  — общая толщина образца,  $\langle K \rangle$  — „эффективный“ коэффициент оптического поглощения среды. Значения коэффициента отражения  $R$  при нормальном падении луча на поверхность кристалла рассчитывались по стандартной методике с использованием значений показателей преломления НЛ конгруэнтного состава согласно [23].

Предположим, что коэффициент оптического поглощения приповерхностных (оксидированных) слоев  $K_1$  соответствует коэффициенту поглощения „as grown“ кристалла, а  $K_2$  — исходному значению коэффициента поглощения этого же образца после восстановительной термохимической обработки. В этом случае при помощи (1) для одной пары граней, через которые проходит световой пучок, можно получить выражение для суммарной толщины приповерхностных слоев с модифицированными оптическими свойствами  $(d_m)_{\text{opt}}$

$$(d_m)_{\text{opt}} = \frac{d(K_2 - \langle K \rangle)}{K_2 - K_1}. \quad (2)$$

**Таблица 2.** Влияние отжига в сухой кислородсодержащей атмосфере на оптические свойства восстановленных кристаллов НЛ

$\lambda, \text{nm}$	Суммарная толщина оптически модифицированных слоев (mm) при распространении луча вдоль осей $x, y, z$								
	$x$	$z$	$x$	$z$	$x$	$z$	$x$	$y$	$z$
	Температура окислительного отжига, К								
	598		623		648		673		
625	$0.31 \pm 0.05$	$0.35 \pm 0.05$	—	$0.52 \pm 0.05$	$0.72 \pm 0.05$	$0.82 \pm 0.05$	$1.83 \pm 0.05$	$1.79 \pm 0.05$	$1.64 \pm 0.05$
525	$0.29 \pm 0.05$	$0.40 \pm 0.05$	—	$0.56 \pm 0.05$	$0.71 \pm 0.05$	$0.73 \pm 0.05$	$1.70 \pm 0.05$	$1.69 \pm 0.05$	$1.65 \pm 0.05$
465	$0.24 \pm 0.05$	$0.37 \pm 0.05$	—	$0.55 \pm 0.05$	$0.67 \pm 0.05$	$0.83 \pm 0.05$	$1.83 \pm 0.05$	$1.64 \pm 0.05$	$1.65 \pm 0.05$
Среднее	$0.26 \pm 0.06$	$0.37 \pm 0.06$	—	$0.54 \pm 0.06$	$0.70 \pm 0.06$	$0.79 \pm 0.07$	$1.78 \pm 0.08$	$1.71 \pm 0.08$	$1.65 \pm 0.05$



**Рис. 2.** Диаграмма Найквиста образца НЛ, прошедшего дополнительный прогрев при  $T_{\text{ок}} = 473 \text{ K}$ . Данные получены при  $T = 297.2 \text{ K}$ . На вставке приведена эквивалентная электрическая схема кристалла.

Результаты расчета  $(d_m)_{\text{opt}}$  по экспериментальным данным согласно (2) для образцов с достаточно большой толщиной оптически модифицированных слоев представлены в табл. 2.

Ранее было установлено, что при восстановительной термообработке кристаллов НЛ наблюдается взаимосвязь между изменением оптического поглощения и величиной удельной электрической проводимости [24], поэтому приповерхностные слои с модифицированными оптическими свойствами в восстановленных образцах, прошедших прогрев в сухом воздухе, имеют существенно меньшую удельную электрическую проводимость. Это позволяет применить для оценки толщины этих слоев метод импедансной спектроскопии [25].

На рис. 2 представлена диаграмма Найквиста восстановленного образца НЛ, прошедшего дополнительный отжиг в воздухе при  $T_{\text{ок}} = 473 \text{ K}$ , которая показывает, что эквивалентная электрическая схема образца может быть представлена в виде последовательного соединения двух параллельных RC цепочек, как показано на рисунке. Диаграммы Найквиста этого же образца до проведения дополнительного отжига на воздухе при измерениях в диапазоне температур 300–370 K представляли собой одну практически правильную полуокружность.

Ранее было показано [17], что восстановительные отжиги не влияют на главные значения тензора диэлектри-

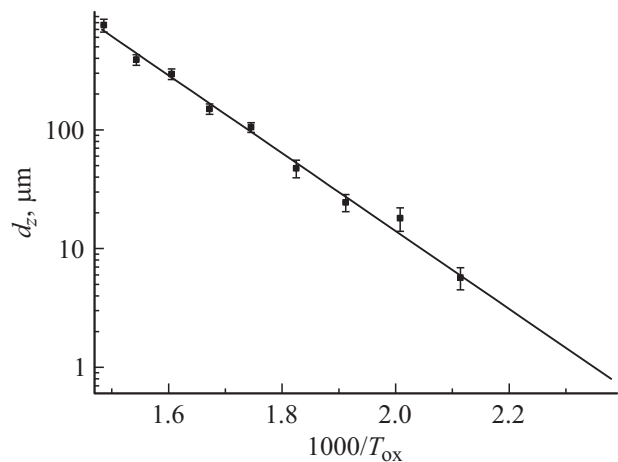
ческой проницаемости кристаллов НЛ в области низких частот (до 20 kHz) в исследуемом диапазоне температур. Поэтому суммарная толщина слоев с модифицированными электрическими свойствами  $(d_m)_{\text{el}}$  может быть рассчитана при помощи следующего выражения:

$$(d_m)_{\text{el}} \cong \frac{C_1}{C_2 + C_1} d, \quad (3)$$

где  $d$  — общая толщина кристалла,  $C_1$  и  $C_2$  — емкости, соответствующие внутренней и приповерхностной (с модифицированными электрическими свойствами) областям кристалла согласно эквивалентной схеме кристалла, которая приведена на рис. 2.

Значения  $C_1, C_2$  и соответственно  $(d_m)_{\text{el}}$  для каждого образца определялись из анализа экспериментальных данных исследования импеданса, полученных при 5–6 значениях температуры образца в диапазоне 295–380 K.

Влияние температуры  $T_{\text{ок}}$  на толщину слоя с модифицированными электрическими свойствами  $d_z = (d_m)_{\text{el}}/2$  у полярных поверхностей образца иллюстрируется рис. 3. Эти результаты согласуются с данными оптических измерений, приведенными в табл. 2.



**Рис. 3.** Зависимость глубины электрически модифицированного приповерхностного слоя  $d_z$  от температуры дополнительного отжига  $T_{\text{ок}}$ . Точки — экспериментальные данные, сплошная линия — результаты оптимальной аппроксимации выражением (6).

Исследование импеданса трех образцов из этой же серии с электродами, нанесенными на неполярные пары граней, привело к получению результатов, которые в пределах ошибки практически совпадают с представленными на рис. 3, однако имеют систематическое отклонение в сторону уменьшения, так что при фиксированной  $T_{\text{ок}} d_z > d_x \cong d_y$ . Такая же тенденция проявляется и в данных табл. 2. Таким образом, диффузия кислорода в предварительно восстановленный кристалл НЛ в процессе окислительного отжига имеет небольшую анизотропию.

#### 4. Анализ диффузии кислорода в восстановленных кристаллах НЛ

Экспериментальные результаты, представленные выше, могут быть использованы для оценки параметров, описывающих диффузию кислорода в НЛ. Характерная глубина диффузии  $L$  в твердых телах обычно определяется следующим образом [26]:

$$L = 2\sqrt{D(T)t}, \quad (4)$$

где  $D(T)$  — коэффициент диффузии,  $t$  — время проведения процесса,  $T$  — температура проведения процесса, при этом

$$D(T) = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_0 T}\right), \quad (5)$$

где  $D_0$  — постоянная,  $E_a$  — энергия активации диффузии,  $k_0$  — постоянная Больцмана.

Комбинируя выражения (4) и (5) для нашего случая получим

$$d_z = 2\sqrt{D_0 t_{\text{ок}}} \exp\left(-\frac{E_a}{2k_0 T_{\text{ок}}}\right). \quad (6)$$

Из аппроксимации экспериментальных данных, представленных на рис. 3 выражением (6) получим:  $D_0 = (392 \pm 140) \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $E_a = (1.31 \pm 0.05) \text{ eV}$ . Эта комбинация значений очень сильно отличается от известных данных (табл. 1), что требует дополнительной проверки полученных результатов.

С этой целью была проведена послынная симметричная шлифовка полярной пары граней одного из восстановленных в насыщенных парах  $\text{H}_2\text{O}$  образцов НЛ кубической формы с исходной длиной ребер  $l_z = 5.45 \text{ mm}$ . После каждой шлифовки проводилась полировка и измерение коэффициента оптического поглощения при распространении света вдоль полярной оси  $z$ . Это дало возможность установить относительный концентрационный профиль  $(C_z/C_0)$  центров, отвечающих за поглощение, т.е. биполяронов (и соответственно  $V_O$ ) в центральной области этого сечения образца, где  $C_0$  — объемная концентрация  $V_O$  у поверхности (рис. 4).

Допустим, что обратная диффузия кислорода из образца в процессе термохимического восстановления в насыщенных парах воды близка к изотропной. Согласно рис. 4 относительная объемная концентрация  $V_O$  в

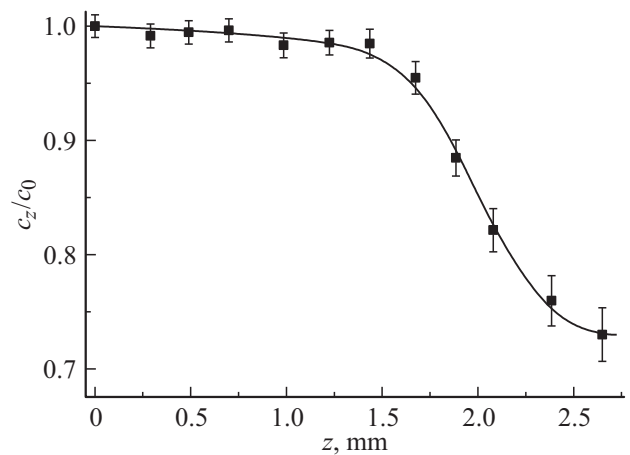


Рис. 4. Относительный концентрационный профиль  $V_O$  вдоль направления  $z$ . Объемная концентрация  $V_O$  у поверхности обозначена как  $C_0$ .

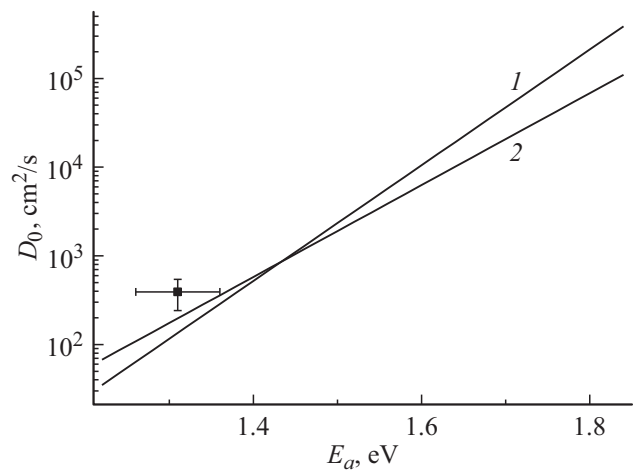


Рис. 5. Возможные комбинации значений  $D_0$  и  $E_a$ , описывающие диффузию кислорода: (1) — полученные из анализа профиля концентрации  $V_O$  (рис. 4); (2) — полученные из анализа данных [26]. Точкой представлена комбинация значений, полученная методом импедансной спектроскопии.

центре кристалла  $N_c = C_c/C_0 \sim 0.7$ . Так как исходная форма образца — кубическая, то обратная диффузия кислорода только из одной грани привела бы к другому результату:  $N'_c = N_c/6 \sim 0.116$ . Объемная концентрация ионов кислорода в исследуемом образце на несколько порядков больше, чем  $C_c$ , поэтому в данном случае можно использовать обычное выражение, описывающее диффузию из постоянного источника [26]

$$C(z, t) = C_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{z}{2\sqrt{Dt}}\right). \quad (7)$$

В соответствии с (7) данные, представленные на рис. 4, отвечают следующему соотношению:  $\sqrt{Dt} \approx 0.287 l_z/2$ , что позволяет получить возможные комбинации значений  $D_0$  и  $E_a$  для обратной диффузии кислорода из кристалла при помощи выражения (5).

Результаты расчета таких комбинаций представлены на рис. 5. Аналогичный подход можно применить и к анализу результатов измерения профиля оптической плотности полярного среза кристалла НЛ, прошедшего термохимическую обработку в атмосфере водорода, приведенных в [20]. Результаты расчета комбинаций значений  $D_0$  и  $E_a$  по данным [20] также представлены на рис. 5. Видно, что результаты расчета достаточно хорошо согласуются с данными, полученными методом импедансной спектроскопии.

## 5. Заключение

Экспериментально показано, что диффузия кислорода из атмосферы в восстановленные кристаллы НЛ имеет тенденцию к анизотропии. Этот результат не является неожиданным, так как анизотропия подвижности в кристаллах НЛ наблюдается и у водорода [27] и у электронов проводимости [22]. При этом подвижность кислорода в области температур 493–793 К существенно больше, чем можно было бы предполагать, основываясь на известных данных [12–16].

Отметим, что и в случае достаточно большой объемной концентрации  $\text{V}_\text{O}$ , которая превышает соответствующее значение в „as grown“ кристалле НЛ на несколько порядков, так и для случая диффузии кислорода из образца при термохимической обработке нами получены сопоставимые наборы параметров, описывающих диффузию кислорода в НЛ. Таким образом, процессы диффузии кислорода в кристаллах НЛ требуют дополнительного целенаправленного исследования.

## Список литературы

- [1] L. Arizmendi. Phys. Status Solidi A **201**, 253 (2004).
- [2] T.R. Volk, M. Wöhlecke. Lithium Niobate. Defects, photo-refraction and ferroelectric switching. Springer-Verlag, Berlin (2008). 250 p.
- [3] А.В. Яценко, Е.М. Максимова, Н.А. Сергеев. УФЖ **44**, 1390 (1999).
- [4] M. Xu, D. Lee, J. He, S. Sinnott, V. Gopalan, V. Dierolf, S. Phillpot. Phys. Rev. B **78**, 174103 (2008).
- [5] S. Bredikhin, S. Scharner, M. Klinger, V. Kveder, B. Red'kin, W. Weppner. Solid State Ionics **135**, 737 (2000).
- [6] D. Birnie III. J. Mater. Sci. **28**, 302 (1993).
- [7] J. Rahn, E. Hüger, L. Dörrer, B. Ruprecht, P. Heitjans, H. Schmidt. Phys. Chem. Chem. Phys. **14**, 2427 (2012).
- [8] P. Fielitz, G. Borchardt, S. Ganschow, R. Bertram, R. Jackson, H. Fritze, K. Becker. Solid State Ionics **259**, 14 (2014).
- [9] J. Shi, H. Fritze, A. Weidenfelder, C. Swanson, P. Fielitz, G. Borchardt, K. Becker. Solid State Ionics **262**, 904 (2014).
- [10] L. Arizmendi, V. de Andres, E. de Miquel-Sanz, M. Carrascosa. Appl. Phys. B **80**, 351 (2005).
- [11] A. Weidenfelder, H. Fritze, P. Fielitz, G. Borchardt, J. Shi, K. Becker, S. Ganschow. Z. Phys. Chem. **226**, 421 (2012).
- [12] P. Fielitz, G. Borchardt, R. De Sousa, M. Martin, M. Masoud, P. Heitjans. Solid State Sci. **10**, 746 (2008).
- [13] P. Fielitz, O. Schneider, G. Borchardt, A. Weidenfelder, H. Fritze, J. Shi, K.D. Becker, S. Ganschow, R. Bertram. Solid State Ionics **189**, 1 (2011).
- [14] S. Bredikhin, S. Scharner, M. Klinger, V. Kveder, B. Red'kin, W. Weppner. J. Appl. Phys. **88**, 5687 (2000).
- [15] A. Mehta, E.K. Chang, D.M. Smyth. J. Mater. Res. **6**, 851 (1991).
- [16] P.J. Jorgensen, R.W. Bartlett. J. Phys. Chem. Solids **30**, 2639 (1969).
- [17] A.V. Yatsenko, A.S. Pritulenko, S.V. Yevdokimov, D.Yu. Sugak, I.M. Solskii. Solid State Phenomena **200**, 193 (2013).
- [18] A.V. Yatsenko, A.S. Pritulenko, S.V. Yevdokimov, D.Yu. Sugak, I.I. Syvorotka, Yu.D. Sugak, I.M. Solskii, M.M. Vakiv. Solid State Phenomena **230**, 233 (2015).
- [19] O. Schirmer, M. Imlau, C. Merschjann, B. Schoke. J. Phys.: Condens. Matter. **21**, 123201 (2009).
- [20] D.Yu. Sugak. Solid State Phenomena **230**, 228 (2015).
- [21] С.В. Евдокимов, А.С. Притуленко, А.А. Сапига, А.В. Яценко. Уч. записки Таврического нац. ун-та им. В.И. Вернадского. Сер. физ.-мат. **24** (63), 187 (2011).
- [22] А.В. Яценко, М.Н. Палатников, Н.В. Сидоров, А.С. Притуленко, С.В. Евдокимов. ФТТ **57**, 932 (2015).
- [23] U. Schlarb, K. Betzler. Phys. Rev. B **48**, 15613 (1993).
- [24] P. Bordui, D. Jundt, E. Standifer, R. Norwood, R. Sawin, J. Galipeau. J. Appl. Phys. **85**, 3766 (1999).
- [25] Impedance spectroscopy. Theory, experiment and applications / Ed. E. Barsoukov, J. Ross Macdonald. Wiley & Sons Inc. Hoboken, New Jersey (2005). 595 p.
- [26] S.T. Vohra, A.R. Mickelson, S.E. Asher. J. Appl. Phys. **66**, 5161 (1989).
- [27] L. Arizmendi, V. de Andrés, E.M. de Miquel-Sanz, M. Carrascosa. Appl. Phys. B **80**, 351 (2005).