

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДЕФЕКТОВ В КРИСТАЛЛАХ МЕТАНИОБАТА ЛИТИЯ ПО ЕГО ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ

Л. И. Ивлева, Ю. С. Кузьминов

В предыдущей работе авторов /1/, а также в работах /2,3/ было показано, что температурная зависимость электропроводности метаниобата лития LiNbO_3 в воздушной атмосфере описывается кривой с двумя прямолинейными участками, которые можно аппроксимировать экспоненциальной зависимостью

$$\sigma \sim (\Delta/T) \exp(-\Delta E/kT).$$

В области высоких температур имеет место собственная проводимость, которая определяется природой исследуемого кристалла. В области низких температур преобладает примесная проводимость.

Именно эта область представляет интерес с точки зрения характеристики качества кристаллов, оценки количества примесных дефектов /1/.

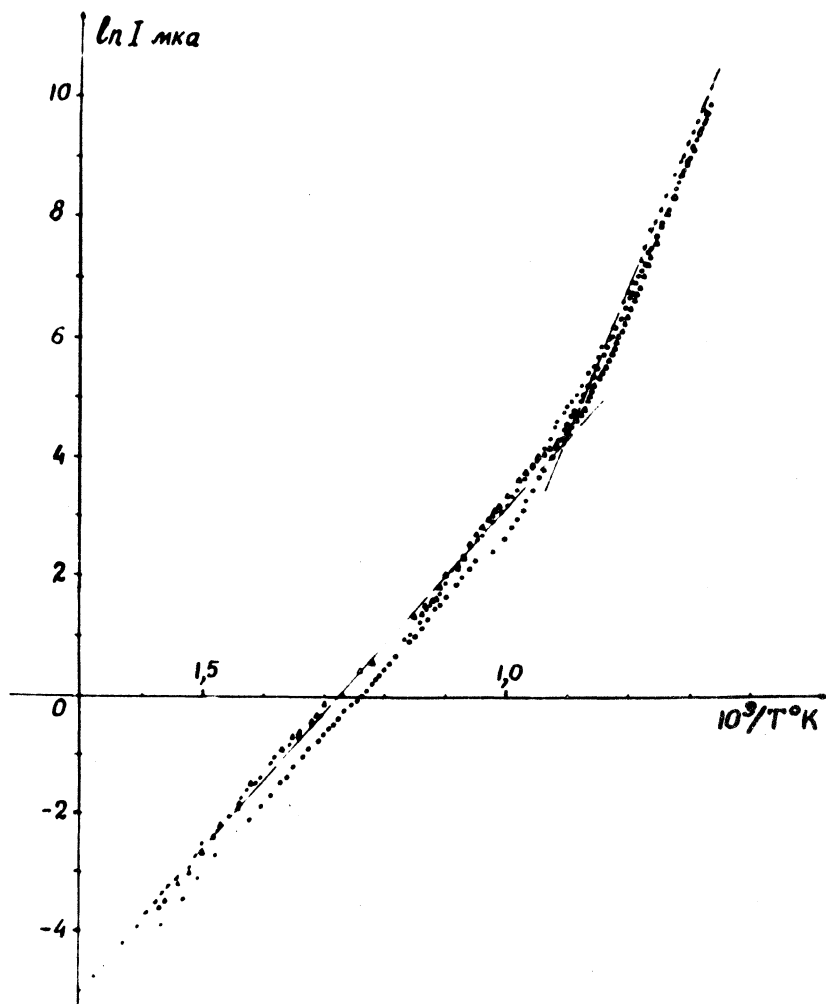
Низкотемпературная проводимость монокристаллов определяется в основном природой и концентрацией примесей /4/. Внедрившиеся в кристалл LiNbO_3 катионные примеси образуют два вида дефектов: атомы внедрения и замещения. При статистическом замещении Li^+ n -валентными катионами образуется $n - 1$ вакантных узлов в решетке Li ; при замещении Nb^{5+} образуется $(5 - n)/2$ анионных вакантных узлов. Если предположить, как это сделали Кох и Вигнер для галлоидных кристаллов /5/, что подвижность иона в междоузлии приблизительно равна подвижности вакансии.

то из экспериментальной величины проводимости σ можно оценить отношение числа ионов в междоузлии и вакансий к общему числу молекул.

Экспоненциальный характер температурной зависимости электропроводности обусловлен процессом тепловой активации примесей и имеет вид Больцмановского закона распределения. Величина E_1 , входящая в показатель экспоненты, равна энергии активации вакансий. Множитель A_1 перед экспонентой в выражении для примесной проводимости, кроме других множителей, общих с A_2 , должен содержать также молекулярную концентрацию вакансий. Поэтому отношение A_1/A_2 по порядку величины должно быть равно молярной доле примесей.

Температура, при которой кривая $\sigma \sim f(1/T)$ имеет излом, зависит только от концентрации примесей и будет тем выше, чем больше содержание примесей в кристалле. Однако, следует заметить, что пластическая деформация кристалла вызывает сильное возрастание проводимости, которое может затруднить интерпретацию экспериментальных данных.

В настоящей работе сделана попытка определить содержание примесей в кристалле по его электропроводности. Как и в предыдущей работе /1/, измерялась сила тока в зависимости от температуры при постоянном напряжении на кристалле. Измерение электропроводности при постоянном напряжении имеет свои особенности. Как было отмечено в работе /6/, а также наблюдалось нами, на кривых температурной зависимости $\sigma = f(1/T)$ в районе излома возникает ступенька, которую авторы работы /6/ связывают с образованием объемного заряда вблизи электродов. Однако, если к кристаллу прикладывается напряжение ≤ 8 в/см в течение времени ≤ 1 сек, то ступеньки не наблюдаются. В наших измерениях $E = 1$ в/см и время приложения напряжения ~ 1 сек. Из анализа кривых проводимости, типичный вид которых показан на рис. 1., были определены величины E_1 , E_2 , A_1 и A_2 , а также температуры излома T_D . Послед-



Р и с. 1. Температурная зависимость тока проводимости кристаллов ниобата лития. Δ — образец № 52, \circ — образец № 91, \bullet — образец № 10 ($\text{Li}_{0,488}\text{Nb}_{0,512}\text{O}_3$).

ние определялись путем экстраполяции линейных участков кривых до их пересечения.

В ряде случаев были исследуемых кристаллов имели на своей поверхности микротрещины, возникшие вследствие остаточной термической деформации, которые могли увеличить поверхностную электропроводность кристаллов. Поэтому отношение Λ_1/Λ_2 определялось как из экспериментальных кривых $\ln \sigma \sim f(1/T)$, так и из уравнения

$$\Lambda_1/\Lambda_2 = \exp(-\Delta E/kT_n),$$

где T_n - температура излома кривых, при которой концентрация собственных дефектов равна концентрации примесей, $\Delta E = E_2 - E_1$. Последнее выражение справедливо для электролитической проводимости кристалла без учета поверхностной проводимости. Сравнение отношений Λ_1/Λ_2 позволяет выделить кристаллы, в которых имеет место поверхностная проводимость. Для кристаллов, в которых поверхностная проводимость не наблюдается, отношения Λ_1/Λ_2 , рассчитанные двумя способами; в пределах погрешностей, допускаемых в определении T_n , совпадают.

Таким образом, отношения Λ_1/Λ_2 по порядку величины соответствуют молярной концентрации одновалентных точечных дефектов в кристаллической решетке LiNbO_3 . Чтобы перейти к концентрации примесей, очевидно, необходимо отношение Λ_1/Λ_2 разделить на $\bar{n} - 1$, где \bar{n} - средняя валентность примесных атомов.

Химико-спектральный анализ одного из кристаллов исследуемой партии, а также более ранние данные /7/, показывают, что молярная доля примесей составляет $(2,54 \text{ и } 4,71) \cdot 10^{-5}$ соответственно, а средняя валентность примесных атомов $\bar{n} \approx 2$ (по наиболее полному анализу в /7/). Порядок величины концентрации одновалентных дефектов, определенных из электропроводности, как правило ниже концентраций имеющихся в кристаллах примесей. Однако, на большую точность в этом случае рассчитывать трудно.

Сравнительная характеристика кристаллов LiNbO_3

Таблица 1

№ крист.	E_1 , эВ	E_2 , эВ	T_n , °К	$(A_1/A_2)T_n$	$\nu \cdot 10^4$, см ⁻² *) плотность дислокаций	Примечание
38	1,13	2,34	900	$0,174 \cdot 10^{-6}$	$3,417 \pm 0,43$	Газовые пузыри в кристалле
49	1,06	2,10	980	$0,457 \cdot 10^{-5}$		
53	0,86	2,08	940	$0,302 \cdot 10^{-6}$		
55	1,048	2,238	1080	$0,282 \cdot 10^{-5}$	3,89±0,4 н. 3,06±0,3 к.	Поверхностные трещины
57	1,062	2,18	1020	$0,302 \cdot 10^{-5}$	1,94±0,36 н. 1±0,31 к.	
58	0,975	1,91	952	$1,12 \cdot 10^{-5}$		Поверхностные трещины в верхней части кристалла
61	1,06	1,89	1030	$5,01 \cdot 10^{-5}$	4,8±0,51 н. 1,17±0,32 к.	
63	1,149	2,322	1050	$0,229 \cdot 10^{-5}$	2,64±0,39 н. 2,21±0,37 с.	Кристалл вырожден
68	0,883	2,01	1020	$0,275 \cdot 10^{-5}$	4,71±0,51 к. 8,33±0,8 н. 5,56±0,6 к.	
52	1,122	2,10	1136	$4,68 \cdot 10^{-5}$		Кристаллы вытянут из расплава; содержащего 0,1 вес. % Ti^{3+} .
91	1,068	1,953	1062	$6,46 \cdot 10^{-5}$		
10	1,306	2,18	1112	$1,1 \cdot 10^{-4}$		

*) н - начало, с - средняя часть, к - конец кристалла

Для характеристики качества кристаллов определялась плотность дислокаций. Декорирование дислокаций проводилось путем травления полированных кристаллических пластинок LiNbO_3 толщиной ~ 1 мм, вырезанных перпендикулярно оптической оси. Пластинки нагревались в смеси HNO_3 и HF в стакане из тефлона до температуры 110°C и выдерживались в течение 10–15 мин. Плотность дислокаций в исследуемых кристаллах, представленная в таблице 1, составляет $\sim 10^4$ см $^{-2}$ и незначительно изменяется по длине кристалла, а также от образца к образцу. Из этого факта следует, что в первом приближении плотность дислокаций не оказывает существенного влияния на электропроводность кристаллов.

Таким образом из температурной зависимости электропроводности кристаллов метаниобата лития можно оценить порядок величины имеющихся в кристалле примесей с валентностью, отличной от валентности ионов, составляющих LiNbO_3 .

Поступила в редакцию
5 апреля 1971 г.

Л и т е р а т у р а

1. Л. И. Ивлева, Ю. С. Кузьминов, В. В. Осико. Неорганические материалы, 8, № 8 (1971) (в печати).
2. J. Bergmann. Solid State Com., 6, 77 (1968).
3. P. J. Jorgensen, R. W. Bartlett. J. Phys. Chem. Solids, 30, 2639 (1969).
4. А. Лидьярд. Ионная проводимость кристаллов. Изд. И. Л., Москва, 1962 г.
5. Н. Мотт, Р. Генри. Электронные процессы в ионных кристаллах. Изд. И. Л., Москва, 1950 г.
6. С. В. Колодиева, М. М. Фирсова. Кристаллография, 13, 636 (1968).
7. Н. Я. Захарова, Ю. С. Кузьминов. Неорганические материалы, 5, 1086 (1969).