

УДК 621.3.048

## НАПРАВЛЕННОЕ ИЗМЕНЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ, ЭЛЕКТРОННЫХ И УПРУГИХ ХАРАКТЕРИСТИК БЕСПРИМЕСНЫХ И ДОПИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ

© 2021 г. В. А. Голенищев-Кутузов<sup>1</sup>, А. В. Голенищев-Кутузов<sup>1</sup>, Р. И. Калимуллин<sup>1</sup>, А. В. Семенников<sup>1</sup> \*

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Казанский государственный энергетический университет”, Казань, Россия

\*E-mail: catpocеbe@gmail.com

Поступила в редакцию 05.07.2021 г.

После доработки 26.07.2021 г.

Принята к публикации 27.08.2021 г.

Исследованы низкотемпературные изменения электропроводности, оптического поглощения и скоростей ультразвуковых волн в конгруэнтных беспримесных и допированных ( $\text{Fe}^{2+}$ ) кристаллах ниобата лития при высокотемпературном отжиге в вакууме. Установлено влияние электронных (поляронного типа) процессов в структурных и примесных наноразмерных комплексах  $\text{Nb}^{5+}-\text{O}^{2-}$  и  $\text{Fe}^{2+}-\text{O}^{2-}$  на электрические, оптические и упругие характеристики. Показана возможность изменения таких характеристик путем направленного термического отжига и оптического облучения.

DOI: 10.31857/S0367676521120206

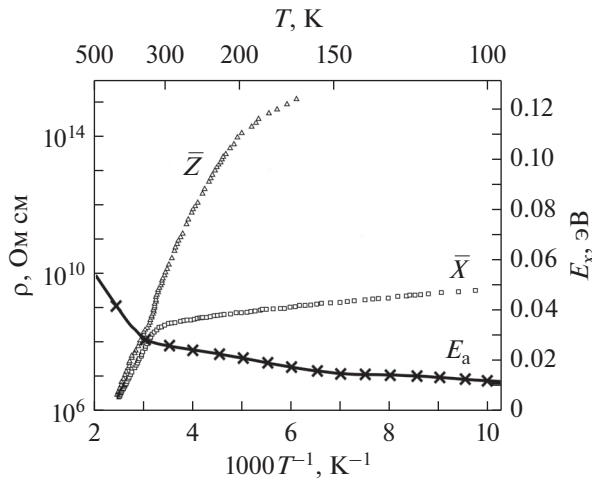
Ранее нами были изучены особенности структурных комплексов  $\text{NbO}_6$ , образованных ионами  $\text{O}^{2-}$  вокруг ян-теллеровских (ЯТ) ионов  $\text{Nb}^{5+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  в конгруэнтных кристаллах ниобата лития (НЛ) и определены параметры их локальных деформаций [1, 2]. В данной работе сообщается о детальном изучении изменений оптических, электронных и упругих характеристик кристаллов НЛ в широком температурном интервале (500–77 К) и возможности их направленного изменения. Поскольку методики измерения физических свойств НЛ подробно изложены в [3–5], то далее мы обратим внимание, в основном, на новые результаты и их интерпретацию.

Нами была изучена серия из 8 беспримесных и примесных (с концентрацией ионов  $\text{Fe}^{2+} \sim 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ) образцов НЛ, отожженных в вакууме или кислороде в течение 10 ч при различных температурах. Изучение изменений их физических характеристик в зависимости от условий отжига началось еще в 1990-е годы [4–7], но результаты были немногочисленны и, зачастую, противоречивы [8, 9]. Основные противоречия касались процессов и механизмов электропроводности и фотоиндуцированного изменения оптического поглощения и преломления, а также участия поляронов в таких процессах. Поэтому при отборе и изучении образцов НЛ особое внимание мы об-

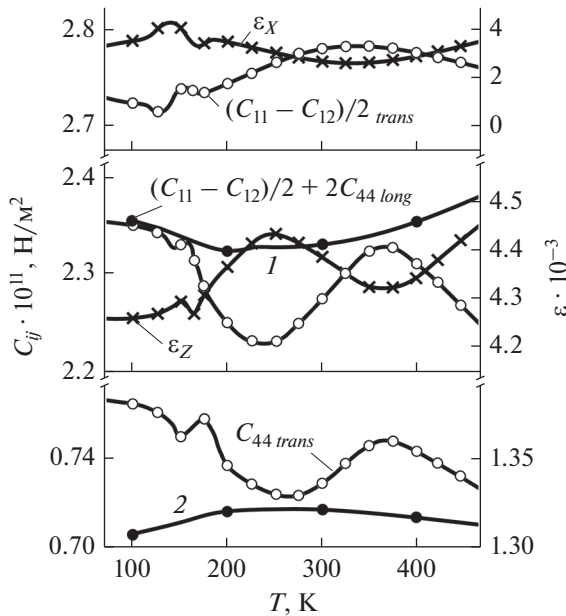
ратили на изменение их свойств в мало исследованном температурном интервале 300–77 К.

Наиболее существенными из полученных результатов были скачкообразные изменения удельного электросопротивления ( $\rho$ ), энергии электронной активации ( $E_a$ ) и оптического поглощения ( $\alpha$ ) в зависимости от температуры отжига и длины волны оптического облучения.

Было обнаружено, что для всех беспримесных образцов НЛ наибольшие изменения электронных ( $E_a$ ,  $\rho$ ) и оптических ( $\alpha$ ,  $n$ ) параметров наблюдались при отжиге в интервале  $700 \text{ К} < T_{\text{ann}} < 1200 \text{ К}$  с максимумом вблизи  $T_{\text{ann}} = 950 \text{ К}$  (рис. 1). В интервале температурных измерений  $300 \text{ К} \leq T_{\text{meas}} \leq 500 \text{ К}$  характер температурных изменений значений  $E_a$ ,  $\rho$  и  $\alpha$  одинаков и не зависит от ориентации образцов. Однако при  $T_{\text{meas}} < 300 \text{ К}$  те же самые параметры начинают зависеть от ориентации образцов (рис. 2). Рекордное изменение претерпевает электросопротивление, для которого при понижении  $T_{\text{meas}}$  до 100 К значения  $\rho_x$  и  $\rho_z$  могут различаться на пять порядков для образца с  $T_{\text{ann}} = 920 \text{ К}$ . Также максимальные изменения в оптическом спектре поглощения  $\alpha$  наблюдались в образцах, отожженных при температуре 870 К. На рис. 3а показан спектр поглощения при  $T_{\text{meas}} = 77 \text{ К}$ , где полосы с фотонной энергией 2.3 эВ соответствуют ионам  $\text{Fe}^{2+}$ .

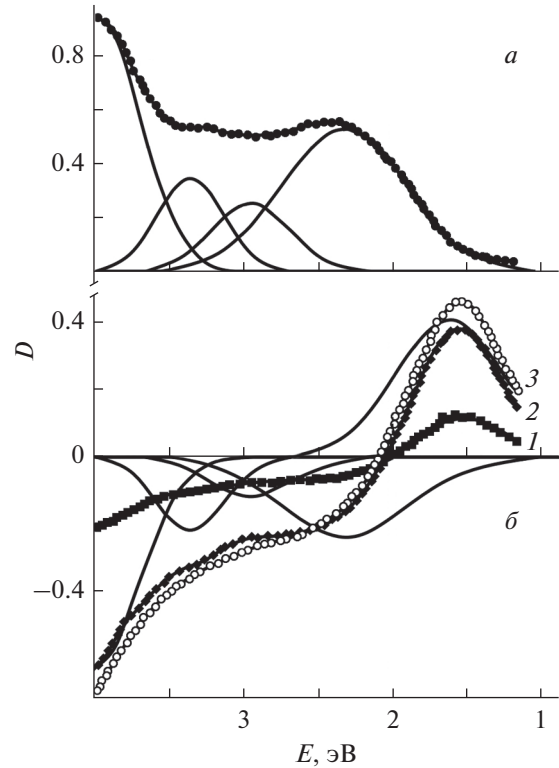


**Рис. 1.** Температурные зависимости удельных электросопротивлений  $\rho_x$  и  $\rho_z$  и энергии активации  $E_a$  для образца, отожженного при  $T_{ann} = 920$  К в вакууме.



**Рис. 2.** Температурные зависимости упругих модулей  $C_{ij}$  и деформаций  $\epsilon_i$  для образца, отожженного в вакууме при 920 К.  $C_{11}$  и  $(C_{11}-C_{12})/2$  – распространение соответственно продольных и поперечных волн вдоль  $\bar{X}$ ,  $C_{33}$  и  $C_{44}$  – распространение продольных и поперечных волн вдоль  $\bar{Z}$ . 1 – проекция длинной связи Nb–O на ось  $\bar{Z}$ , 2 – проекция короткой связи в ниобате лития.

При оптическом облучении образцов с  $T_{ann} = 870$  К отфильтрованными пучками с различными длинами волн наблюдались максимальные изменения в оптическом спектре: просветление полосы 3.4 эВ с одновременным ростом полосы 1.6 эВ,



**Рис. 3.** Оптический спектр поглощения (а) и изменение поглощения света под действием светового облучения (б) кристаллов НЛ ( $T = 77$  К), отожженных в вакууме при  $T_{ann} = 870$  К. Длина волны облучения  $\lambda_{irrad} = 760$  (1), 546 (2) и 365 (3) нм.  $D$  – изменение оптического поглощения,  $E$  – фотонная энергия.

что соответствует переходу  $Nb^{4+} \rightarrow Nb^{5+} + \bar{e}$ , а изменение интенсивности полос 2.3–3.2 эВ – перезаряду ионов  $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + \bar{e}$  (рис. 3б).

Мы предположили, что в беспримесных и допированных образцах НЛ существуют два температурных интервала механизмов электропроводности, индуцированного оптического поглощения и упругих характеристик, связанных одним процессом генерации и поглощения нескольких видов поляронов, биполяронов и экситонов, который управляется электронно-упругими (электрон-решеточными) взаимодействиями в пределах октаэдров  $NbO_6$ , содержащих ЯТ ионы  $Nb^{5+}$  и  $Fe^{2+}$ .

В высокотемпературном интервале 500–300 К электропроводность и изменение оптического поглощения выше 300 К обусловлены перемещением свободных термически возбужденных электронов между поляронами  $Nb_{Li}^{4+} - Nb_{Nb}^{5+}$ , расположенными в соседних октаэдрах  $NbO_6$ . Причем максимум в электропроводности достигается при  $T_{ann}$ , соответствующей равенству концентраций этих ионов ( $Nb_{Li}^{4+} - Nb_{Nb}^{5+} + \bar{e}$ ), расположенных в соседних октаэдрах.

Анализ полученных нами результатов позволил предположить, что наличие широкого температурного интервала большей проводимости в плоскости  $XU$  ниже 300 К связано с возникновением низкотемпературного механизма, при котором перенос зарядов осуществляется путем квантовых туннельных переходов (прыжков) между локализованными электронными состояниями [9, 10]. Такая прыжковая проводимость создается поглощением и излучением оптических одночастотных фононов [9], способствуя уменьшению энергии активации до 0.02 эВ. Очевидно, что столь малое значение  $E_a$  не позволило обнаружить сверхмалые изменения в электропроводности прямыми методами [7].

В нашем случае такие прыжки зарядов могут осуществляться между электронно-дырочными связанными поляронами (экситонами), образованными между близко расположенными ионами  $Nb^{5+}$  и  $O^{2-}$  в октаэдре  $NbO_6$  в условиях сильного электрон-решеточного взаимодействия. Ионы  $Nb_{Nb}^{5+}$  и  $O_{Nb}^{2-}$  входят в октаэдры  $NbO_6$  в виде центров поляронного типа  $Nb^{4+} + \bar{e}$  и  $O^- + \bar{p}$  (дырка). Они образуются за счет связей с центрами ближайшего окружения октаэдров  $Nb_{Li}^{4+}$  и  $V_{Li}$ . Совместно поляроны образуют биполярные центры, сильно связанные с индуцированными (ЯТ типа) деформациями октаэдров  $NbO_6$  и деформацией решетки кристалла в целом, как впервые теоретически было предсказано в работе [6] для беспримесных кристаллов. В кристаллах, содержащих ионы  $Fe^{2+}$ , для которых характерно замещение ими части ионов  $Nb^{5+}$  или  $Li^{2+}$ , также возможно образование связанных биполярных  $Fe^{2+}-O^{2-}$  в октаэдрах. Таким образом, в  $LiNbO_3:Fe^{2+}$  совместно участвуют механизмы ЯТ-взаимодействий, обусловленные образованием двух видов биполярных.

Как следует из теоретических расчетов, перескоки зарядов наиболее вероятны вдоль плоскостей  $X, Y$ , в которых существуют связанные моды (stretching modes)  $O-Nb$  [12] и наименьшее расстояние между  $O^{2-}$  и  $Nb^{5+}$  в октаэдрах. Именно такая мода ответственна, по мнению авторов [11], за генерацию фотолюминесценции в конгруэнтном образце НЛ в температурном интервале 225–20 К с энергией активации  $\sim 0.1$  эВ. Максимальное увеличение фотолюминесценции, как указано в [11], возникает в сравнительно узком температурном интервале ( $\sim 100$  К) и зависит от концентрации экситонов. Авторы предполагают, что частота прыжков экситонов на порядок выше, чем перемещение обычных поляронов в высокотемпературной области согласно колебательной модели Мотта [10] и

обусловлена процессом излучения и поглощения одночастотных оптических фононов.

Эти выводы вполне согласуются с обнаруженными нами изменениями в упругих характеристиках ультразвуковых волн ниже 300 К, и сходному по температуре изменению интенсивности фотолюминесценции [11], которое пропорционально концентрации экситонов.

В результате выполненных экспериментов по распространению высокочастотных ультразвуковых волн и измерению электропроводности в конгруэнтном беспримесном образце НЛ в интервале температур 450–77 К были обнаружены значительные и резкие изменения в значениях упругих модулей и акустического затухания в температурных интервалах 350–200 и 150–170 К и электропроводности ниже 300 К. Установлено, что эти аномалии обусловлены локальными деформациями октаэдров  $NbO_6$  ЯТ типа и октаэдрами  $NbO_6$ , а также плавным их изменением во всем температурном интервале измерений ниже 300 К. Плавные изменения параметров  $\rho$ ,  $E_a$  и  $\alpha$  полностью согласуются с теоретической моделью молекулярно-кристаллической динамики, а резкие можно отнести к влиянию поляронных процессов переноса носителей внутри октаэдров  $NbO_6$  на баланс упругой и электронной энергий, описываемых ЯТ эффектом.

Часть экспериментов была выполнена в КФТИ КазНЦ РАН, за что авторы благодарны С.А. Мигачеву.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Голенищев-Кутузов А.В., Голенищев-Кутузов В.А., Калимуллин Р.И., Семенников А.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2017. Т. 81. № 3. С. 309; Golenishchev-Kutuzov A.V., Golenishchev-Kutuzov V.A., Kalimullin R.I., Semennikov A.V. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2017. V. 81. No. 3. P. 282.
2. Голенищев-Кутузов А.В., Голенищев-Кутузов В.А., Семенников А.В. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 12. С. 1754; Golenishchev-Kutuzov A.V., Golenishchev-Kutuzov V.A., Semennikov A.V. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 12. P. 1494.
3. Голенищев-Кутузов А.В., Голенищев-Кутузов В.А., Калимуллин Р.И., Семенников А.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2018. Т. 82. № 5. С. 630; Golenishchev-Kutuzov A.V., Golenishchev-Kutuzov V.A., Kalimullin R.I., Semennikov A.V. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2018. V. 82. No. 5. P. 558.
4. Ахмадуллин И.Ш., Голенищев-Кутузов В.А., Мигачев С.А., Миронов С.П. // ФТТ. 1998. Т. 40. № 7. С. 1307; Akhmadullin I.Sh., Golenishchev-Kutuzov V.A., Migachev S.A., Mironov S.P. // Phys. Sol. St. 1998. V. 40. No. 7. P. 1190.
5. Ахмадуллин И.Ш., Голенищев-Кутузов В.А., Мигачев С.А. // ФТТ. 1998. Т. 40. № 6. С. 1109; Akhmad-

- ullin I.Sh., Golenishchev-Kutuzov V.A., Migachev S.A.* // Phys. Sol. St. 1998. V. 40. No. 6. P. 1012.
6. *Herth P., Granzow T., Schaniel D. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 95. No. 6. Art. No. 067404.
7. *Dhar A., Singh N., Singh R.K., Singh R.* // J. Phys. Chem. Sol. 2013. V. 74. No. 1. P. 146.
8. *Шалдин Ю.В., Габриэлян В.Т., Матьясик С.* // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 5. С. 896; *Shaldin Yu.V., Gabriélyan V.T., Matyjasik S.* // Crystallogr. Rep. 2008. V. 53. No. 5. P. 847.
9. *Mott N.F., Davis E.A.* Electronic processes in non-Crystalline materials. Oxford: Clarendon Press, 1979. 590 p.
10. *Звягин И.П.* Кинетические явления в неупорядоченных полупроводниках. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1984, 192 с.
11. *Messerschmidt S., Krampf A., Freytag F. et al.* // J. Phys. Cond. Matt. 2019. V. 31. No. 6. Art. No. 065701.
12. *Toyoura K., Ohta M., Nakamura A., Matsunaga K.* // J. Appl. Phys. 2015. V. 118. No. 6. Art. No. 064103.

## Directional change of optical, electronic, and elastic characteristics of undoped and doped lithium niobate crystals

**V. A. Golenishchev-Kutuzov<sup>a</sup>, A. V. Golenishchev-Kutuzov<sup>a</sup>, R. I. Kalimullin<sup>a</sup>, A. V. Semennikov<sup>a, \*</sup>**

<sup>a</sup> *Kazan State Power Engineering University, Kazan, 420066 Russia*

<sup>\*</sup>*e-mail: campoce6e@gmail.com*

Low-temperature changes in electrical conductivity, optical absorption, and ultrasonic wave velocities in congruent pure and doped ( $\text{Fe}^{2+}$ ) lithium niobate crystals have been investigated upon high-temperature annealing in vacuum. The effect of electronic (polaron type) processes in structural and impurity nanoscale complexes  $\text{Nb}^{5+}-\text{O}^{2-}$  and  $\text{Fe}^{2+}-\text{O}^{2-}$  on electrical, optical, and elastic characteristics has been established. The possibility of changing such characteristics by directional thermal annealing and optical irradiation is shown.