

УДК 621.315.611:537.311

## Влияние контактных явлений на измерение электропроводности восстановленного ниобата лития

© 2021 г. А. С. Шпортенко<sup>1</sup>✉, И. В. Кубасов<sup>1</sup>, А. М. Кислюк<sup>1</sup>, А. В. Турутин<sup>1</sup>,  
М. Д. Малинкович<sup>1</sup>, Ю. Н. Пархоменко<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> *Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,  
Ленинский просп., д. 4, Москва, 119049, Россия*

<sup>2</sup> *АО «Государственный научно–исследовательский  
и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет»,  
Электродная ул., д. 2, Москва, 111524, Россия*

✉ Автор для переписки: Andrei.shportenko@yandex.ru

**Аннотация.** Ниобат лития (НЛ) — сегнетоэлектрический материал, обладающий широким спектром применения в оптике и акустике. Отжиг кристаллов НЛ в бескислородной среде приводит к появлению черной окраски и сопутствующему росту электропроводности за счет химического восстановления. В литературе представлено большое количество работ по изучению электрофизических свойств восстановленных кристаллов НЛ, однако, контактным явлениям, возникающим при измерении электропроводности, а также вопросам взаимодействия материала электродов с исследуемыми образцами практически не уделяется внимания. Исследовано влияние электродов из хрома и оксида индия–олова на результаты измерений при комнатной температуре электрофизических параметров образцов НЛ, восстановленного при температуре 1100 °С. Обнаружено, что существенные нелинейности на вольт–амперных характеристиках при напряжении менее 5 В не позволяют получить корректные значения удельного сопротивления НЛ. Это приводит к необходимости проводить измерения при более высоких напряжениях. С помощью метода импедансной спектроскопии установлено, что сильное влияние на результаты измерений оказывают емкости, в том числе образовавшиеся, вероятно, в приконтактных областях. Показано, что полученные результаты адекватно описываются моделью, предполагающей наличие приконтактных емкостей, подключенных параллельно собственной емкости образца. Описан возможный механизм образования таких емкостей, сделано предположение о существовании значительной плотности электронных состояний на границе раздела «электрод — образец», способных захватывать носители заряда, причем с увеличением времени отжига концентрация захваченных носителей возрастает.

**Ключевые слова:** сегнетоэлектрик, ниобат лития, монокристалл, восстановительный отжиг, электропроводность, контактные явления, хром, оксид индия–олова, импеданс

**Благодарности:** Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21–19–00872, <https://rscf.ru/project/21–19–00872/>) в части подготовки образцов и измерения электрофизических свойств восстановленного НЛ.

Авторы благодарят Министерство образования и науки Российской Федерации за поддержку в рамках Государственного задания (фундаментальные исследования, проект № 0718–2020–0031 «Новые магнитоэлектрические композитные материалы на основе оксидных сегнетоэлектриков с упорядоченной доменной структурой: производство и свойства»).

Исследование импедансной спектроскопии проводилось на оборудовании Центра коллективного пользования «Материаловедение и металлургия» НИТУ «МИСиС» при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (№. 075–15–2021–696).

**Для цитирования:** Шпортенко А. С., Кубасов И. В., Кислюк А. М., Турутин А. В., Малинкович М. Д., Пархоменко Ю. Н. Влияние контактных явлений на измерение электропроводности восстановленного ниобата лития. *Известия вузов. Материалы электрон. техники.* 2021; 24(3): 199—210. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2021-3-199-210>

# The effect of contact phenomena on the measurement of electrical conductivity of reduced lithium niobate

A. S. Shportenko<sup>1</sup>✉, I. V. Kubasov<sup>1</sup>, A. M. Kislyuk<sup>1</sup>, A. V. Turutin<sup>1</sup>,  
M. D. Malinkovich<sup>1</sup>, Yu. N. Parkhomenko<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> *National University of Science and Technology MISiS,  
4 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russia*

<sup>2</sup> *Federal State Research and Development Institute of Rare Metal Industry (Giredmet JSC)  
2 Elektrodnyaya Str., Moscow 111524, Russia*

✉ Corresponding author: [Andrei.shportenko@yandex.ru](mailto:Andrei.shportenko@yandex.ru)

**Abstract.** Lithium niobate (LN) is a ferroelectric material with a wide range of applications in optics and acoustics. Annealing of LN crystals in an oxygen-free environment leads to the appearance of black coloration and the concomitant increase in electrical conductivity due to chemical reduction. The literature presents many works on the study of the electrophysical properties of reduced crystals of LN, however, the contact phenomena arising during the measurement of electrical conductivity, as well as the interaction of the electrode material with the samples under study, are practically ignored. In this paper, the effect of chromium and indium tin oxide (ITO) electrodes on the results of measurements at room temperature of electrophysical parameters of LN samples recovered at 1100 °C is investigated. It was found that significant non-linearities in the voltage characteristics (I–V curve.) at voltages less than 5V do not allow to obtain the correct values of the resistivity of NL. This leads to the need to carry out measurements at higher voltages. By the method of pulse spectroscopy, it is shown that capacitances, including those formed, probably, in the contact areas, have a strong influence on the measurement results. It is shown that the results obtained are adequately described by a model assuming the presence of contactless tanks connected in parallel to the sample's own capacity. A possible mechanism for the formation of such containers is described, and an assumption is made about the existence of a significant density of electronic states at the “electrode – sample” interface capable of capturing charge carriers, and with increasing annealing time, the concentration of captured carriers increases.

**Keywords:** ferroelectric, lithium niobate, monodomain crystal, reduction annealing, electrical conductivity, contact phenomena, chromium, indium–tin oxide, impedance

**Acknowledgments:** The study was conducted with financial support from the Russian Research Foundation (Grant No. 21–19–00872, <https://rscf.ru/project/21-19-00872/>) for specimen preparation and reduced lithium niobate electrophysical measurements.

The Authors are grateful to the Ministry of Education and Science of the Russian Federation for support within State Assignment (Fundamental Research Project No. 0718–2020–0031 “New Ferroelectric Composite Materials on the Basis of Oxide Ferroelectrics with Ordered Domain Structure: Production and Properties”). Impedance spectroscopic studies were carried out on equipment of the Collective Use Center “Materials Science and Metallurgy” of the MISiS National Research and Technology University with financial support from the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (No. 075–15–2021–696).

**For citation:** Shportenko A.S., Kubasov I.V., Kislyuk A.M., Turutin A.V., Malinkovich M.D., Parkhomenko Yu. N. The effect of contact phenomena on the measurement of electrical conductivity of reduced lithium niobate. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2021; 24(3): 199–210. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2021-3-199-210>

**Введение**

Ниобат лития (НЛ,  $\text{LiNbO}_3$ ) — оксидный сегнетоэлектрический материал, нашедший применение в квантовой оптике, акусто- и оптоэлектронике.

НЛ применяется при изготовлении линий задержки на поверхностных акустических волнах и электрооптических модуляторов лазерного излучения; он также является перспективным материалом для применения в ряде устройств, таких как вибрационные сенсоры, устройства сбора бросовой энергии, актуаторы и магнитоэлектрические датчики, приборы на заряженных доменных стенках [1—4].

Для большинства применений, связанных с электрическими свойствами НЛ, необходима возможность управления электрическими параметрами материала. Так, для устройств на основе НЛ, предназначенных для работы в изменяющихся температурных условиях, серьезную проблему представляют паразитные пьезоэлектрические токи [5, 6], которые могут быть уменьшены путем увеличения электропроводности кристаллов.

Процесс переноса заряда в монокристаллах НЛ принято связывать с двумя моделями электропроводности [7]. При высокой температуре (более 450 °С) электропроводность определяется собственными носителями заряда [8]. При низких температурах предполагается, что основной вклад в проводимость НЛ вносят дефекты и механизмы электропроводности, связанные с ними. Одним из способов изменения проводимости кристаллов НЛ

является отжиг в бескислородной среде [9, 10], при котором происходит аут-диффузия кислорода и лития. Часть образовавшихся вакансий лития заполняется атомами ниобия, в результате чего образуется антиструктурный дефект, который при попадании в его поле электрона может сформировать полярон малого радиуса. Считается, что такие носители заряда вносят основной вклад в проводимость при низких температурах (менее ~ 400 °С [8]) кристаллов НЛ, прошедших отжиг в бескислородной среде [11, 12].

Несмотря на то, что в литературе имеется достаточно много работ по исследованию влияния параметров восстановительных термообработок на электрофизические свойства НЛ, вопросу влияния материала контактов на получаемые результаты уделено недостаточно внимания. В большинстве работ отсутствует обоснование выбора материала контактов, что затрудняет сравнение результатов, полученных разными исследовательскими группами. В табл. 1 приведены основные примеры электродов к НЛ, используемых в различных работах [5, 6, 8, 9, 12, 14—20].

Ниже рассмотрено влияние материала контактов на вольт-амперные характеристики НЛ, измеренные при постоянном токе, и зависимости электрофизических параметров от частоты при комнатной температуре. Такие исследования позволяют определить омичность контактов, удельное сопротивление материала образца, а также наличие или отсутствие ионных токов через образец.

Таблица 1

**Применяемые электроды для изучения электрофизических параметров НЛ**  
**Electrodes used for study of lithium niobate electrophysical parameters**

Предмет исследования	Используемые электроды	Литературный источник
Оптические свойства и электропроводность восстановленного НЛ при различных температурах	Проводящая резина	[13]
Устройства на поверхностно-акустических волнах на основе восстановленного НЛ	Алюминий-титановое напыление	[6]
Зависимости электропроводности от температуры восстановления	—	[5, 9, 14]
Зависимость электропроводности от режимов восстановления	Алюминиевые электроды	[15]
Исследование пьезоэлектрических параметров и проводимости восстановленного НЛ	Платиновые электроды	[8]
Исследование электропроводности междоменной границы НЛ	Хром-золотые электроды	[16]
Исследование высокотемпературной проводимости нестехиометрического НЛ	Платиновые электроды	[12]
Исследование электропроводности и пьезоэлектрических свойств НЛ	Индиевые и алюминиевые электроды	[17]
Исследование особенностей электропроводности НЛ и танталата лития	Хромовые электроды	[18]
Исследование частотных зависимостей диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь НЛ	Электроды из серебряной пасты	[19]

### Образцы и методы исследования

Исследовали образцы, полученные из пластины НЛ (производства компании Roditi International Corp. Ltd., Великобритания)  $z$ -среза конгруэнтного состава толщиной 0,5 мм. Из исходной пластины были вырезаны прямоугольные заготовки размером  $15 \times 7$  мм<sup>2</sup>. Заготовки отжигали в вакууме при давлении остаточных газов не выше  $10^{-6}$  Торр (1 Торр  $\approx 133,322$  Па) при температуре 1050 °С в течение 2, 20 и 40 мин. Отжиг проходил в печи резистивного нагрева в ячейке из сапировых экранов, отделенных от образца проставками из поликора (вакуумно-плотной алюмооксидной керамики ВК-100). Образец находился на рельсах, изготовленных из того же материала, что и сам образец (НЛ), для предотвращения диффузии примесных атомов из оснастки. Схематичное изображение ячейки представлено на рис. 1.

После отжига полученные образцы разрезали на квадраты размером  $7 \times 7$  мм<sup>2</sup>, на которые методом магнетронного распыления мишени наносили электроды из оксида индия-свинца (ITO) и хрома (Cr) через маску. В полученных пленках может находиться до 10 % (ат.) кислорода (для пленки Cr) и до 4 % (ат.) азота. Образец помещали в держатель, оказывающий минимально возможное механическое воздействие (мягкие прижимные контакты) на образец.

Измерения электропроводности при постоянном токе проводили с помощью установки, состоявшей из источника постоянного напряжения (MOTECN LPS 305), пикоамперметра (Keithley 6485), блока коммутации и измерительной ячейки, представляющей собой экранированный бокс, в который помещали образец в держателе. Схема установки изображена на рис. 2.

Измерения электропроводности выполняли в 2 этапа с различными амплитудой напряжения и шагом измерения (рис. 3). Каждый этап состоял из 3 циклов измерений, в каждом из которых напряжение ступенчато изменялось с шагом 0,1 В от нуля до достижения амплитудного значения  $\pm 5$  В (для

первого этапа) и с шагом 1 В от нуля до достижения амплитудного значения  $\pm 25$  В (для второго этапа). Длительность одного цикла составляла порядка 6 ч. Такая схема измерений позволила получать вольт-амперные характеристики (ВАХ) образцов с достаточной дискретизацией по напряжению для малых ( $\pm 5$  В) и больших ( $\pm 25$  В) амплитуд напряжения с минимальными временными затратами.

Ранее в работе [18] было показано, что при регистрации ВАХ оксидных кристаллов на полученные характеристики могли оказывать влияние релаксационные процессы, которые проявлялись в виде убывания тока через образец во времени при постоянном приложенном напряжении. Авторы работы [18] связывали релаксационные процессы с токами поляризации и деполяризации. Для того, чтобы оценить возможные релаксационные процессы при регистрации ВАХ, на исследованных образцах при каждом значении постоянного напряжения измеряли зависимости тока от времени.

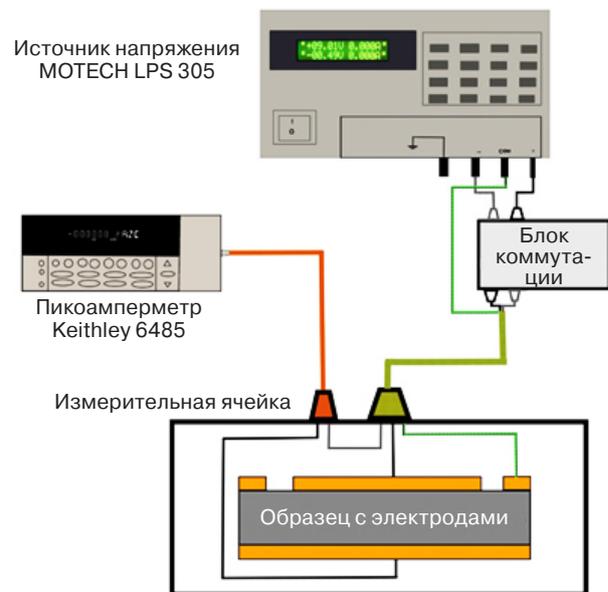


Рис. 2. Схематическое изображение установки для измерения вольт-амперных характеристик на постоянном токе  
Fig. 2. Schematic of DC VAC measurement experimental setup

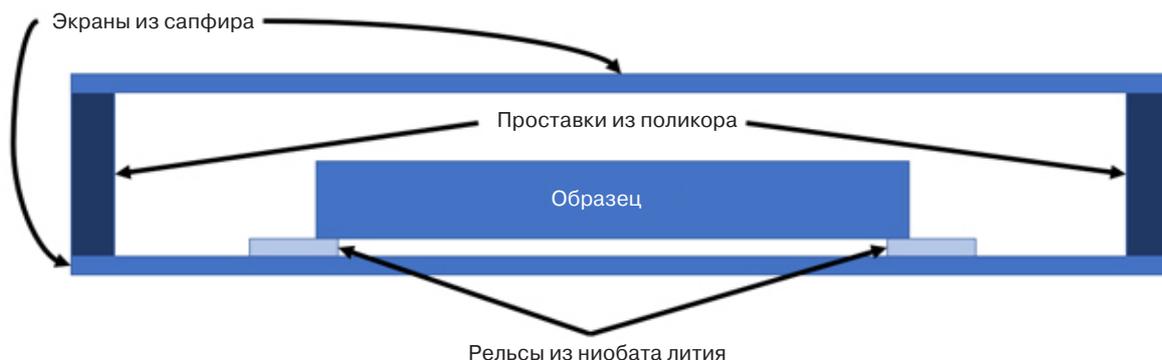


Рис. 1. Схематическое изображение ячейки для проведения восстановительных отжигов НЛ  
Fig. 1. Schematic of cell for reduction annealing of lithium niobate

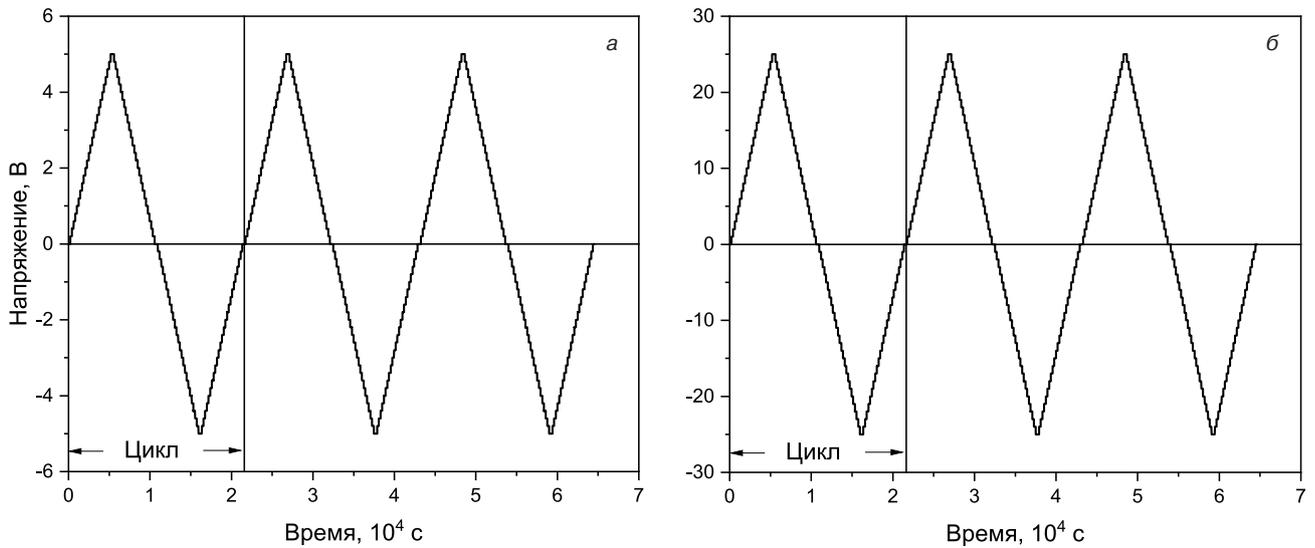


Рис. 3. Зависимости подаваемого напряжения от времени для измерений с амплитудой напряжения 5 (а) и 25 (б) В  
 Fig. 3. Applied bias as a function of time for voltage amplitudes of (a) 5 and (б) 25 V

По наклону прямолинейных участков ВАХ были найдены электрические сопротивления  $R$  образцов и с учетом геометрических параметров рассчитаны удельные сопротивления.

Измерения частотных зависимостей импеданса проводили при помощи синхронного усилителя (Zurich MFLI), полученные данные представляли в виде диаграмм Найквиста. Амплитуда напряжения при измерении импеданса составляла 300 мВ.

Для моделирования процессов переноса заряда через образец использовали эквивалентные схемы, представленные на рис. 4.

Эквивалентная схема, представленная на рис. 4, а, представляет собой идеализированный

случай переноса заряда через образец с идеальными омическими контактами. Для расчета такой схемы в качестве резистивной составляющей образца  $R_{ВАХ}$  использовали значения сопротивления, полученные из измерений ВАХ. Значение  $C_{геом.}$  рассчитывали как емкость плоского конденсатора с диэлектрической проницаемостью материала образца. Формула для расчета импеданса для этого случая имеет вид

$$Z = \frac{1}{\left(\frac{1}{R} + 2\pi i f C\right)},$$

где  $i$  — мнимая единица;  $f$  — частота подаваемого сигнала.

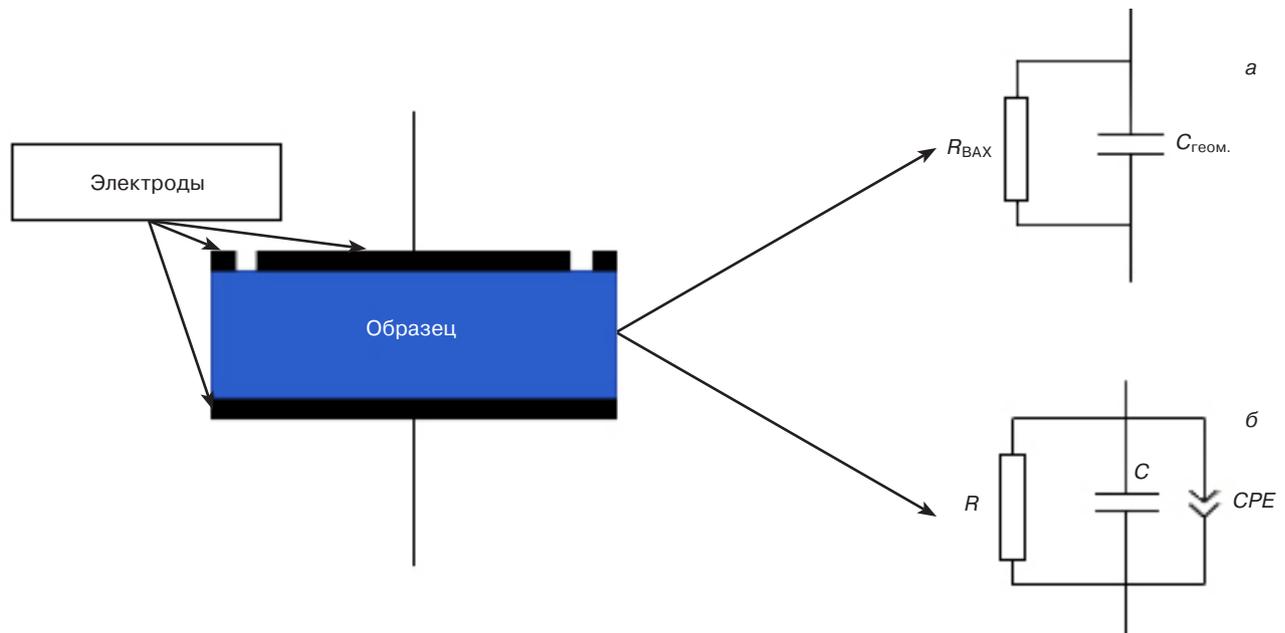


Рис. 4. Схематичное изображение образца с электродами и используемые эквивалентные схемы при аппроксимации результатов импедансной спектроскопии

Fig. 4. Schematic of specimens with electrodes and equivalent circuits used for impedance spectroscopy data approximation

Эквивалентная схема, показанная на рис. 4, б, представляет собой систему, в которой на приэлектродной области образца образуется дополнительный элемент постоянной фазы  $CPE$ . Все остальные параметры те же, что и в случае эквивалентной схемы, изображенной на рис. 4, а. Полная емкость представляет собой сумму емкостей образца и приконтактной области, которая моделируется элементом  $CPE$ . В таком случае формула для расчета полного импеданса имеет следующий вид:

$$Z = \frac{1}{\left(\frac{1}{R} + 2\pi ifC + (2\pi if)^n CPE\right)}, \quad (1)$$

где  $n$  — показатель степени, характеризующий фазовый сдвиг переменной составляющей сигнала на границе НЛ—контакт.

При расчетах сопротивлением электродов и измерительных проводов пренебрегали, поскольку эта величина более чем на два порядка меньше  $R$  и  $R_{ВАХ}$ .

Из значений электрической емкости и сопротивлений образцов, измеренных методом импедансной спектроскопии, с учетом их геометрических параметров были рассчитаны емкости, отнесенные к площади образца, и удельные сопротивления  $\rho_{имп}$ .

## Результаты и их обсуждение

### Измерения вольт-амперных характеристик.

На рис. 5 и 6 представлены ВАХ образцов с электродами, изготовленными из Cr и ИТО, после отжига в течение различного времени.

Можно выделить следующие особенности ВАХ:

- нелинейность ВАХ вблизи нуля на образцах с электродами из ИТО;
- с увеличением времени отжига образцов различия между циклами измерений ВАХ с ИТО–электродами несколько уменьшаются, уменьшается также нелинейность вблизи напряжения  $U = 0$ ;
- на образцах с электродами из хрома нелинейность ВАХ вблизи  $U = 0$  заметно меньше, чем на образцах с ИТО–электродами.

На ВАХ некоторых образцов присутствует гистерезис, который может быть объяснен релаксационными процессами. Для исследования релаксационных процессов проанализированы зависимости тока от времени при фиксированных значениях напряжения для всех образцов. В результате установлено, что при абсолютном значении напряжения более 5 В спад тока со временем для всех образцов не превышает 2 % от максимальных значений. Кроме того, при измерениях ВАХ в диапазоне напряжений от  $-5$  до  $5$  В нелинейность ВАХ значительно влияет на результат измерения электропроводности. При более высоких значениях напряжения наличие нелинейности оказывает не такое сильное влияние на результаты исследования электропроводности.

Поэтому при определении электрического сопротивления не использовали значения токов, измеренные в диапазоне напряжений от  $-5$  до  $5$  В. Значения сопротивления рассчитывали для каждого цикла измерений по положительной и отрицательной ветвям ВАХ отдельно.

Несимметричность зависимостей для образцов с электродами из хрома, приведенных на рис. 5 и 6, значительно меньше, чем для образцов с электродами из ИТО, а для образцов с ИТО на ВАХ наблюдается участок с пониженной проводимостью протяженностью порядка 2 В (см., например, рис. 6, б). Эти особенности могут быть вызваны как наличием энергетического барьера на границе «восстановленный НЛ — материал электрода», так и зарядкой собственной емкости и поляризационными токами [18]. Однако авторы работ [21—24], исследовавшие явление релаксации токов в полярных кристаллических диэлектриках, склонны связывать релаксацию с гальваническим взаимодействием материала электродов с материалом образца при комнатной температуре, также обуславливающим возникновение ЭДС.

**Импедансные измерения.** Результаты импедансной спектроскопии представлены в виде годографов Найквиста (рис. 7).

Из рис. 7 видно, что все годографы, рассчитанные в рамках простейшей модели, изображенной на рис. 4, а (см. рис. 7, кривые 3), не согласуются с экспериментальными результатами (кривые 1). Такая особенность свидетельствует о том, что на измеренные значения электропроводностей восстановленного НЛ при комнатной температуре существенное влияние оказывает неомичность контактов. Появление несоответствия измеренным данным на диаграммах Найквиста можно объяснить или наличием потенциальных барьеров на границе раздела «образец — электрод (обедненные слои)», или достаточно высокой плотностью электронных состояний (ловушек электронов). Для подтверждения этой гипотезы была проанализирована зависимость электрической емкости образцов на частоте 1 кГц (см. рис. 8) от времени отжига.

Так как при восстановительном отжиге НЛ не переходит в другую фазу с большей диэлектрической проницаемостью, то электрическая емкость образца значительно изменяться за счет изменения характеристик диэлектрика не может.

Однако на рис. 8 хорошо виден рост удельной электрической емкости. Этот эффект является следствием присутствия дополнительной емкости, обусловленной наличием электродов к НЛ. Здесь могут быть реализованы два варианта:

- наличие обедненного слоя в приконтактных областях;
- изменение заряда на электронных состояниях на границе раздела «контакт — образец» при подаче переменного напряжения в процессе измерения.

В первом случае емкости соединены последовательно, а во втором — параллельно. При последовательном соединении результирующая емкость  $C_{рез.}$  не может быть больше емкости образца  $C_{обр.}$  при любом значении приконтактной барьерной емкости  $C_{бар.}$ :

$$C_{рез.} = \frac{C_{обр.} \cdot C_{бар.}}{C_{обр.} + C_{бар.}}$$

Так как из полученных результатов следует, что  $C_{рез.} \geq C_{обр.}$ , то можно утверждать, что емкость образца и контактная емкость соединены параллельно.

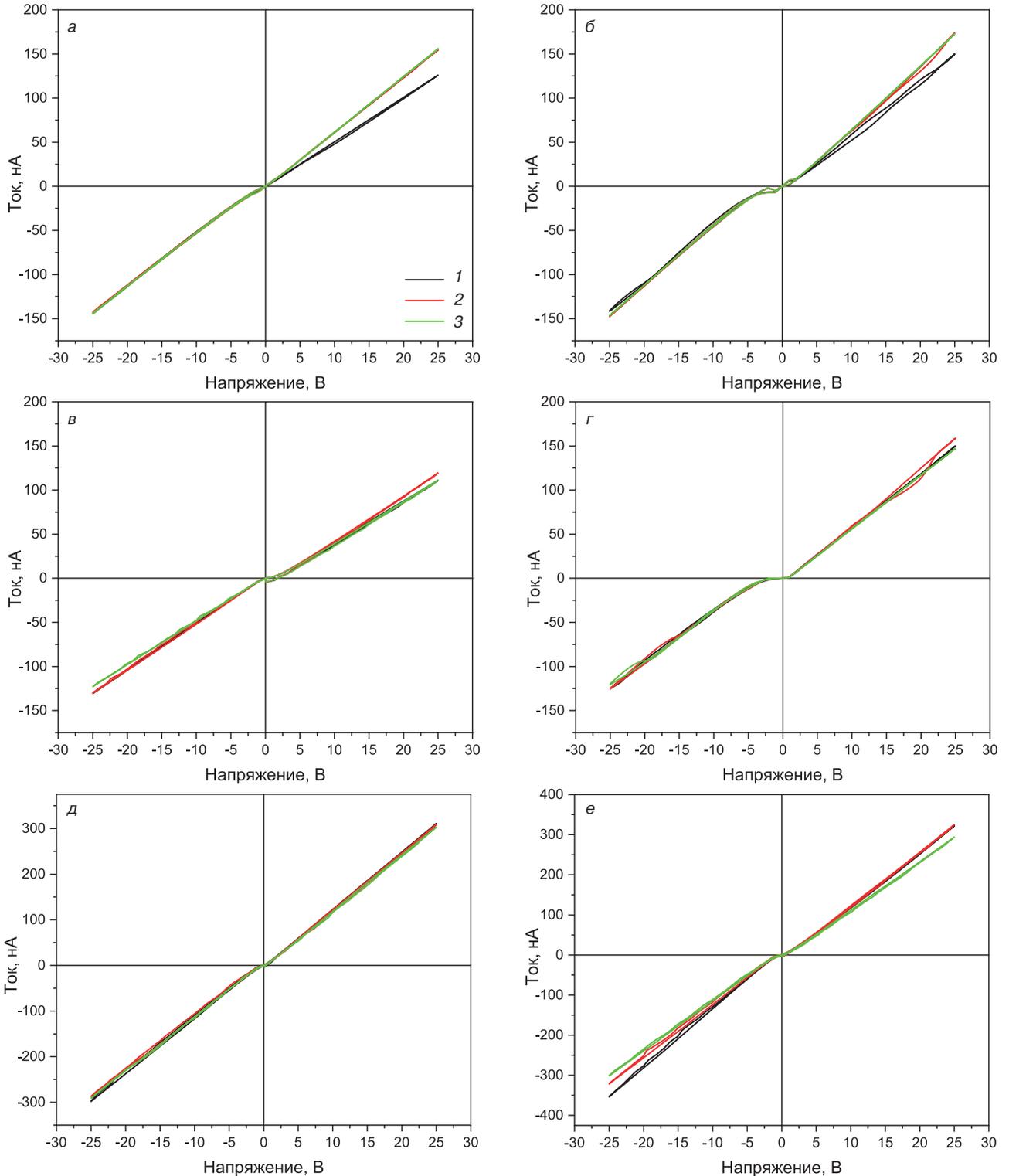


Рис. 5. ВАХ образцов электродов из Cr (а, в, д) и ITO (б, г, е) после отжига в течение 2 (а, б), 20 (в, г) и 40 (д, е) мин, измеренные в диапазоне напряжений от -25 до 25 В: 1, 2, 3 — первый, второй и третий циклы измерения

Fig. 5. VACs for specimens with (a, v and d) Cr and (б, г and e) ITO electrodes as-annealed for (a and б) 2, (в and г) 20 and (д and e) 40 min. taken in the -25 to 25 V range: 1, 2 and 3) are the first, second and third measurement cycles

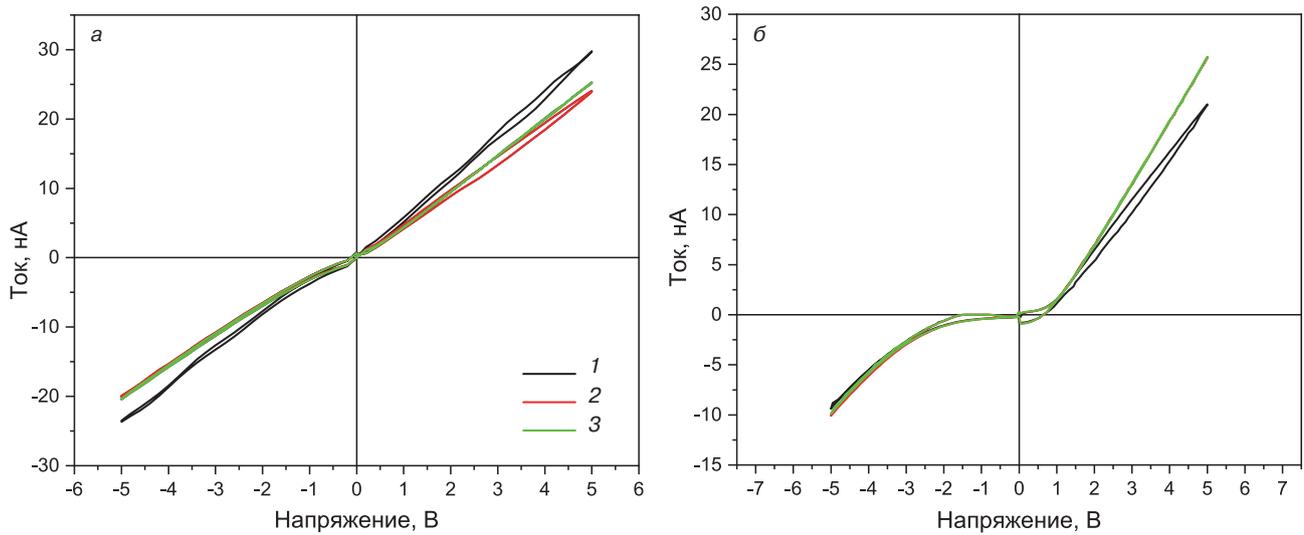


Рис. 6. ВАХ образцов электродов из Cr (а) и ITO (б) после отжига в течение 2 мин, измеренные в диапазоне напряжений от -5 до 5 В:  
1, 2, 3 — первый, второй и третий циклы измерения

Fig. 6. VAC for specimens with (a) Cr and (б) ITO electrodes as-annealed for 2 min. taken in the -5 to 5 V range: 1, 2 and 3 are the first, second and third measurement cycles

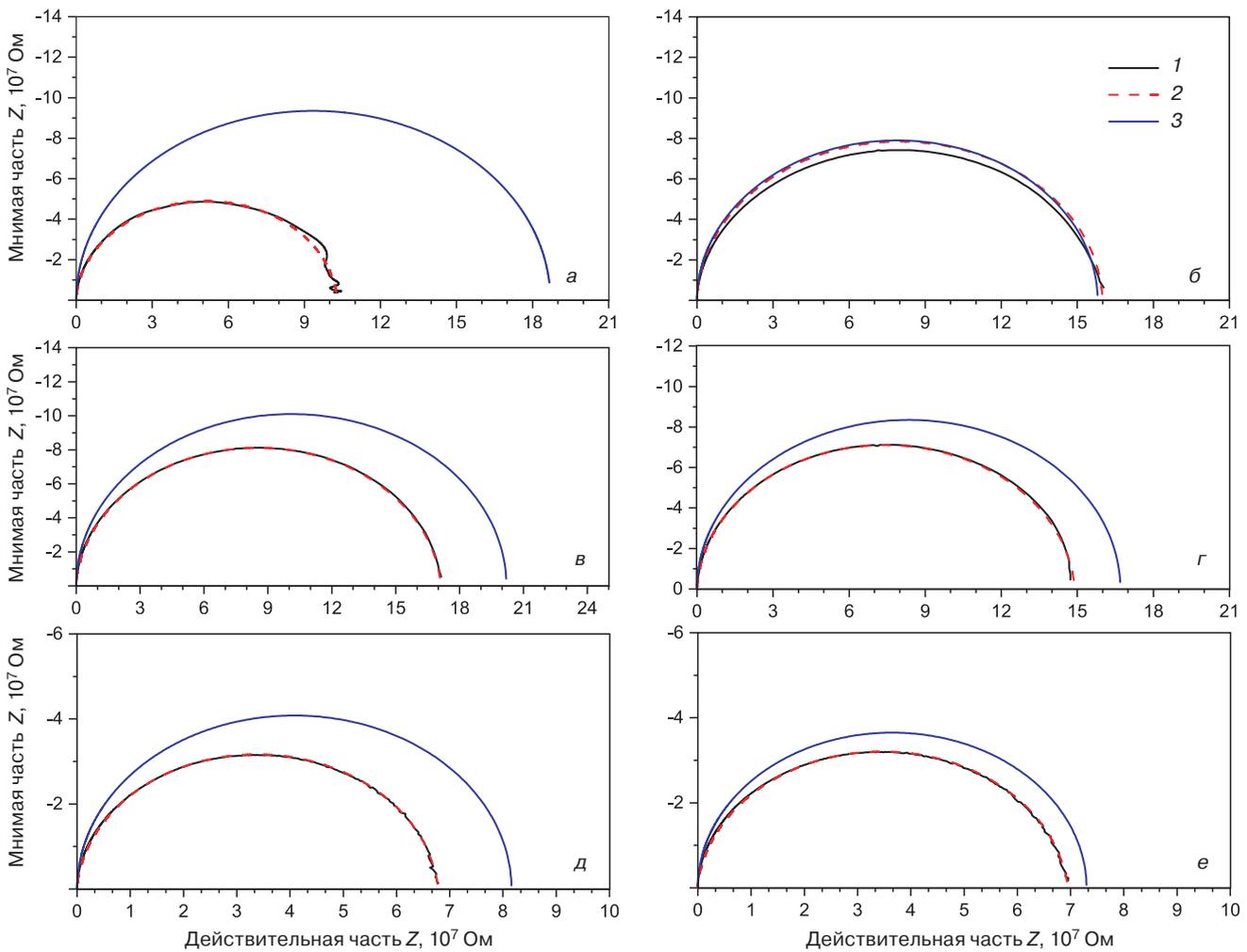


Рис. 7. Годографы Найквиста импедансных спектров образцов электродов из Cr (а, в, д) и ITO (б, г, е) после отжига в течение 2 (а, б), 20 (в, г) и 40 (д, е) мин:

1 — эксперимент; 2, 3 — расчет на основе эквивалентных схем, изображенных на рис. 4, б и рис. 4, а соответственно

Fig. 7. Nyquist hodograph diagrams of impedance spectra for specimens with (a, в and д) Cr and (б, г and е) ITO electrodes as-annealed for (a and б) 2, (в and г) 20 and (д and е) 40 min.: (1) experimental curve and (2 and 3) calculation on the basis of equivalent circuits shown in Fig. 4 б and 4 а, respectively

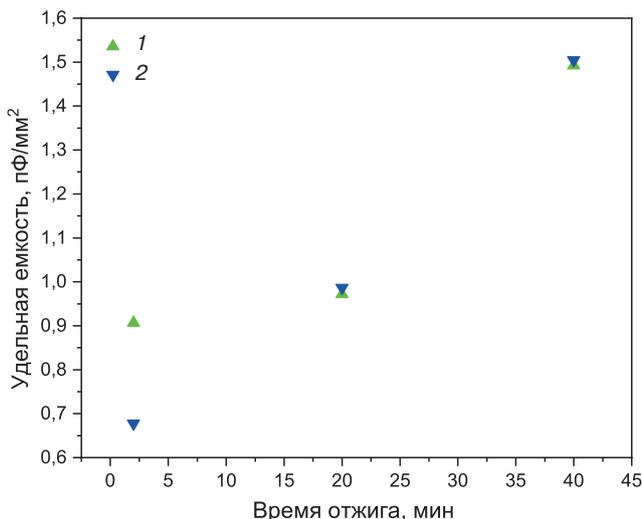


Рис. 8. Зависимости удельной емкости от времени отжига для образцов с электродами из Cr (1) и ITO (2)

Figure 8. Specific capacity as a function of annealing duration for specimens with (1) Cr and (2) ITO electrodes

тельно. Из экспериментов следует также, что результирующая емкость

$$C_{рез.} = C_{обр.} + C_{бар.},$$

где  $C_{обр.} = const$  возрастает с увеличением времени отжига и ростом концентрации носителей заряда, и это коррелирует с увеличением электропроводности образцов.

Поэтому для аппроксимации была выбрана эквивалентная схема, представленная на рис. 4, б. Результаты аппроксимации экспериментальных данных по формуле (1) представлены на рис. 7 (кривая 2).

Подобранные параметры элементов эквивалентной схемы, дающие наилучшее совпадение с экспериментальными данными, с нормировкой на геометрические размеры образца представлены в виде зависимости удельного электрического сопротивления (элементы  $R$  и  $R_{ВАХ}$  эквивалентной схемы, см. рис. 4) от времени отжига (рис. 9) и зависимости параметра  $CPE$  от времени отжига (рис. 10). Показатель степени  $n$  из формулы (1) принимает значение 0,87 для образцов с отжигом в течение 2 и 20 мин. с электродами из хрома, для всех остальных отожженных образцов  $n = 0,9$ . Такие значения показателя степени свидетельствуют о том, что элементы  $CPE$  по функциональным характеристикам, отраженным на годографах, близки к конденсаторным, а сам элемент  $CPE$  в этом случае получил название «фрактальный конденсатор» [24]. Кроме того, значения  $n$  не попадают в диапазон (0,25—0,75), при которых элемент  $CPE$  вырождается в диффузионный элемент Варбурга [24]. Это позволяет сделать вывод об отсутствии значимых диффузионных процессов как в приэлектродных областях, так и в объеме образца.

Из результатов, представленных на рис. 9, следует, что зависимость удельного сопротивления образцов от времени отжига носит немонотонный характер. Близкие результаты были получены в работе [8], авторы которой исследовали зависимость электрического сопротивления при комнатной температуре от температуры отжига при постоянном времени выдержки. Согласно полученным данным, характер зависимости проводимости от температуры отжига имеет немонотонный характер с минимумом для образцов, отожженных при температуре 1000 °С. Такое поведение авторы объясняют в рамках модели поляронной проводимости: увеличение проводимости происходит за счет переходов  $Nb_{Nb}^{5+}$

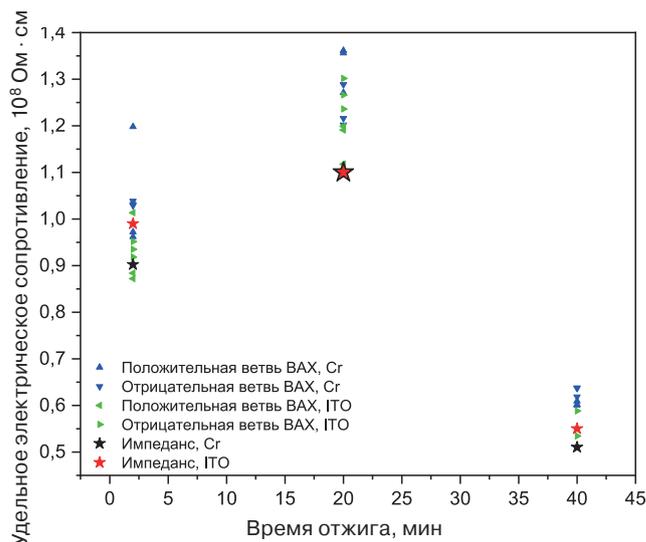


Рис. 9. Зависимости удельного электрического сопротивления от времени отжига для образцов с электродами из хрома и ITO, полученные по данным измерений положительных и отрицательных ветвей ВАХ (треугольники) и импедансных спектров

Fig. 9. Specific electrical resistivity as a function of annealing duration for specimens with chromium and ITO electrodes, as per measurements of positive and negative VAC branches (triangles) and impedance spectra

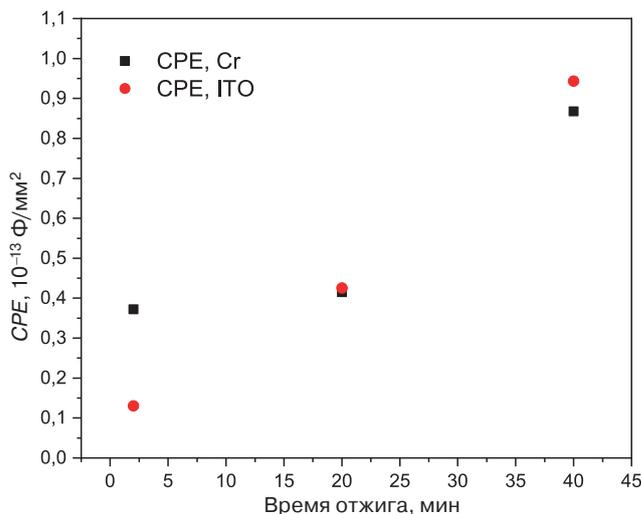


Рис. 10. Зависимости емкости  $CPE$  от времени отжига восстановленных образцов

Fig. 10.  $CPE$  of reduced specimens as a function of annealing duration

в  $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ , причем максимальное значение наблюдается при некотором критическом соотношении  $\text{Nb}_{\text{Nb}}^{5+}$  и  $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ . Дальнейший восстановительный отжиг обуславливает уменьшение количества поляронов за счет разрушения биполяронов, что уменьшает количество подвижных носителей заряда и, как следствие, ведет к уменьшению электропроводности. Приведенные выше рассуждения справедливы и для зависимостей электропроводности, измеренных при комнатной температуре, от времени выдержки в процессе отжига при постоянной температуре, поскольку и в этом случае образование поляронов происходит по тому же механизму.

Рост фрактальной емкости с увеличением времени отжига (см. рис. 8) связан, вероятно, с тем, что с увеличением концентрации подвижных носителей заряда (поляронов) возрастает заполняемость электронных состояний на границе раздела «образец — контакт»; не исключено также и увеличение плотности состояний в процессе высокотемпературных отжигов.

### Заключение

Восстановительный отжиг НЛ в вакууме при температуре 1050 °С приводит к снижению элект-

рического сопротивления, однако, зависимость от времени отжига имеет немонотонный характер; при выдержке кристаллов в бескислородной атмосфере в течение 40 мин. удельное сопротивление уменьшается до  $5 \cdot 10^8 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ . При этом на результаты измерений, особенно при малых напряжениях, существенное влияние оказывает материал электродов.

Электроды из хрома образуют к кристаллам восстановленного НЛ контакт, близкий к омическому, однако, при малом времени отжига в бескислородной атмосфере (20 мин. и менее) наблюдается нелинейность ВАХ вблизи нулевого значения напряжения. ВАХ электродов, выполненных из ИТО, в контакте с НЛ имеет ярко выраженный нелинейный характер, который уменьшается при длительной выдержке (40 мин.), но при этом не исчезает.

Показано, что с увеличением времени отжига увеличивается емкость образцов с электродами как из Сг, так и из ИТО. Сделано предположение, что это явление связано с накоплением зарядов на электронных состояниях на границе раздела «образец — материал контакта». Предложена и рассчитана соответствующая эквивалентная схема, в которой контактная емкость представляет собой «фрактальный конденсатор».

### Библиографический список

1. Kubasov I.V., Kislyuk A.M., Turutin A.V., Bykov A.S., Kiselev D.A., Temirov A.A., Zhukov R.N., Sobolev N.A., Malinkovich M.D., Parkhomenko Y.N. Low-frequency vibration sensor with a sub-nm sensitivity using a bidomain lithium niobate crystal. *Sensors (Basel)*. 2019; 19(3): 614. <https://doi.org/10.3390/s19030614>
2. Turutin A.V., Vidal J.V., Kubasov I.V., Kislyuk A.M., Malinkovich M.D., Parkhomenko Y.N., Kobeleva S.P., Parkhomov O.V., Kholkin A.L., Sobolev N.A. Magnetolectric metglas/bidomain  $y + 140^\circ$ -cut lithium niobate composite for sensing fT magnetic fields. *Appl. Kubasov I.V., Kislyuk A.M., Turutin A.V., Malinkovich M.D., Parkhomenko Y.N. Bidomain Ferroelectric Crystals: Properties and Prospects of Application. Phys. Lett. A*. 2018; 426(26): 262906. <https://doi.org/10.1063/1.5038014>
3. Kubasov I.V., Kislyuk A.M., Ilina T.S., Shportenko A.S., Kiselev D.A., Turutin A.V., Temirov A.A., Malinkovich M.D., Parkhomenko Y.N. Conductivity and memristive behavior of completely charged domain walls in reduced bidomain lithium niobate. *J. Mater. Chem. C*. 2021; 9(43). <https://doi.org/10.1039/d1tc04170c>
4. Кубасов И.В., Кислюк А.М., Турутин А.В., Малинкович М.Д., Пархоменко Ю.Н. Бидоменные сегнетоэлектрические кристаллы: свойства и перспективы применения. *Известия вузов. Материалы электронной техники*. 2020; 23(1): 5—56. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2020-1-5-56>
5. Standifer E.M., Jundt D.H., Norwood R.G., Bordui P.F. Chemically reduced lithium niobate single crystals: processing, properties and improvements in SAW device fabrication and performance. In: *Proc. IEEE International Frequency Control Symposium*. 1998: 470—472. <https://doi.org/10.1109/FREQ.1998.717939>
6. Jen S., Bobkowski R. Black lithium niobate SAW device fabrication and performance evaluation. In: *Proc. IEEE Ultrasonics Symposium*. 2000: 269—273. <https://doi.org/10.1109/ultsym.2000.922554>
7. Кузьминов Ю.С. Электрооптический и нелинейнооптический кристалл ниобата лития: монография. М.: Наука; 1987, 264 с.
8. Palatnikov M.N., Sandler V.A., Sidorov N.V., Markarova O.V., Manukovskaya D.V. Conditions of application of  $\text{LiNbO}_3$  based piezoelectric resonators at high temperatures. *Phys. Lett. A*. 2020; 384(14): 126289. <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2020.126289>
9. Yatsenko A.V., Pritulenko A.S., Yagupov S.V., Sugak D.Y., Sol'skii I.M. Investigation of the stability of electrical properties of reduced  $\text{LiNbO}_3$  crystals. *Tech. Phys.* 2017; 62(7): 1065—1068. <https://doi.org/10.1134/s1063784217070271>
10. Dhar A., Singh N., Singh R.K., Singh R. Low temperature dc electrical conduction in reduced lithium niobate single crystals. *J. Phys. Chem. Solids*. 2013; 74(1): 146—151. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2012.08.011>
11. Volk T., Wöhlecke M. Lithium niobate: defects, photorefractive and ferroelectric switching. Berlin: Springer Science & Business Media; 2008, 249 p.
12. Singh K. Electrical conductivity of non-stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  single crystals. *Ferroelectrics*. 2004; 306(1): 79—92. <https://doi.org/10.1080/00150190490457348>
13. Yatsenko A.V., Yevdokimov S.V., Pritulenko A.S., Sugak D.Y., Sol'skii I.M. Electrical properties of  $\text{LiNbO}_3$  crystals reduced in a hydrogen atmosphere. *Phys. Solid State*. 2012; 54(11): 2231—2235. <https://doi.org/10.1134/S1063783412110339>
14. Bordui P.F., Jundt D.H., Standifer E.M., Norwood R.G., Sawin R.L., Galipeau J.D. Chemically reduced

lithium niobate single crystals: Processing, properties and improved surface acoustic wave device fabrication and performance. *J. Appl. Phys.* 1999; 85(7): 3766—3769. <https://doi.org/10.1063/1.369775>

15. Yatsenko A.V., Pritulenko A.S., Yevdokimov S.V., Sugak D.Y., Syvorotka I.I., Suhak Y.D., Solskii I.M., Vakhiv M.M. The influence of annealing in saturated water vapor on LiNbO<sub>3</sub> crystals optical and electrical properties. *Solid State Phenomena*. 2015; 230: 233—237. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.230.233>

16. Ахмадуллин И.И., Голенищев-Кутузов В.А., Мигачев С.А., Миронов С.П. Низкотемпературная электропроводность кристаллов ниобата лития конгруэнтного состава. *Физика твердого тела*. 1998; 40(7): 1307—1309.

17. Schröder M., Haußmann A., Thiessen A., Soergel E., Woike T., Eng L. M. Conducting domain walls in lithium niobate single crystals. *Adv. Funct. Mater.* 2012; 22(18): 3936—3944. <https://doi.org/10.1002/adfm.201201174>

18. Yatsenko A.V., Yevdokimov S.V., Pritulenko A.S., Sugak D.Y., Solskii I.M. Electrical properties of LiNbO<sub>3</sub> crystals reduced in a hydrogen atmosphere. *Phys. Solid State*. 2012; 54(11): 2231—2235. <https://doi.org/10.1134/S1063783412110339>

19. Esin A.A., Akhmatkhanov A.R., Shur V.Y. The electronic conductivity in single crystals of lithium niobate and lithium tantalate family. *Ferroelectrics*. 2016; 496(1): 102—109. <https://doi.org/10.1080/00150193.2016.1157438>

20. Wang C., Sun J., Ni W., Yue B., Hong F., Liu H., Cheng Z. Tuning oxygen vacancy in LiNbO<sub>3</sub> single crystals

for prominent memristive and dielectric behaviors. *J. Am. Ceram. Soc.* 2019; 102(11): 6705—6712. <https://doi.org/10.1111/jace.16522>

21. Blistanov A.A., Kozlova N.S., Geras'kin V.V. The phenomenon of electrochemical self-decomposition in polar dielectrics. *Ferroelectrics*. 1997; 198(1–4): 61—66. <https://doi.org/10.1080/00150199708228338>

22. Козлова Н.С., Забелина Е.В., Быкова М.Б., Козлова А.П. Особенности проявления поверхностных электрохимических процессов в сегнетоэлектрических кристаллах с низкотемпературными фазовыми переходами. *Известия вузов. Материалы электронной техники*. 2018; 21(3): 146—155. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2018-3-146-155>

23. Buzanov O.A., Zabelina E.V., Kozlova N.S., Sagalova T.B. Near-electrode processes in lanthanum-gallium tantalate crystals. *Crystallogr. Rep.* 2008; 53(5): 853—857. <https://doi.org/10.1134/S1063774508050210>

24. Kozlova N.S., Zabelina E.V., Bykova M.B., Kozlova A.P. Features of the manifestation of surface electrochemical processes in ferroelectric crystals with low-temperature phase transitions. *Russ. Microelectron.* 2019; 48(8): 545—552. <https://doi.org/10.1134/S1063739719080092>

25. Емельянова Ю.В., Морозова М.В., Михайловская З.А., Буянова Е.С. Импедансная спектроскопия: теория и применение: учеб. пособие. Екатеринбург: Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина; 2017, 156 с.

## References

1. Kubasov I.V., Kislyuk A.M., Turutin A.V., Bykov A.S., Kiselev D.A., Temirov A.A., Zhukov R.N., Sobolev N.A., Malinkovich M.D., Parkhomenko Y.N. Low-frequency vibration sensor with a sub-nm sensitivity using a bidomain lithium niobate crystal. *Sensors (Basel)*. 2019; 19(3): 614. <https://doi.org/10.3390/s19030614>

2. Turutin A.V., Vidal J.V., Kubasov I.V., Kislyuk A.M., Malinkovich M.D., Parkhomenko Y.N., Kobeleva S.P., Parkhomov O.V., Kholkin A.L., Sobolev N.A. Magnetolectric metglas/bidomain  $y + 140^\circ$ -cut lithium niobate composite for sensing fT magnetic fields. Appl. Kubasov I.V., Kislyuk A.M., Turutin A.V., Malinkovich M.D., Parkhomenko Y.N. Bidomain Ferroelectric Crystals: Properties and Prospects of Application. *Phys. Lett.* 2018; 112(26): 262906. <https://doi.org/10.1063/1.5038014>

3. Kubasov I.V., Kislyuk A.M., Ilina T.S., Shportenko A.S., Kiselev D.A., Turutin A.V., Temirov A.A., Malinkovich M.D., Parkhomenko Y.N. Conductivity and memristive behavior of completely charged domain walls in reduced bidomain lithium niobate. *J. Mater. Chem. C*. 2021; 9(43). <https://doi.org/10.1039/d1tc04170c>

4. Kubasov I.V., Kislyuk A.M., Turutin A.V., Malinkovich M.D., Parkhomenko Y.N. Bidomain ferroelectric crystals: properties and prospects of application. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Materialy Elektronnoi Tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2020; 23(1): 5—56. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2020-1-5-56>

5. Standifer E.M., Jundt D.H., Norwood R.G., Bordui P.F. Chemically reduced lithium niobate single crystals: processing, properties and improvements in SAW device fabrication and performance. In: *Proc. IEEE International Frequency Control Symposium*. 1998: 470—472. <https://doi.org/10.1109/FREQ.1998.717939>

6. Jen S., Bobkowski R. Black lithium niobate SAW device fabrication and performance evaluation. In: *Proc. IEEE Ultrasonics Symposium*. 2000: 269—273. <https://doi.org/10.1109/ultsym.2000.922554>

7. Kuzminov Yu.S. Electro-optical and nonlinear-optical lithium niobate crystal: monograph. Moscow: Nauka; 1987, 264 p. (In Russ.)

8. Palatnikov M.N., Sandler V.A., Sidorov N.V., Markarova O.V., Manukovskaya D.V. Conditions of application of LiNbO<sub>3</sub> based piezoelectric resonators at high temperatures. *Phys. Lett. A*. 2020; 384(14): 126289. <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2020.126289>

9. Yatsenko A.V., Pritulenko A.S., Yagupov S.V., Sugak D.Y., Sol'skii I.M. Investigation of the stability of electrical properties of reduced LiNbO<sub>3</sub> crystals. *Tech. Phys.* 2017; 62(7): 1065—1068. <https://doi.org/10.1134/s1063784217070271>

10. Dhar A., Singh N., Singh R.K., Singh R. Low temperature dc electrical conduction in reduced lithium niobate single crystals. *J. Phys. Chem. Solids*. 2013; 74(1): 146—151. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2012.08.011>

11. Volk T., Wöhlecke M. Lithium niobate: defects, photorefractive and ferroelectric switching. Berlin: Springer Science & Business Media; 2008, 249 p.

12. Singh K. Electrical conductivity of non-stoichiometric LiNbO<sub>3</sub> single crystals. *Ferroelectrics*. 2004; 306(1): 79—92. <https://doi.org/10.1080/00150190490457348>

13. Yatsenko A.V., Yevdokimov S.V., Pritulenko A.S., Sugak D.Y., Solskii I.M. Electrical properties of LiNbO<sub>3</sub> crystals reduced in a hydrogen atmosphere. *Phys. Solid State*. 2012; 54(11): 2231—2235. <https://doi.org/10.1134/S1063783412110339>

14. Bordui P.F., Jundt D.H., Standifer E.M., Norwood R.G., Sawin R.L., Galipeau J.D. Chemically reduced

lithium niobate single crystals: Processing, properties and improved surface acoustic wave device fabrication and performance. *J. Appl. Phys.* 1999; 85(7): 3766—3769. <https://doi.org/10.1063/1.369775>

15. Yatsenko A.V., Pritulenko A.S., Yevdokimov S.V., Sugak D.Y., Syvorotka I.I., Suhak Y.D., Solskii I.M., Vakiv M.M. The influence of annealing in saturated water vapor on LiNbO<sub>3</sub> crystals optical and electrical properties. *Solid State Phenomena*. 2015; 230: 233—237. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.230.233>

16. Akhmadullin I.Sh., Golenishchev—Kutuzov V.A., Migachev S.A., Mironov S.P. Low-temperature electrical conductivity of lithium niobate crystals of congruent composition. *Fizika tverdogo tela*. 1998; 40(7): 1307—1309. (In Russ.)

17. Schröder M., Haußmann A., Thiessen A., Soergel E., Woike T., Eng L.M. Conducting domain walls in lithium niobate single crystals. *Adv. Funct. Mater.* 2012; 22(18): 3936—3944. <https://doi.org/10.1002/adfm.201201174>

18. Sanna S., Schmidt W.G. LiNbO<sub>3</sub> surfaces from a microscopic perspective. *J. Phys.: Condens. Matter*. 2017; 29(41): 413001. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa818d>

19. Esin A.A., Akhmatkhanov A.R., Shur V.Y. The electronic conductivity in single crystals of lithium niobate and lithium tantalate family. *Ferroelectrics*. 2016; 496(1): 102—109. <https://doi.org/10.1080/00150193.2016.1157438>

20. Wang C., Sun J., Ni W., Yue B., Hong F., Liu H., Cheng Z. Tuning oxygen vacancy in LiNbO<sub>3</sub> single crystals for prominent memristive and dielectric behaviors. *J. Am. Ceram. Soc.* 2019; 102(11): 6705—6712. <https://doi.org/10.1111/jace.16522>

21. Blistanov A.A., Kozlova N.S., Geras'kin V.V. The phenomenon of electrochemical self-decomposition in polar dielectrics. *Ferroelectrics*. 1997; 198(1–4): 61—66. <https://doi.org/10.1080/00150199708228338>

22. Kozlova N.S., Zabelina E.V., Bykova M.B., Kozlova A.P. Features of manifestation of surface electrochemical processes in ferroelectric crystals with low-temperature phase transitions. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Materialy Elektronnoi Tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2018; 21(3): 146—155. (In Russ.) <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2018-3-146-155>

23. Buzanov O.A., Zabelina E.V., Kozlova N.S., Sagalova T.B. Near-electrode processes in lanthanum-gallium tantalate crystals. *Crystallogr. Rep.* 2008; 53(5): 853—857. <https://doi.org/10.1134/S1063774508050210>

24. Kozlova N.S., Zabelina E.V., Bykova M.B., Kozlova A.P. Features of the manifestation of surface electrochemical processes in ferroelectric crystals with low-temperature phase transitions. *Russ. Microelectron.* 2019; 48(8): 545—552. <https://doi.org/10.1134/S1063739719080092>

25. Emelyanova Yu.V., Morozova M.V., Mikhailovskaya Z.A., Buyanova E.S. Impedance spectroscopy: theory and application. Yekaterinburg: Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin; 2017, 156 p. (In Russ.)

### Информация об авторах / Information about the authors

**Шпортенко Андрей Сергеевич** — младший научный сотрудник; Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский просп., д. 4, Москва, 119049, Россия; e-mail: Andrei.shportenko@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7658-2620>

**Кубасов Илья Викторович** — ассистент; Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский просп., д. 4, Москва, 119049, Россия; e-mail: kubasov.ilya@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-6569-466X>

**Кислюк Александр Михайлович** — научный сотрудник; Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский просп., д. 4, Москва, 119049, Россия; e-mail: akislyuk94@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-7185-8715>

**Турутин Андрей Владимирович** — канд. физ.-мат. наук, научный сотрудник; Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский просп., д. 4, Москва, 119049, Россия; e-mail: aturutin92@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-1090-3441>

**Малинкович Михаил Давыдович** — канд. физ.-мат. наук, доцент; Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский просп., д. 4, Москва, 119049, Россия; e-mail: malinkovich@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9531-6072>

**Пархоменко Юрий Николаевич** — доктор физ.-мат. наук, профессор, научный консультант; Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский просп., д. 4, Москва, 119049, Россия; научный консультант; АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», Электродная ул., д. 2, Москва, 111524, Россия; e-mail: parkh@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1970-9867>

**Andrey S. Shportenko** — Junior Researcher; National University of Science and Technology MISiS, 4 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russia; e-mail: Andrei.shportenko@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7658-2620>

**Ilya V. Kubasov** — Assistant; National University of Science and Technology MISiS, 4 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russia; e-mail: kubasov.ilya@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-6569-466X>

**Alexander M. Kislyuk** — 1<sup>st</sup> Category Engineer, Researcher; National University of Science and Technology MISiS, 4 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russia; e-mail: akislyuk94@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-7185-8715>

**Andrey V. Turutin** — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Researcher; National University of Science and Technology MISiS, 4 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russia; e-mail: aturutin92@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-1090-3441>

**Mikhail D. Malinkovich** — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Associate Professor; National University of Science and Technology MISiS, 4 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russia; e-mail: malinkovich@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9531-6072>

**Yuri N. Parkhomenko** — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Professor, Scientific Consultant, Department of Materials Science of Semiconductors and Dielectrics; National University of Science and Technology MISiS, 4 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russia; Scientific Consultant; Federal State Research and Development Institute of Rare Metal Industry (Giredmet JSC), 2 Elektrodная Str., Moscow 111524, Russia; e-mail: parkh@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1970-9867>