

## 06 Особенности электрических свойств кристаллов ниобата лития, выращенных из расплава с флюсом $K_2O$

© А.В. Яценко<sup>1</sup>, С.В. Евдокимов<sup>1</sup>, М.Н. Палатников<sup>2</sup>, Н.В. Сидоров<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, Апатиты, Россия

E-mail: yatsenkoav@cfuv.ru

Поступила в Редакцию 7 февраля 2019 г.

В окончательной редакции 7 февраля 2019 г.

Принята к публикации 12 февраля 2019 г.

В диапазоне 292–450 К исследована температурная зависимость электрической проводимости и первичного пирозлектрического коэффициента кристаллов ниобата лития  $LiNbO_3$ , выращенных из расплава с флюсом  $K_2O$ . Показано, что эти кристаллы характеризуются сильной анизотропией электрической проводимости, а в исследованном диапазоне температур доминирующей является протонная проводимость.

**Ключевые слова:** ниобат лития, стехиометрия, электрическая проводимость, пирозлектрический эффект.

DOI: 10.21883/FTT.2019.07.47836.379

### 1. Введение

Хорошо известно, что стехиометрия номинально беспримесных кристаллов ниобата лития  $LiNbO_3$  (НЛ) сильно влияет на очень многие физические свойства [1]. В последнее время особое внимание уделяется выращиванию кристаллов ниобата лития стехиометрического состава (SLN) или с составом, близким к стехиометрическому (NSLN). Это связано с тем, что значение коэрцитивного поля  $E_c$  в них более, чем в 5 раз меньше, чем у кристаллов НЛ конгруэнтного состава (CLN), а этот фактор принципиален при реализации нелинейно-активных лазерных сред с периодически поляризованными доменными структурами микронных и субмикронных размеров [2].

Известны и используются три способа получения кристаллов НЛ с составом, близким к стехиометрическому (NSLN). Первый способ — выращивание методом двойного тигля из расплава, сильно обогащенного  $Li_2O$ , с постоянной подпиткой расплава шихтой стехиометрического состава [3]. Второй метод — так называемое высокотемпературное уравнивание (VTE), когда ранее синтезированный кристалл CLN проходит длительный высокотемпературный отжиг в литийсодержащих парах [4]. Третьим методом является выращивание НЛ из расплава с флюсом  $K_2O$  [5]. Комплекс физических свойств NSLN позволяет считать этот материал весьма перспективным для ряда практических применений [6].

Рассмотрим имеющуюся на данный момент информацию о пирозлектрических и электрических свойствах NSLN. Считается, что при  $T \simeq 300$  К по мере приближения состава кристалла к стехиометрическому абсолютное значение первичного пирозлектрического коэффициента  $\gamma_1$  уменьшается [7–10]. Однако исследование температурной зависимости  $\gamma_1(T)$  кристаллов NSLN,

выращенных из расплава с флюсом  $K_2O$  в диапазоне температур (4.2–300) К [9] показало наличие аномалии  $\gamma_1$  в окрестностях  $T = 300$  К. Для  $T > 300$  К данные отсутствуют.

Информация об электрических свойствах SLN и NSLN достаточно разрознена и противоречива. Так, например, в [11] на основании экспериментального исследования кристаллов НЛ разной нестехиометрии показано, что удельная электрическая проводимость  $\sigma$  в исследованном диапазоне температур подчиняется закону Аррениуса и (при фиксированной температуре) растет с уменьшением отношения  $Li/Nb$  в образце. Такая же тенденция наблюдалась в [12] — при исследовании электрических свойств серии образцов НЛ, полученных при разной температуре проведения VTE обработки и в [13] — при сравнении параметров конгруэнтного и VTE образца. Известная на данный момент информация об электрической проводимости NSLN представлена в табл. 1.

Согласно [14] рост соотношения  $Li/Nb$  в кристалле сопровождается уменьшением энергии активации  $E_a$  электрической проводимости по постоянному току и такое же заключение делается в [11]. Качественно противоположные результаты получены в [12,13] — увеличение  $E_a$  при приближении состава кристалла к стехиометрическому. В то же время, согласно [15,16] значения  $E_a$  в исследованных диапазонах температур для CLN и NSLN совпадают в пределах погрешности.

Следует также отметить, что согласно [15,16,20] значение  $\sigma$  при фиксированной температуре в NSLN образцах больше, чем в конгруэнтном НЛ, что противоречит выводу, сделанному в [11–13].

Как видно из табл. 1, электрическая проводимость NSLN ранее исследовалась только в области доминирования ионной проводимости. Однако при температурах,

Таблица 1. Электрические свойства NSLN

Образец	Метод получения	$T, K$	$E_a, eV$	Метод*	Ref.
NSLN	VTE	523–578	1.34–1.49	dc	[12]
49.5 mol.% $Li_2O$	VTE	781–1173	$1.44 \pm 0.05$	isp	[13]
NSLN	керамика	571–781	0.78	dc	[14]
NSLN z-cut	VTE	727–1020	1.03	ac	[15]
NSLN	Флюс $K_2O$		$1.10 \pm 0.02$	rph	[16]
49.6 mol.% $Li_2O$	Флюс $K_2O$	353–394	$1.14 \pm 0.02$	rph	[17]
49.7 mol.% $Li_2O$	VTE	757–1020	0.90	isp	[18,19]
49.0 mol.% $Li_2O$	?	689–1136	1.19	isp	[19]
NSLN, z-cut	Флюс $K_2O$	362–476	1.0	dc	[20]

Примечание.\* dc — измерения по постоянному току, ac — измерения по переменному току, rph — релаксация фазовых голограмм, isp — импедансная спектроскопия.

Таблица 2. Образцы, использованные в эксперименте

№	$K_2O$ в шихте, масс.%	$L_x, mm$	$L_y, mm$	$L_z, mm$	$Li_2O$ mol.%		$N, \%$	
					[23]	[24]	[23]	[24]
1	5.0	6.97	2.28	7.96	49.55	49.66	0.298	0.216
2	5.5	8.33	6.26	1.79	49.70	49.77	0.199	0.153
3	5.5	8.33	2.33	10.41	49.70	49.77	0.199	0.153

близких к комнатной, где обычно проявляется электронный (поляронный или примесный прыжковый) вклад в проводимость [21], такие измерения ранее не проводились. Это не позволяет сопоставить соотношение объемной концентрации носителей разного типа и их подвижность в NSLN и номинально беспримесном CLN.

Основной целью данной работы было проведение экспериментального исследования пироэлектрических свойств и удельной электрической проводимости кристаллов НЛ, выращенных из расплава с флюсом  $K_2O$  в практически важном диапазоне температур 292–450 К.

## 2. Образцы и методика эксперимента

Кристаллы  $LiNbO_3$ , исследованные в настоящей работе, выращены модифицированным методом Чохральского из под флюса  $K_2O$  с добавкой в расплав, соответственно, 5.0 и 5.5 wt.%  $K_2O$ . Выращивание кристаллов проводили при малой скорости роста ( $\lesssim 0.25$  mm/h), а послеростовой отжиг кристаллической були — при 1200°C в течении 20 h. Монодоменирование выполнялось методом высокотемпературного электродиффузионного отжига при охлаждении образцов со скоростью 20 K/h в температурном интервале от  $\sim 1200$ –890°C в условиях приложения электрического напряжения [22].

Некоторые характеристики этих образцов приводятся в табл. 2. Для всех образцов направление  $z$  совпадает с полярной осью кристалла  $c$ , а направление  $y$  — с неполярной осью  $b$  (гексагональная установка). Образцы № 2 и 3 были вырезаны из одной були. В этой же таблице приведен расчет содержания  $Li_2O$  в соответствующих образцах и относительного количества антиструктурных

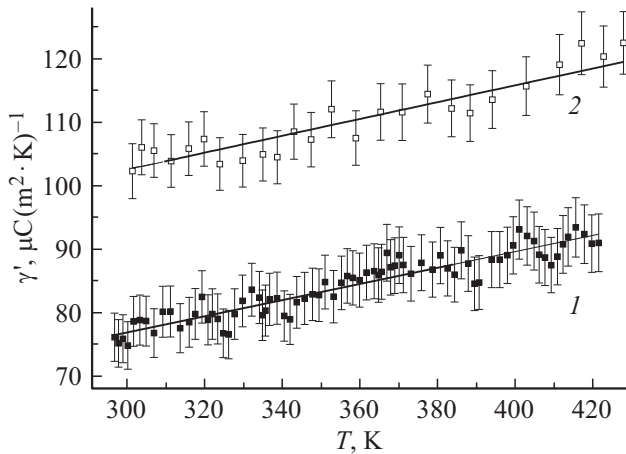
ионов  $Nb_{Li}$   $N = n(Nb_{Li})/n(Nb_{Nb})$ , проведенный согласно [23,24].

Для выполнения измерений использовалась установка, позволяющая проводить прецизионные измерения по постоянному току, реальная чувствительность которой ( $\sim 30$  fA) лимитируется токами пироэлектрической природы (из-за нестабильности температуры образца) и нестабильностью источника высокого напряжения, которое прикладывается к исследуемому образцу. Измерения электрической проводимости проводились двух-электродным методом. В режиме выполнения измерений проводимости кратковременная нестабильность температуры образца не превышала  $\pm 0.006$  K/min. Методика выполнения пироэлектрических измерений будет описана ниже.

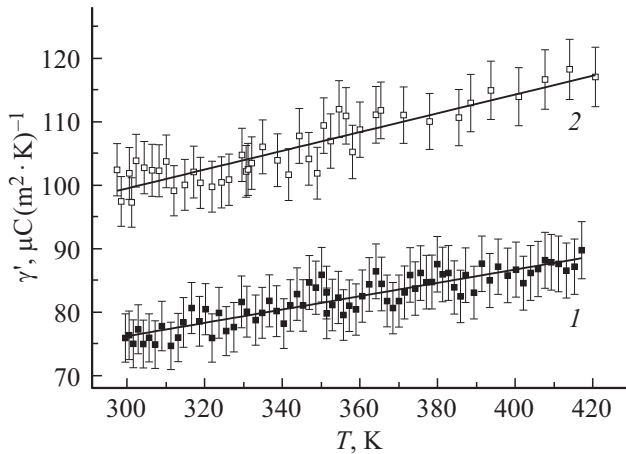
Измерительные электроды наносились на предварительно шлифованные корундовым порошком соответствующие пары граней образца путем втирания индий-галлиевой эвтектики с последующим ее прижатием при  $T \cong 450$  K. Перед проведением измерений поверхность образца обезжиривалась и обезвоживалась во избежание проявления поверхностной проводимости [25], а в термостате присутствовал предварительно обезвоженный силикагель.

## 3. Экспериментальные результаты

Для прямого исследования пироэлектрических свойств сегнетоэлектриков обычно используется метод Байера–Раунди, основанный на регистрации изменения сторонних (экранирующих) зарядов, локализованных на полярных поверхностях образца при монотонном



**Рис. 1.** Температурная зависимость абсолютного значения некорректированного пьезоэлектрического коэффициента  $|\gamma'|$  для: (1) образца № 1; (2) — CLN кристалла производства JCC.



**Рис. 2.** Температурная зависимость абсолютного значения некорректированного пьезоэлектрического коэффициента  $|\gamma'|$  для: (1) — образца № 2; (2) — CLN кристалла производства СТИ.

изменении температуры со скоростью  $V$  [26]. Электроды, нанесенные на полярные поверхности образца, при этом подключаются к внешнему резистору сопротивлением  $R$ .

С учетом коррекции на тепловое расширение кристалла выражение, связывающее первичный пьезоэлектрический коэффициент  $\gamma_1$  с током  $I$  через нагрузочный резистор будет иметь следующий вид [27]:

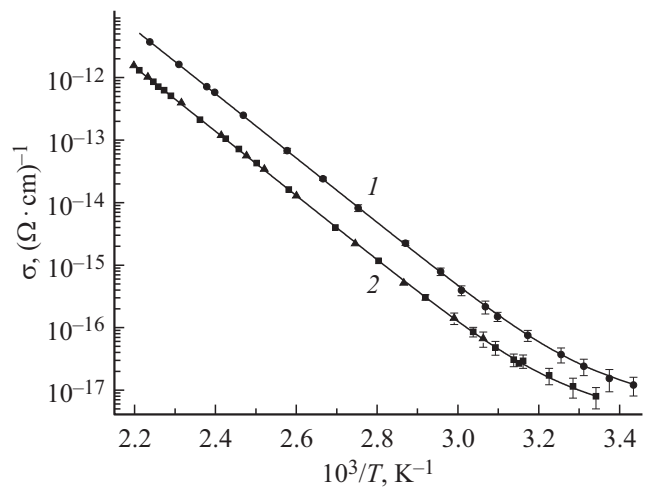
$$\begin{aligned} \gamma_1 &= -\frac{dP(T)}{dT} = -\frac{I}{SV} + 2P(\alpha_a + \alpha_b) \\ &= \gamma' + 2P(\alpha_a + \alpha_b), \end{aligned} \quad (1)$$

где  $P(T)$  — спонтанная поляризация кристалла,  $S$  — площадь полярных граней,  $T$  — температура,  $\alpha_a$  и  $\alpha_b$  — коэффициенты линейного температурного расширения по неполярным осям  $a$  и  $b$ ,  $\gamma'$  — некорректированный первичный пьезоэлектрический коэффициент.

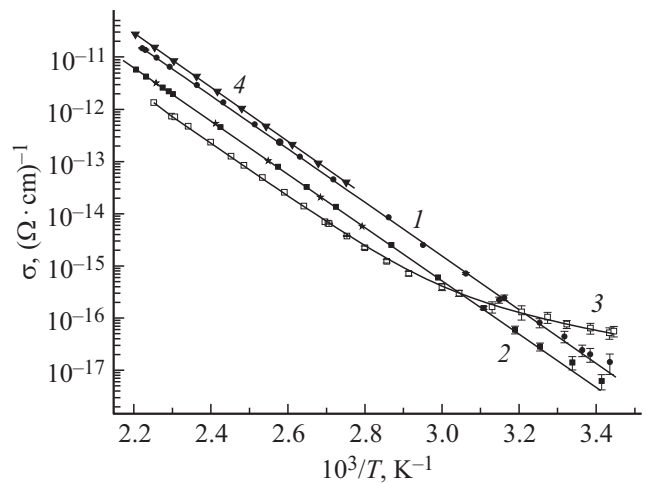
При использовании этого метода принципиальным является то, что во избежание проявления вторичного пьезоэлектрического эффекта исследуемый образец должен иметь форму тонкой пластинки, а значение  $V$  — по возможности минимальным [28].

Результаты исследования температурной зависимости абсолютного значения  $|\gamma'|$  для образцов № 1 и 2 представлены на рис. 1 и 2. Измерения выполнялись при  $V \cong (0.12-0.15)$  К/мин. На этих же рисунках приведены аналогичные зависимости  $|\gamma'|$ , полученные нами для коммерчески доступных образцов CLN оптического качества (Japan Ceramic Co и Crystal Technology Inc.).

Видно, что у образцов № 1 и 2 абсолютное значение  $\gamma'$  при  $T = 300$  К действительно меньше, чем



**Рис. 3.** Температурные зависимости удельной электрической проводимости образца № 1 (1) — вдоль полярного направления  $z$ ; (2) — вдоль неполярных направлений. Треугольниками представлены данные для направления  $x$ .



**Рис. 4.** Зависимости удельной электрической проводимости: (1) — вдоль полярного направления образца № 2; (2) — вдоль  $x$  направления (звездочки) и  $y$  направления (квадраты) образца № 2; (3) зависимость  $\sigma_z(T)$  для CLN; (4) —  $\sigma_z(T)$  для NSLN согласно [20].

у CLN образцов, при этом температурная зависимость  $\gamma'$  хорошо описывается полиномом первого порядка:  $\gamma'(T) = a_1 + a_2(T - 300)$ , а аномалии пирозлектрического коэффициента, присущие некоторым образцам НЛ [9,10,28], не наблюдаются. Это свидетельствует о высокой степени монокристаллического строения образцов. Отметим что у образца № 1, а также образцов CLN значения коэффициента  $a_2$  очень близки и в среднем равны  $0.133 \mu C(m^2 K^2)^{-1}$ , а для образца № 2 составляет величину  $(0.105 \pm 0.007) \mu C(m^2 K^2)^{-1}$ .

Известно, что электрическая проводимость кристаллов НЛ анизотропна [29], поэтому температурная зависимость удельной электрической проводимости NSLN образцов исследовалась как при приложении внешнего постоянного электрического поля вдоль полярного, так и вдоль неполярных направлений. Экспериментальные результаты приведены на рис. 3 и 4. Отметим, что в рамках погрешности измерений результаты, полученные для образцов № 2 и 3 совпадают.

На этих же рисунках дополнительно показаны еще две зависимости  $\sigma(T)$  вдоль полярной оси  $z - \sigma_z(T)$ : полученная нами ранее для номинально беспримесного CLN образца [29] и известные данные для NSLN, выращенного из расплава с флюсом  $K_2O$  [20]. Примечательно, что результаты, полученные в [20] достаточно близки к зависимости  $\sigma_z(T)$  образца № 2.

Полученные результаты показывают, что в исследованных образцах проводимость имеет смешанный ионно-электронный характер, причем в исследованном температурном диапазоне наблюдается только один тип подвижных ионов —  $H^+$ . Выражение для удельной электрической проводимости при наличии ионного и электронного вкладов будет иметь следующий вид:

$$\sigma = \sigma_H + \sigma_e = \left[ \mu_H N_H \exp\left(-\frac{E_H}{k_0 T}\right) + \mu_e N_{eff} \exp\left(-\frac{E_e}{k_0 T}\right) \right] \cdot |e|, \quad (2)$$

где  $|e|$  — модуль заряда электрона,  $\mu_H$  и  $\mu_e$  — подвижность протонов и электронов соответственно,  $N_H$  — объемная концентрация ионов  $H^+$ ,  $N_{eff}$  — эффективная объемная концентрация электронных ловушек. При этом  $N_{eff} = (c_{D-}^{-1} + c_{D+}^{-1})^{-1}$ , где  $c_{D-}$  и  $c_{D+}$  — соответственно объемная концентрация заполненных и пустых электронных ловушек, а  $\mu_H = e D_H^0 / k_0 T$ , где  $E_H^0$  — коэффициент диффузии протонов.

Аппроксимация экспериментальных результатов выражением (2) дает одинаковое значение  $E_H = (1.05 \pm 0.01) eV$  для полярного и неполярного направлений образцов № 1, 2 и 3. Отчетливое наличие электронного вклада в проводимость также демонстрируют зависимости  $\sigma_y(T)$  и  $\sigma_z(T)$  для образца № 1, где  $E_e = (0.28 \pm 0.05) eV$ . Однако „следы“ этого вклада видны и в результатах, полученных для образца № 2. Отметим сильную анизотропию электрической проводимости NSLN образцов, причем при любой фиксированной температуре  $\sigma_z > \sigma_y \cong \sigma_x$ , в то время как для CLN  $\sigma_y \cong \sigma_x > \sigma_z$  [29].

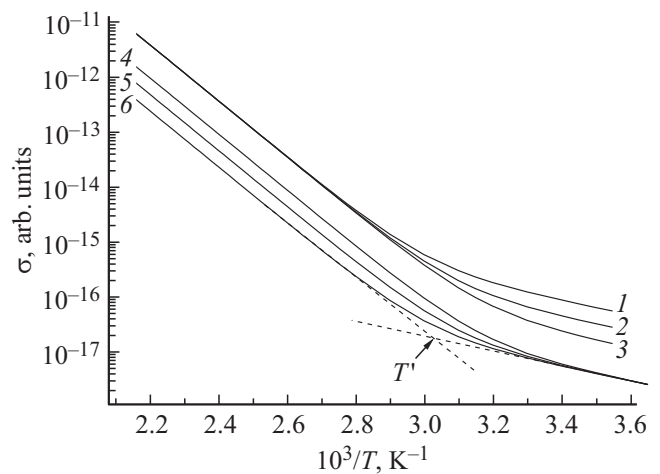
**Таблица 3.** Известные данные о удельной электрической проводимости и энергии активации кристаллов  $LiNbO_3$  для полярного направления  $z$  при  $T = 300 K$

Образец	$\sigma, (Ohm\ cm)^{-1}$	$E_a, eV$	Метод	Ref.
CLN	$\cong 1 \cdot 10^{-15}$	$0.39 \pm 0.02$	dc	[21]
CLN	$\cong 3 \cdot 10^{-16}$	$\approx 0.25$	dc	[30]
CLN	$2 \cdot 10^{-16}$	$0.36 \pm 0.02$	dc	[25]
CLN	$7.4 \cdot 10^{-17}$	$0.33 \pm 0.04$	dc	[29]
LN:Fe (0.07 wt.%)	$5.5 \cdot 10^{-16}$	$0.33 \pm 0.03$	dc	[31]
LN:Fe (0.138 wt.%)	$7.5 \cdot 10^{-15}$	0.28	rph	[32]
LN:Fe (0.5 wt.%)	$5 \cdot 10^{-12}$	0.35	dc	[33]

#### 4. Анализ и обсуждение результатов

Из-за ряда отмеченных выше трудностей экспериментального характера измерение удельной электрической проводимости кристаллов НЛ и ТЛ при комнатной температуре проводится достаточно редко. Известные экспериментальные результаты, описывающие электрическую проводимость НЛ при температуре  $T = 300 K$  представлены в табл. 3. В кристаллах НЛ с примесью Fe основным является электронный прыжковый механизм проводимости по парам  $(Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+})$ , а в номинально беспримесных — скорее всего поляронный, характеризующийся наличием в структуре короткоживущих поляронов малого радиуса (ПМП)  $Nb_{Li}^{4+}$  [34]. При сравнении полученных нами результатов и данных, представленных в табл. 3 видно, что проводимость NSLN образцов при  $T = 300 K$  существенно меньше, чем у исследовавшихся ранее.

Для дальнейшего анализа введем в рассмотрение температуру  $T'$ , при которой ионный и электронный вклады в проводимость одинаковы:  $\sigma_H = \sigma_e$ . Очевидно,



**Рис. 5.** Результаты моделирования зависимости  $\sigma(T)$ , полученные при: (1)  $A = 0.8, B = 16 \cdot 10^{-13}$ ; (2)  $A = 0.8, B = 8 \cdot 10^{-13}$ ; (3)  $A = 0.8, B = 4 \cdot 10^{-13}$ ; (4)  $A = 0.2, B = 1 \cdot 10^{-13}$ ; (5)  $A = 0.1, B = 1 \cdot 10^{-13}$ ; (6)  $A = 0.05, B = 1 \cdot 10^{-13}$ .  $A$  и  $B$  — в ед.  $(V \cdot cm \cdot s)^{-1}$ .

**Таблица 4.** Оценка анизотропии подвижности и относительной концентрации носителей в исследованных образцах

Образец	$\sigma _{400\text{ К}}, (\Omega\text{ см})^{-1}$	$\frac{(\mu_H)_z}{(\mu_H)_{x,y}}$	$A'$	$1000/T', \text{ К}^{-1}$	$F$	$B'$		$\frac{(\mu_e)_z}{(\mu_e)_{x,y}}$	$\langle A' \rangle$	$\langle B' \rangle$
						Расчет по $F$	Оптим.*			
CLN z-axis	$7.04 \cdot 10^{-14}$	0.73	0.73	$2.98 \pm 0.01$	1	0.73		$\cong 0.73$	0.91	0.91
CLN y-axis	$9.69 \cdot 10^{-14}$		1	$2.98 \pm 0.01$	1	1				
№ 1, z-axis	$1.74 \cdot 10^{-13}$	3.9	1.79	$\cong 3.26$	$\sim 13$	$\sim 0.135$	0.117	$\sim 2.12$	9.90	$\sim 0.07$
№ 1, y-axis	$4.47 \cdot 10^{-14}$		0.46	$\cong 3.22$	$\sim 9.5$	$\sim 0.05$	0.055			
№ 2, z-axis	$5.62 \cdot 10^{-13}$	3.2	5.79	$\sim 3.4$	$\sim 50$	$\sim 0.11$	0.072	$\sim 2.18$	3.14	$\sim 0.042$
№ 2, y-axis	$1.77 \cdot 10^{-13}$		1.82	$\sim 3.4$	$\sim 50$	$\sim 0.03$	0.033			

\* из оптимального аппроксимирования.

что при этом справедливо следующее соотношение:

$$F = \frac{A}{B} = \frac{\mu_H \cdot N_H}{\mu_e \cdot N_{eff}} = \exp\left(\frac{E_H - E_e}{k_0 T'}\right). \quad (3)$$

Это выражение позволяет оценивать соотношение ионного и электронного вклада в проводимость  $F$  в разных образцах при известных значениях  $E_H$  и  $E_e$ .

На рис. 5 приводятся результаты моделирования температурной зависимости  $\sigma(T)$  при фиксированных значениях энергий активации ( $E_H = 1.05\text{ eV}$ ,  $E_e = 0.28\text{ eV}$ ), но при разных значениях  $A$ ,  $B$  и  $F$ . Для одной из зависимостей указана характерная точка  $T'$ . Так как у всех исследованных образцов значение  $E_H$  одинаково, из сопоставления результатов измерения электрической проводимости в области доминирования ионной проводимости можно сделать достаточно точную оценку соотношения значений  $A$  в исследуемых образцах по сравнению с CLN образцом.

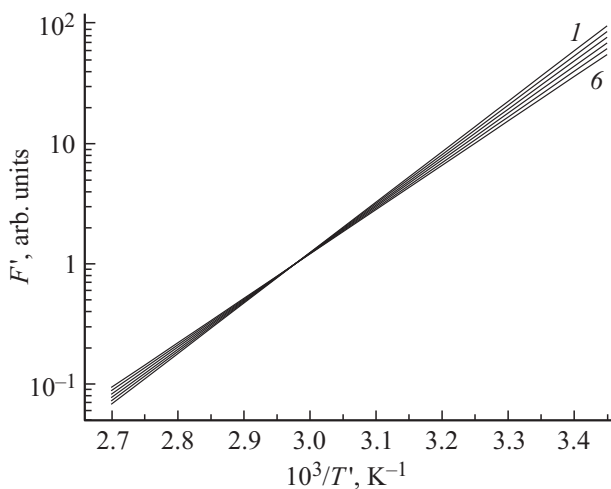
Анализ зависимостей  $\sigma_x(T)$  и  $\sigma_z(T)$  для CLN образца [29] показывает, что значение  $1000/T'$  для них в

пределах погрешности одинаково и составляет величину  $\sim 2.98\text{ К}^{-1}$  ( $T'_0 \cong 336\text{ К}$ ). Введем нормированное соотношение:  $F'(T') = \frac{F(T')}{F(T'_0)}$ . Расчетные зависимости  $F'(T')$ , полученные при разных значениях энергии активации  $E_e$  приводятся на рис. 6.

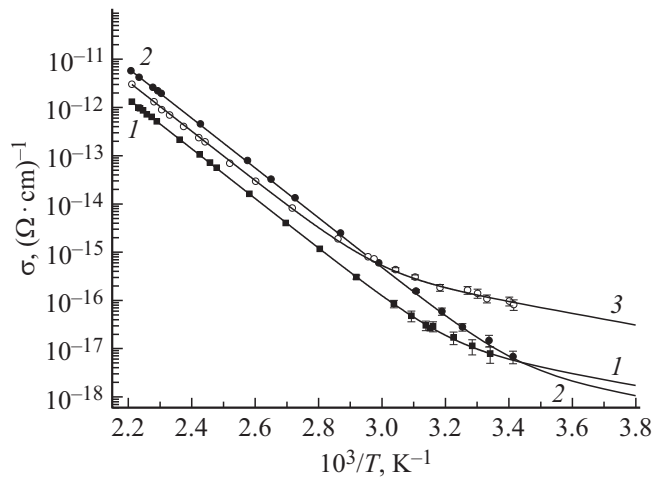
Для удобства введем также нормированные значения  $A' = A/A_0$  и  $B' = B/B_0$ , где  $A_0$  и  $B_0$  — значения коэффициентов, отвечающие зависимости  $\sigma_x(T)$  для образца CLN. Таким образом, зная температуру  $T'$  можно оценить значение  $B'$ . Эти результаты приводятся в табл. 4. Полагая, что энергии активации проводимости данных образцов одинаковы и пользуясь установленными значениями  $A'$  и  $B'$  при помощи выражения (2) можно промоделировать полученные экспериментальные данные и, минимизируя взвешенное среднеквадратичное отклонение, определить оптимальные значения  $B'$ . Исходные и оптимизированные значения  $B'$  также приведены в табл. 4. Результаты аппроксимации приводятся на рис. 7 и 8. Наглядно видно, что для неполярного направления наблюдается достаточно хорошее совпадение смоделированных зависимостей и экспериментальных данных для всех трех образцов.

Рассмотрим усредненное значение нормированного коэффициента  $B'$  для каждого образца:  $\langle B' \rangle = (B'_x + B'_y + B'_z)/3$ . Соответствующие данные также приведены в табл. 4. При сравнении результатов расчета  $\langle B' \rangle$  с данными табл. 2 видно, что проводимость NSLN в низкотемпературной области уменьшается быстрее, чем объемная концентрация антиструктурных ионов  $\text{Li}_{\text{Nb}}$ . Это связано с тем, что одновременно с уменьшением  $N$  увеличивается среднее расстояние между ближайшими  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ , что приводит к дополнительному уменьшению  $N_{eff}$  [35]. Таким образом, полученные выше экспериментальные данные в области температур, близких к комнатной, целиком согласуются с предположением о поляронном характере проводимости номинально беспримесных кристаллов НЛ [34].

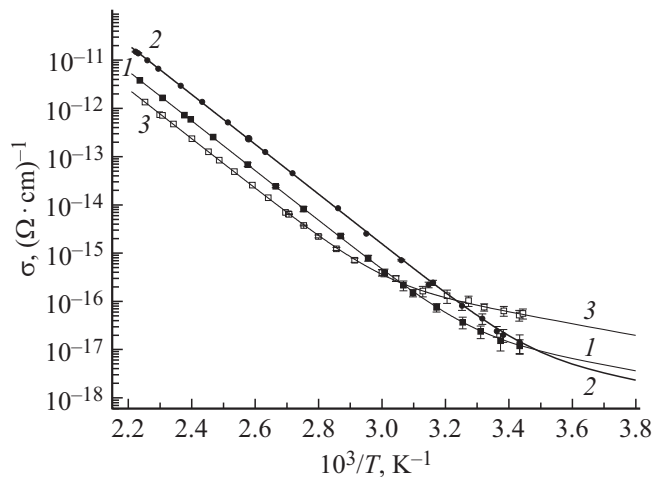
Наглядно видно, что рассчитанное аналогичным образом значение  $\langle A' \rangle$  у образца № 2 существенно больше,



**Рис. 6.** Зависимость нормированного параметра  $F'$  от характерной температуры  $T'$  для некоторых значений  $E_e$ : от 0.22 eV (1) до 0.32 eV (6) с шагом 0.02 eV.



**Рис. 7.** Температурная зависимость удельной электрической проводимости вдоль неполярного направления  $\sigma_y(T)$  для: (1) образца № 1; (2) образца № 2; (3) кристалла конгруэнтного состава. Сплошные линии — результаты моделирования с оптимальными значениями  $A'$  и  $B'$ , представленных в табл. 4.



**Рис. 8.** Температурная зависимость удельной электрической проводимости вдоль полярного направления  $\sigma_z(T)$  для: (1) образца № 1; (2) образца № 2; (3) — кристалла конгруэнтного состава. Сплошные линии — результаты моделирования с оптимальными значениями коэффициентов  $A'$  и  $B'$ , представленных в табл. 4.

чем у образца CLN. Это свидетельствует либо о увеличении объемной концентрации ионов  $H^+$ , либо об увеличении их подвижности. Известно, что интенсивность обратной диффузии лития из кристаллов НЛ при высокой температуре увеличивается по мере приближения состава кристалла к стехиометрическому [36]. Поэтому увеличение концентрации водорода в NSLN кристаллах может являться следствием частичной зарядовой компенсации за счет диффузии в кристалл ионов  $H^+$  из атмосферы в процессе послеростового охлаждения кристаллической були.

## 5. Заключение

Из вышеизложенного следует, что при приближении состава кристаллов НЛ, выращенных из расплава с флюсом  $K_2O$ , к стехиометрическому резко уменьшается электронный (поляронный или примесный прыжковый) вклад в электрическую проводимость по сравнению с номинально беспримесными образцами CLN. Показано, что NSLN образцы имеют сильную анизотропию электрической проводимости, что свидетельствует о изменении характера подвижности носителей по сравнению с кристаллами НЛ конгруэнтного состава.

Установлено, что при приближении состава НЛ к стехиометрическому наблюдается значительное увеличение протонного вклада в электрическую проводимость. Реальная причина этого может заключаться либо в существенном увеличении объемной концентрации  $OH^-$  групп в NSLN кристаллах, либо в прогрессирующем увеличении подвижности ионов  $H^+$ . Рассмотрению этого вопроса будет посвящена отдельная статья.

Не исключено, что наблюдаемые эффекты свойственны только кристаллам, выращенным из расплава с флюсом  $K_2O$ , поэтому актуальным является проведение аналогичных сравнительных исследований для образцов NSLN, полученных другими способами.

## Благодарности

Авторы выражают признательность С.М. Кострицкому (ООО „Оптолинк“, Зеленоград, Россия) за предоставление для исследования коммерчески доступных образцов CLN оптического качества.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] T.R. Volk, M. Wohlecke. Lithium Niobate. Defects, photorefraction and ferroelectric switching. Springer-Verlag, Berlin. (2008). 250 p.
- [2] V.Ya. Shur, A.R. Akhmatkhanov, I.S. Baturin. Appl. Phys. Rev. **2**, 040604 (2015).
- [3] K. Kitamura, Y. Furukawa, N. Iyi. Ferroelectrics **202**, 21 (1997).
- [4] Y.S. Luh, M.M. Fejer, R.L. Byer, R.S. Feigelson. J. Cryst. Growth **85**, 264 (1987).
- [5] Р.Н. Баласаян, Э.С. Вартамян, В.Т. Габриелян, Л.М. Казарян. Способ выращивания кристаллов ниобата лития. Авт. св-во № 845506 СССР. Заявл. 29.03.1979. Оpubл. 27.02.2000.
- [6] K. Lengyel, A. Peter, L. Kovacs, G. Corradi, L. Palfalvi, J. Hebling, M. Unferdorben, G. Dravec, I. Haidara, Zs. Shaller, K. Polgar. Appl. Phys. Rev. **2**, 040601 (2015).
- [7] T. Bartolomaus, K. Buse, C. Deuper, E. Kratzig. Phys. Status Solidi A **142**, K55 (1994).

- [8] B.C. Grabmaier, W. Wersing, W. Koestler. *J. Cryst. Growth*. **110**, 339 (1991).
- [9] Yu.V. Shaldin, S. Matyjasik, M.Kh. Rabadanov, V.T. Gabrielyan, O.S. Grunskii. *Dokl. Phys.* **52**, 579 (2007).
- [10] J. Parravicini, J. Safioui, V. Degiorgio, P. Minzioni, M. Chauvet. *J. Appl. Phys.* **109**, 033106 (2011).
- [11] K. Singh. *Ferroelectrics* **306**, 79 (2004).
- [12] S. Kar, K.S. Bartwal. *Cryst. Res. Technol.* **43**, 679 (2008).
- [13] A. Weidenfelder, J. Shi, P. Fielitz, G. Borchardt, K.D. Becker, H. Fritze. *Solid State Ionics* **225**, 26 (2012).
- [14] A. El-Bachiri, F. Bennani, M. Bousselamti. *Spectroscopy Lett.* **47**, 374 (2014).
- [15] R. Bhatt, S. Ganesamoorthy, I. Bhaumik, A.K. Karnal, P.K. Gupta. *J. Phys. Chem. Solids* **73**, 257 (2012).
- [16] G. Mandula, K. Lengyel, L. Kovacs, M. Ellaban, R.A. Rupp, M. Fally. *SPIE Proc.* **4412**, 226 (2001).
- [17] K. Lengyel, L. Kovacs, G. Mandula, R. Rupp. *Ferroelectrics* **257**, 255 (2001).
- [18] G. Ohlendorf, D. Richter, J. Sauerwald, H. Fritze. *Diffusion Fundamentals* **8**, 6 (2008).
- [19] C.H. Swanson, M. Schulz, H. Fritze, J. Shi, K.-D. Becker, P. Fielitz, G. Borchardt. *Diffusion Fundamentals* **12**, 48 (2010).
- [20] A.A. Esin, A.R. Akhmatkhanov, V.Ya. Shur. *Ferroelectrics* **496**, 102 (2016).
- [21] И.Ш. Ахмадуллин, В.А. Голенищев-Кутузов, С.А. Мигачев, С.П. Миронов. *ФТТ* **40**, 1307 (1998).
- [22] М.Н. Палатников, Н.В. Сидоров, О.В. Макарова, И.В. Бирюкова. *Фундаментальные аспекты технологии сильно легированных кристаллов ниобата лития*. Изд-во КНЦ РАН, Апатиты. (2017). 241 с.
- [23] M.D. Serrano, V. Bermudez, L. Arizmendi, E. Dieguez. *J. Cryst. Growth* **210**, 670 (2000).
- [24] K. Polgar, A. Peter, I. Foldvari. *Opt. Mater.* **19**, 7 (2002).
- [25] А.С. Пригуленко, А.В. Яценко, С.В. Евдокимов. *Кристаллография* **60**, 293 (2015).
- [26] R.L. Byer, C.V. Roundy. *Ferroelectrics* **3**, 333 (1972).
- [27] A. Glass, M. Lines. *Phys. Rev.* **B 13**, 180 (1976).
- [28] С.В. Евдокимов, Р.И. Шостак, А.В. Яценко. *ФТТ* **49**, 1866 (2007).
- [29] А.В. Яценко, М.Н. Палатников, Н.В. Сидоров, А.С. Пригуленко, С.В. Евдокимов. *ФТТ* **57**, 932 (2015).
- [30] W. Bollmann, M. Gernand. *Phys. Status Solidi* **A9**, 301 (1972).
- [31] С.В. Евдокимов, А.В. Яценко. *ФТТ* **48**, 317 (2006).
- [32] Y. Yang, I. Nee, K. Buse, D. Psaltis. *Appl. Phys. Lett.* **78**, 4076 (2001).
- [33] K. Brands, M. Falk, D. Haertle, T. Woike, K. Buse. *Appl. Phys.* **B91**, 279 (2008).
- [34] O.F. Shirmer, M. Imlau, C. Merschjann, B. Schoke. *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 123201 (2009).
- [35] I. Nee, M. Muller, K. Buse, E. Kratzig. *J. Appl. Phys.* **77**, 4282 (2000).
- [36] Van E. Wood, N.F. Hartman, A.E. Austin, C.M. Verber. *J. Appl. Phys.* **52**, 1118 (1981).

Редактор Т.Н. Василевская