

06

Спонтанная униполярность и аномалии диэлектрических, пьезоэлектрических свойств и проводимости исходно полидоменных сильнолегированных кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$

© М.Н. Палатников, В.А. Сандлер, Н.В. Сидоров, О.В. Макарова, И.В. Бирюкова, И.Н. Ефремов, Д.В. Иваненко

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, Апатиты, Россия

E-mail: palat_mn@chemy.kolasc.net.ru

(Поступила в Редакцию 6 марта 2015 г.)

В исходно полидоменных кристаллах $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$, легированных в области „пороговых“ концентраций примеси $\sim 4.5\text{--}4.7 \text{ mol.}\%$, в результате высокотемпературных измерений и высокотемпературного отжига в условиях короткого замыкания обнаружено возникновение существенной спонтанной униполярности. Эффект существенного увеличения спонтанной униполярности сопровождается проявлением выраженной низкочастотной диэлектрической дисперсии и скачкообразными аномалиями на температурных зависимостях проводимости и диэлектрической проницаемости. При этом величина пьезомодуля d_{333} возрастает до значений, близких к максимальным значениям, приводимым в справочной литературе для монодоменизированных номинально чистых кристаллов LiNbO_3 .

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 15-03-03372).

1. Введение

На протяжении многих лет кристалл ниобата лития LiNbO_3 привлекает внимание специалистов в области интегральной и нелинейной оптики, акустоэлектроники, квантовой электроники, физики твердого тела. Интерес к исследованию кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ с уровнем легирования в области „пороговых концентраций“ ($\sim 4.5\text{--}5.0 \text{ mol.}\%$) обусловлен их высокой стойкостью к оптическому повреждению и возможностью использования в технологии оптических преобразователей на основе периодически поляризованных структур [1–3]. Однако до сих пор окончательно не решена задача получения свободных от ростовых дефектов сильнолегированных кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ с однородным распределением примеси в объеме були. Кроме того, в кристаллах ниобата лития известно существование так называемых „упрямых“ доменов, представляющих собой клиновидные несквозные домены с заряженными косыми стенками [4]. В сильнолегированных кристаллах, подобных кристаллам $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$, формируются полярные кластеры, образованные локализованными вдоль полярной оси примесными и собственными антиструктурными дефектами [1]. Подобные дефекты могут заметно сказываться на проводимости и диэлектрических свойствах кристалла $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$.

Целью настоящей работы является исследование спонтанной униполярности, диэлектрических, пьезоэлектрических свойств и проводимости исходно полидоменных сильнолегированных кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$.

2. Методика эксперимента

Гранулированная шихта с высокой насыпной плотностью ($\sim 3.4 \text{ g/cm}^3$) для выращивания кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ получена тщательным смешиванием Nb_2O_5 , ZnO , Li_2CO_3 с последующим высокотемпературным спеканием методом синтеза-грануляции [5]. Отношение $\text{Li}_2\text{O}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ в исходной смеси соответствовало составу конгруэнтного плавления (~ 0.945). Кристаллы $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ диаметром 40 мм с длиной цилиндрической части $\sim 35 \text{ mm}$ были выращены в направлении (001) методом Чохральского из Pt-тиглей диаметром 75 мм в воздушной атмосфере. Выращивание производилось на ростовых установках индукционного типа, оснащенных системой автоматического контроля диаметра кристалла. Скорость перемещения составляла 1.1 мм/ч, скорость вращения — 14 грм. Величина осевого градиента составляла $\sim 1 \text{ K/mm}$. С целью снятия термоупругих напряжений все выращенные кристаллы подвергались термической обработке при $T = 1473 \text{ K}$ в течение 24 h. Концентрация Zn в кристалле определена методом атомно-эмиссионной спектроскопии (спектрометр Shimadzu ICPS-9000).

Исследования дисперсии диэлектрических свойств и проводимости кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ выполнены в диапазоне частот 20 Hz–1 MHz с помощью измерителя импеданса Solartron 1260. Для измерений на фиксированных частотах использован измеритель иммитанса E7-20. Держатель образцов представлял собой симметричную коаксиальную линию с плоским и игольчатым Pt-контактами на изоляторах из лейкосапфира. Конструкция дер-

жателя обеспечивала пренебрежимо малые значения монтажных реактивных параметров и собственной параллельной проводимости. Система термостатирования в диапазоне 290–1000 К обеспечивала нестабильность температуры менее ± 0.1 К. Для измерения температуры образцов была использована дифференциальная термопара хромель/алюмель с индивидуальной градуировкой по реперным точкам стандарта МПТШ-90. Опорный спай термопары стабилизировался тающим льдом. ЭДС термопары измерялась универсальным вольтметром В7-78/1 с погрешностью $\pm 0.5 \mu\text{V}$.

Значения пьезоэлектрического модуля d_{333} были получены с помощью прямых измерений поляризационного заряда, индуцированного статической механической нагрузкой образца заданной геометрии. Для измерения заряда использован электрометрический измеритель Keithley (модель 6514).

Образцы для исследований представляли собой плоскопараллельные пластины размером $\sim 6 \times 8 \times 1$ мм z - и x -ориентации. На подготовленные поверхности образцов были нанесены Pt-электроды (метод магнетронного распыления Pt-мишени на постоянном токе в среде Ar ($p_{\text{Ar}} \approx 1 \cdot 10^{-5}$ Па) с предварительной ионной очисткой).

3. Результаты и обсуждение

Как известно [6–8], номинально чистые кристаллы LiNbO_3 при температуре меньше ~ 1350 К не испытывают фазовых переходов и не проявляют существенных аномальных особенностей в температурном поведении физических свойств. Вместе с тем нами, вероятно впервые, обнаружены аномальные температурные зависимости диэлектрических свойств и проводимости в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, легированных в области „пороговых“ концентраций примеси ($\sim 4.5\text{--}4.7$ mol.%).

На рис. 1 приведен характерный вид температурных зависимостей удельной проводимости $\sigma(T)$ в координатах Аррениуса и действительной части диэлектрической проницаемости $\epsilon'(T)$, измеренных на фиксированных частотах (нагрев) для исходно полидоменных образцов кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$.

Во всех исследованных образцах при температуре $T^* \approx 800 \pm 10$ К наблюдается значительное скачкообразное увеличение проводимости и диэлектрической проницаемости. В широком диапазоне температур как ниже, так и выше T^* зависимость $\sigma(T)$ следует закону Аррениуса с одним и тем же значением энthalпии активации проводимости $H_a \approx 1.25$ eV, характерным для ионной проводимости по Li^+ в структуре LiNbO_3 [9]. При $T > T^*$ наблюдается выраженная низкочастотная диэлектрическая дисперсия, причем характерный вид зависимостей $\epsilon'(T)$ указывает на преобладающий вклад высокой ионной проводимости в измеренные значения ϵ' .

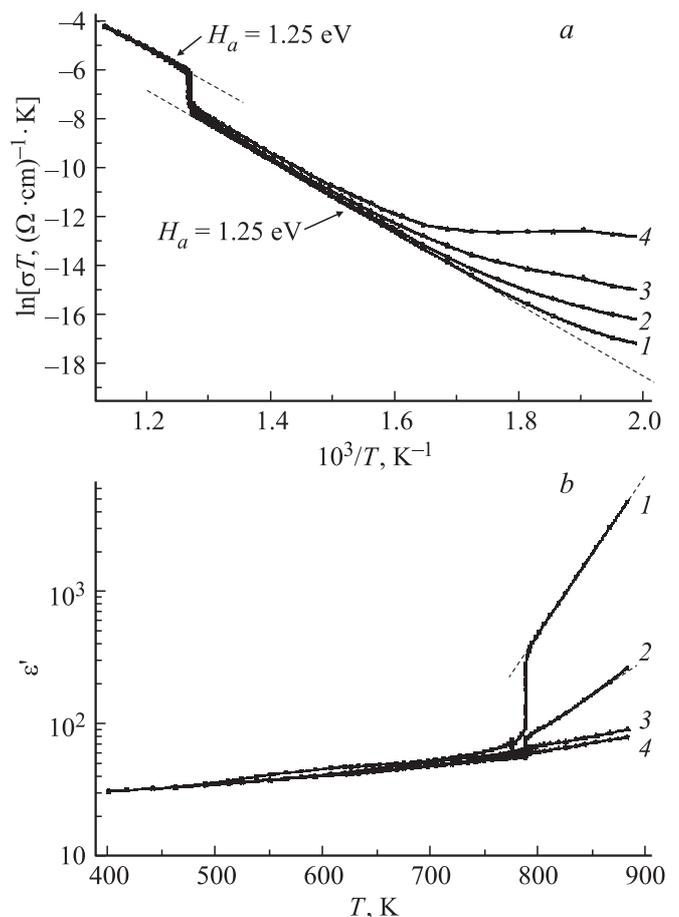


Рис. 1. Температурные зависимости удельной проводимости (а) и диэлектрической проницаемости (б) на фиксированных частотах исходно полидоменных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, z -ориентация. 1 — 100 Гц, 2 — 1 кГц, 3 — 10 кГц, 4 — 100 кГц.

Исследована дисперсия комплексного импеданса кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$. Как известно [10–13], анализ диаграмм импеданса или адмиттанса позволяет корректно выделить вклад объемной проводимости в результаты измерений, а также получить температурные зависимости статической удельной проводимости $\sigma_{\text{SV}}(T)$ и времени релаксации объемной проводимости образцов $\tau_V(T)$. Характерный вид диаграмм импеданса исходно полидоменных образцов кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ z -ориентации приведен на рис. 2.

Судя по характерному виду, в использованном диапазоне частот диаграммы импеданса кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ как ниже, так и выше T^* качественно подобны, причем эффекты поляризации электродов [14] практически не проявляются.

В результате анализа [11,12] диаграмм импеданса исходно полидоменного кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, полученных при различных температурах, определены зависимости $\sigma_{\text{SV}}(T)$ и $\tau_V(T)$, приведенные на рис. 3. Обработка диаграмм импеданса, в частности, позволяет уточнить

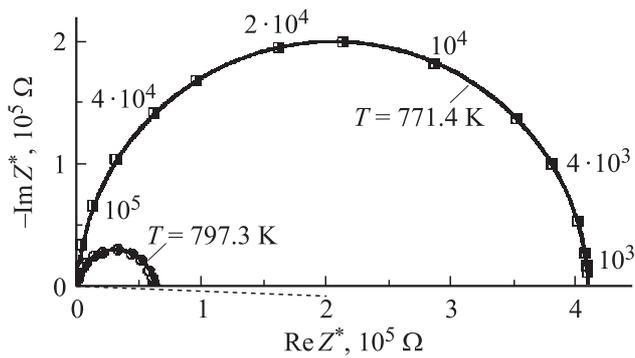


Рис. 2. Диаграммы импеданса исходно полидоменного кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ при $T < T^*$ и $T > T^*$, z -ориентация. Частоты измерительного поля указаны на рисунке (в Гц).

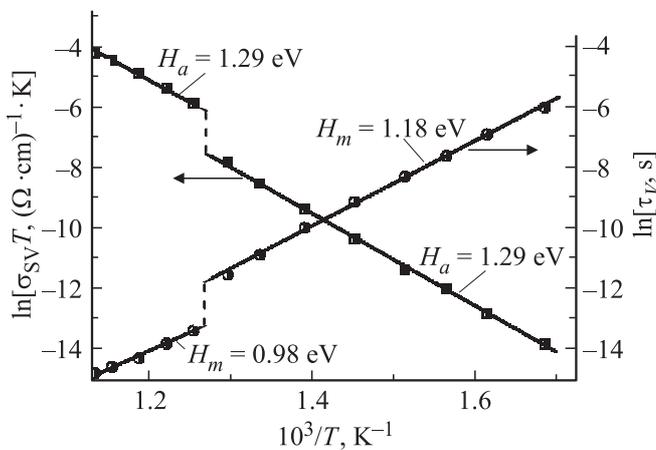


Рис. 3. Температурные зависимости объемной статической проводимости и времени релаксации исходно полидоменного кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, z -ориентация.

энтальпию активации проводимости H_a и рассчитать значения транспортной энтальпии H_m [14].

Результаты, приведенные на рис. 3, определенно указывают на то, что аномальное температурное поведение проводимости кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ на фиксированных частотах (рис. 1, *a*) не связано с релаксационными эффектами и, по-видимому, определяется образованием дополнительных носителей заряда (ионов Li^+) и скачкообразным увеличением их подвижности при температуре T^* , что следует из зависимости $\tau_V(T)$. Поскольку при температурах T, T^* и $T > T^*$ энтальпия активации проводимости не меняется, можно предположить, что и в той, и в другой температурной области проводимость обусловлена ионами Li^+ . В то же время при температуре T^* происходит изменение транспортной энтальпии H_m , что свидетельствует об изменении кинетических характеристик процессов транспорта заряда.

Исследования, выполненные на фиксированных частотах для исходно полидоменного кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ неполярного x -среза, не обнаруживают аномального поведения температурных зависимостей проводимости и

диэлектрической проницаемости, как показано на рис. 4. Таким образом, в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ аномальное поведение проводимости и диэлектрической проницаемости наблюдается только в полярном направлении; следовательно, можно предположить его связь с возможными изменениями 180° доменной структуры кристаллов. Эти изменения могут сопровождаться распадом полярных заряженных кластеров, стабилизирующих доменные стенки и состоящих из примесного катиона в окружении собственных дефектов кристалла, образованных катионами лития, ниобия и вакансиями, положение которых может быть отлично от такового в идеальной структуре ниобата лития [1].

По-видимому, при высокой температуре и соответственно при высокой проводимости, когда происходит экранирование деполяризирующего поля, доменная структура исходно полидоменного кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ оказывается неустойчивой. При этом может происходить укрупнение доменов (вплоть до размеров образца), сопровождающееся исчезновением доменных границ. Освобождающийся при этом заряд, связанный со ста-

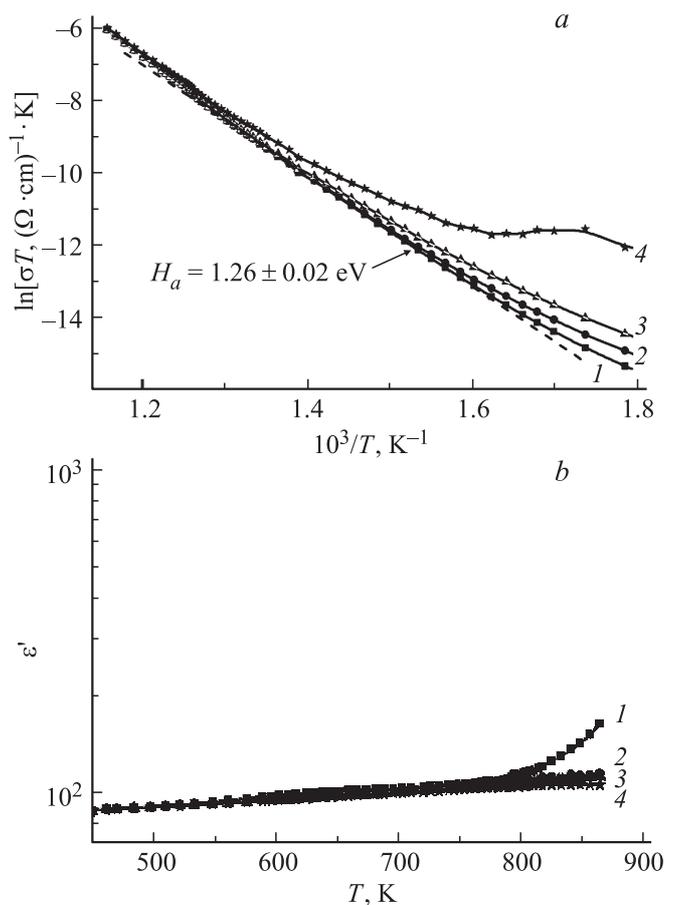


Рис. 4. Температурные зависимости удельной проводимости (*a*) и диэлектрической проницаемости (*b*) на фиксированных частотах исходно полидоменного кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, x -ориентация. 1 — 100 Гц, 2 — 1 кГц, 3 — 10 кГц, 4 — 100 кГц.

билизирующими доменные стенки собственными и примесными дефектами (кластерами), приводит к скачкообразному увеличению проводимости. В этом случае к увеличению размеров доменов и исчезновению доменных стенок должен приводить и длительный отжиг кристалла в условиях короткого замыкания в полярном направлении.

С целью проверки этой гипотезы нами выполнены измерения статического пьезоэлектрического эффекта исходно полидоменного кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ z -ориентации при комнатной температуре. Основная идея этих экспериментов состоит в том, что в статических условиях измеренное значение пьезоэлектрического модуля (в геометрии d_{333}) линейно зависит от степени униполярности образца. Определим степень униполярности кристаллического образца LiNbO_3 ξ как

$$\xi = \frac{V^+ - V^-}{V^+ + V^-} = \frac{V^+ - V^-}{V_0}, \quad (1)$$

где V^+ , V^- — суммарные объемы всех условно положительных и отрицательных доменов, их сумма — объем всего образца V_0 . Идеально монодоменный кристаллический образец (в котором $\xi = 1$) имеет максимально возможное значение пьезомодуля $d_{333\text{max}}$. Если же кристалл идеально полидоменный ($\xi = 0$), то $d_{333\text{min}} = 0$. Таким образом, в нашем случае пьезомодуль d_{333} пропорционален ξ , и тогда

$$\xi = d_{333}/d_{333\text{max}}, \quad (2)$$

где d_{333} — измеренное значение пьезомодуля для некоторого промежуточного (частично униполярного) состояния образца. Если выполнены измерения по определению прямого пьезоэлектрического эффекта, то их результат при малой проводимости LiNbO_3 при комнатной температуре можно считать надежным и достаточно чувствительным „индикатором“ изменений доменной структуры образца.

Дальнейшие исследования были выполнены в следующей последовательности: измерение статического пьезоэлектрического модуля d_{333} исходно полидоменного кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ z -ориентации, затем отжиг кристалла в условиях короткого замыкания (температура и время отжига: 1120 К, 48 h), далее измерение диэлектрических свойств и проводимости на фиксированных частотах в интервале от комнатной температуры до ~ 860 К (рис. 5) и после этого повторные измерения пьезоэлектрического эффекта при комнатной температуре.

На рис. 5 приведены температурные зависимости удельной проводимости исходно полидоменного кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ z -ориентации после отжига в условиях короткого замыкания в указанном режиме. В результате отжига качественный вид зависимостей $\sigma(T)$ не изменился, однако скачок проводимости значительно уменьшился (примерно в 3 раза).

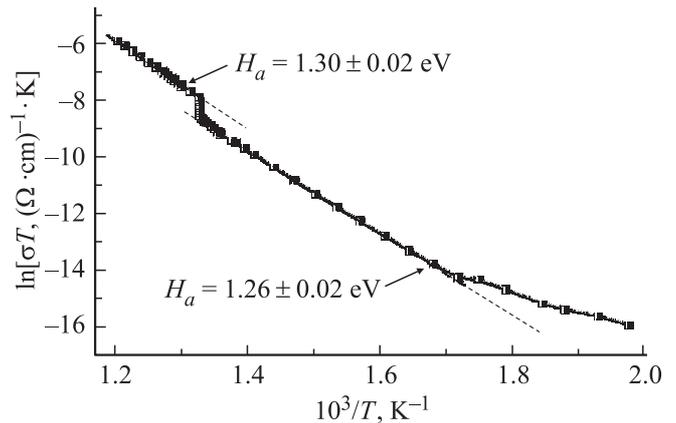


Рис. 5. Температурная зависимость удельной проводимости на частоте 100 Hz исходно полидоменного кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ z -ориентации после отжига в условиях короткого замыкания при $T = 1120$ К в течение 48 h.

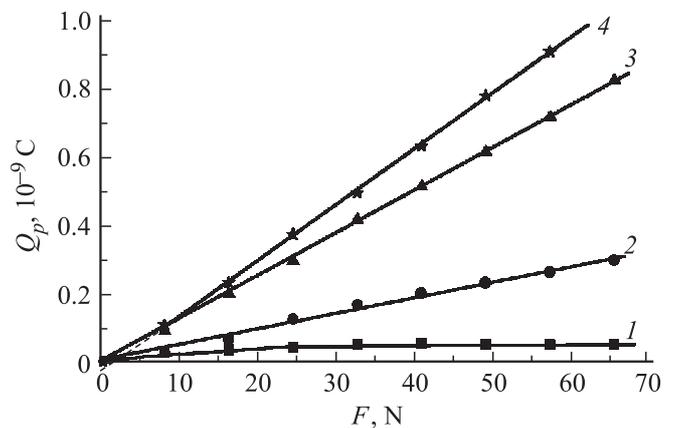


Рис. 6. Зависимости поляризационного заряда от силы, действующей нормально поверхности $\langle 001 \rangle$ исходно полидоменного кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ z -ориентации. 1 — исходный кристалл ($d_{333} \approx 0$); 2 — кристалл после температурных измерений в интервале 400–900 К ($d_{333} \approx 4.6 \cdot 10^{-12}$ C/N); 3 — кристалл после монодоменнизации ($d_{333} \approx 12.1 \cdot 10^{-12}$ C/N); 4 — исходно полидоменный кристалл после отжига в условиях короткого замыкания при $T = 1120$ К в течение 48 h и температурных измерений в интервале 400–900 К ($d_{333} \approx 16.2 \cdot 10^{-12}$ C/N).

По определению прямого пьезоэлектрического эффекта компонента поляризации P_3 имеет вид

$$P_3 = d_{333}r_{33}. \quad (3)$$

Если компонента механического напряжения r_{33} создана силой F , действующей в направлении z и равномерно распределенной по площади образца S , нормальной направлению z , то умножение (3) на площадь приводит к выражению

$$Q_p = d \cdot F, \quad (4)$$

где d — в данном случае пьезоэлектрический модуль d_{333} , Q_p — измеренное значение поляризационного

заряда, а сила F создается весом калиброванных грузов (индексы тензоров опущены). Результаты исследования пьезоэлектрического эффекта исходно полидоменного и монодоменизированного кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ z-ориентации при комнатной температуре приведены на рис. 6.

Как показано на рис. 6 (кривая 1), в исходном состоянии образца $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ под действием механического напряжения наблюдается весьма незначительный поляризационный заряд, обусловленный слабой естественной униполярностью полидоменного кристалла. Однако после проведения первого цикла измерений пьезоэлектрический модуль увеличивается до значений $d_{333} \approx 4.6 \cdot 10^{-12} \text{ C/N}$, (рис. 6, кривая 2) что указывает на существенное увеличение униполярности образца $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$. При этом следует отметить, что условия проведения измерений по сути близки к условиям отжига при коротком замыкании. Последующий отжиг этого же образца $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, проведенный в условиях короткого замыкания с повторным циклом измерений, приводит к результату, предполагаемому в рамках используемой выше модели и в то же время весьма необычному для кристаллов LiNbO_3 : в исходно полидоменном образце, не подвергавшемся принудительной монодоменизации, воспроизводимо наблюдается прямой пьезоэлектрический эффект в виде линейной зависимости $Q_p(F)$, который характеризуется значением $d_{333} = 16.2 \cdot 10^{-12} \text{ C/N}$, (рис. 6, кривая 4). Этот результат превышает значение $d_{333} \approx 12.1 \cdot 10^{-12} \text{ C/N}$, полученное нами для кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, предварительно монодоменизированного электрическим полем при температуре, близкой к T_C , по методике, описанной в работе [15] (рис. 6, кривая 3). При этом величина $d_{333} = 16.2 \cdot 10^{-12} \text{ C/N}$ близка к максимальным значениям, приводимым в справочной литературе для принудительно монодоменизированных номинально чистых кристаллов LiNbO_3 [16]. Следует отметить, что эффект существенного увеличения спонтанной униполярности с достижением значений d_{333} , близких к максимальным для монодоменизированных номинально чистых кристаллов LiNbO_3 , наблюдался авторами ранее для исходно полидоменных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ [17]. Эффект скачкообразного увеличения пьезомодуля d_{333} имел место в области температур $\sim 340\text{--}380 \text{ K}$ и, так же как и для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, сопровождался проявлением выраженной низкочастотной диэлектрической дисперсии и аномалиями на температурных зависимостях проводимости и диэлектрической проницаемости [17].

4. Заключение

Таким образом, в исходно полидоменных кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, легированных в области „пороговых“

концентраций примеси ($\sim 4.5\text{--}4.7 \text{ mol.}\% \text{ ZnO}$), в результате высокотемпературных измерений и высокотемпературного отжига в условиях короткого замыкания (температура и время отжига: 1120 K , 48 h) обнаружено возникновение существенной спонтанной униполярности. При этом величина $d_{333} = 16.2 \cdot 10^{-12} \text{ C/N}$ исходно полидоменного кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ близка к максимальным значениям, приводимым в справочной литературе для принудительно монодоменизированных номинально чистых кристаллов LiNbO_3 . По-видимому, этот эффект обусловлен неустойчивостью полидоменного состояния в легированном кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ при высокой температуре и проводимости, а также распадом заряженных кластеров структуры, стабилизирующих заряженные доменные границы. С точки зрения статического пьезоэлектрического эффекта подобное состояние кристалла можно считать близким к монодоменному и, следовательно, метастабильным. Эффект увеличения униполярности сопровождается скачкообразными аномалиями зависимостей $\sigma(T)$ и $\epsilon(T)$. Наличие аномалий на температурных зависимостях проводимости и диэлектрической проницаемости при вполне определенной температуре (в исследованных образцах $\sim 800 \pm 10 \text{ K}$) свидетельствует о том, что процесс эволюции доменной структуры запускается, скорее всего, термическим распадом заряженных кластеров, стабилизирующих заряженные доменные границы. Ранее эффект скачкообразного увеличения пьезомодуля d_{333} наблюдался авторами для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ в области температур $\sim 340\text{--}380 \text{ K}$ и, так же как и для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, сопровождался проявлением выраженной низкочастотной диэлектрической дисперсии и аномалиями на температурных зависимостях проводимости и диэлектрической проницаемости [17].

Список литературы

- [1] Н.В. Сидоров, Т.Р. Волк, Ю.Н. Маврин, В.Т. Калинин. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны. Наука, М. (2003). 255 с.
- [2] G. Rosenman, A. Skliar, A. Aric. *Ferroelectrics Rev.* **1**, 263 (1999).
- [3] Т.С. Черная, Т.Р. Волк, И.А. Верин, В.И. Симонов. Кристаллография **53**, 4, 612 (2008).
- [4] V. Ya. Shur, E.L. Romyantsev, E.V. Nikolaeva, E.L. Shishkin. *Phys. Lett.* **77**, 22, 3636 (2000).
- [5] М.Н. Палатников, Н.В. Сидоров, В.Т. Калинин. Сегнетоэлектрические твердые растворы на основе оксидных соединений ниобия и тантала: синтез, исследование структурного упорядочения и физических характеристик. Наука, СПб. (2001). 302 с.
- [6] Ю.С. Кузьминов. Электрооптический и нелинейнооптический кристалл ниобата лития. Наука, М. (1987). 264 с.
- [7] Ю.С. Кузьминов. Ниобат и танталат лития — материалы для нелинейной оптики. Наука, М. (1975). 223 с.
- [8] A. Rauber. In: *Current Topics in Material Sciences* / Ed. by E. Kaldis. North Holland, Amsterdam (1978). P. 481.

- [9] G.T. Niitsu, H. Nagata, A.C.M. Rodrigues. *J. Appl. Phys.* **95**, 3116 (2004).
- [10] J.E. Banerle. *J. Phys. Chem. Solids* **30**, 2657 (1969).
- [11] A.K. Jonscher. *Dielectric relaxation in solids*. CD Press, Ltd, London (1983). 380 p.
- [12] T.Y. Tsai, D.H. Whitmore. *Solid State Ionics* **7**, 129 (1982).
- [13] R. Stumpe, D. Wagner, D. Bauerle. *Phys. Status Solidi A* **75**, 143 (1983).
- [14] Дж. Хладик. *Физика электролитов*. Мир, М. (1978). 556 с.
- [15] М.Н. Палатников, И.В. Бирюкова, О.В. Макарова, В.В. Ефремов, О.Э. Кравченко, В.И. Скиба, Н.В. Сидоров, И.Н. Ефремов. *Неорг. материалы* **51**, 428 (2015).
- [16] *Акустические кристаллы. Справочник* / Под ред. М.П. Шаскольской. Наука, М. (1982). 632 с.
- [17] М.Н. Палатников, В.А. Сандлер, Н.В. Сидоров, А.В. Гурьянов, В.Т. Калинин. *ФТТ* **42**, 1456 (2000).