

## Физико-химические, диэлектрические, пьезоэлектрические свойства и проводимость кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$ (4.02–8.91 mol.%)

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

Институт химии и технологии редких элементов  
и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН,  
184200 Апатиты, Мурманская область, Россия  
e-mail: palat\_mn@chemy.kolasc.net.ru

(Поступило в Редакцию 19 февраля 2016 г.)

Исследованы физико-химические характеристики системы кристалл–расплав при выращивании кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$  в интервале концентраций примеси в расплаве  $[\text{ZnO}] \sim 4.02\text{--}8.91$  mol.%. Уточнена пороговая концентрации примеси ( $[\text{ZnO}] = 6.76$  mol.% в расплаве), соответствующая существенному изменению условий образования и структуры кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$ . Изучены диэлектрические, пьезоэлектрические свойства и проводимость полидоменных кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$ . Показано, что эффект возникновения существенного самопроизвольного повышения униполярности при высокотемпературном отжиге характерен только для кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$ , выращенных из расплавов в „предпороговой“ области концентраций ( $\sim 5.4 < [\text{ZnO}] \leq 6.76$  mol.% в расплаве). Эффект сопровождается значительным и воспроизводимым увеличением статического пьезоэлектрического модуля  $d_{333}$ . При этом величина скачка пьезомодуля  $\Delta d_{333}$  линейно возрастает с увеличением скачка удельной проводимости  $\Delta\sigma$  вблизи температуры  $T^* \approx 800$  К.

DOI: 10.21883/JTF.2017.01.44021.1765

### Введение

Поиск стойких к оптическому повреждению материалов отражен, в частности, в публикациях, посвященных исследованиям кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$  [1–9]. Причиной расхождения результатов, представленных в работах [1–9], часто является то, что при исследовании не учитывается изменение физико-химических характеристик системы кристалл–расплав и соответственно, изменение структуры кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$  при изменении концентрации легирующей примеси в расплаве.

Вообще, с одной стороны, легирование конгруэнтных кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  ( $R = \text{Li/Nb} = 0.946$ ) „нефоторефрактивными“ катионами ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ) существенно снижает фоторефрактивный эффект и величину коэрцитивного поля в кристалле [1–9], но, с другой — приводит к их высокой структурной неоднородности [8,10–13]. Влияние катионного легирования при изменении концентрации легирующего катиона на структуру и свойства монокристаллов ниобата лития часто носит скачкообразный характер [1,3,9], что определяется термином „концентрационный порог“. Наиболее сильное изменение дефектной структуры наблюдается при превышении в легированном кристалле „пороговых“ значений концентрации примеси, при которых существенно изменяются структура расплава и механизм вхождения легирующих катионов в кристалл [3,9–11]. При этом осуществляется такая перестройка структуры кристалла, при которой пространственная группа симметрии его элементарной ячейки не изменяется даже при концентрациях легирующих добавок, превышающих пороговые значения [3,9]. Таким образом, при изменении состава изменяется преимущественно вторичная струк-

тура кристалла  $\text{LiNbO}_3$ , связанная с формированием кластеров структуры, образованием точечных и микродефектов и выделением вторых фаз [14]. Исследование изменения вторичной структуры кристалла ниобата лития при изменении состава, представляет несомненный интерес, поскольку именно ее состояние в значительной степени определяет особенности физических характеристик легированных кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  [14].

В настоящей работе выполнены исследования концентрационных условий кристаллизации при выращивании в одном технологическом цикле 11 кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$  в диапазоне концентраций  $\text{ZnO}$  в расплаве  $\sim 4.02\text{--}8.91$  mol.% с шагом менее 1 mol.%, а вблизи „пороговой“ концентрации ( $\sim 6.76$  mol.%) с шагом  $\sim 0.1$  mol.%. Методами импеданс-спектроскопии в широком интервале температур (300–900 К) исследованы проводимость и диэлектрическая проницаемость кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$  с различной концентрацией легирующей добавки. Путем измерения величины статического пьезомодуля  $d_{333}$  проведена оценка изменения степени униполярности кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$ , связанной со скачкообразными аномалиями на температурных зависимостях диэлектрической проницаемости и проводимости в области температур  $\sim 800$  К.

### Экспериментальная часть

Для выращивания кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$  использовалась гранулированная шихта конгруэнтного состава (48.6 mol.%  $\text{Li}_2\text{O}$ ) с высокой насыпной плотностью, полученная методом синтеза-грануляции [15], которая тщательно перемешивалась с  $\text{ZnO}$  квалификации Ос.ч. Выращивание производилось со скоростью перемеще-

ния 1.1 mm/h и скоростью вращения 14 rpm. Величина осевого градиента составляла  $\sim 1$  K/mm. Концентрацию цинка в кристалле определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии (Shimadzu модель ICPS-9000).

Для численной оценки поведения системы расплав-кристалл был использован оценочный эффективный коэффициент распределения ( $K_{eff}$ ) [10,11]. Он является отношением концентрации примеси в кристалле в начальный момент кристаллизации ( $C_{cr}$ ) к ее концентрации в расплаве ( $C_m$ ). Определение концентрации примеси в начальный момент кристаллизации использовано, поскольку в этом случае при  $K_{eff} \neq 1$  концентрация примеси в объеме расплава максимально приближена к заданной. Всего в одинаковых технологических режимах роста была выращена серия из 11 кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$ .

Образцы  $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$  представляли собой плоскопараллельные пластины с характерными размерами  $\sim 6 \times 8 \times 1$  mm  $z$ -ориентации. На подготовленные поверхности образцов нанесены Pt-электроды методом магнетронного распыления на постоянном токе в среде Ar ( $p_{Ar} \sim 1 \cdot 10^{-1}$  Pa) с предварительной ионной очисткой.

Исследования диэлектрических свойств и проводимости образцов  $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$  выполнены в диапазоне частот 20 Hz — 1 MHz с помощью измерителя импеданса Solartron, модель SI1260. Держатель образцов представляет собой симметричную линию (нержавеющая сталь 12X18H10T) с Pt-контактами на изоляторах из лейкосапфира. В указанном диапазоне частот конструкция держателя обеспечивает пренебрежимо малые значения монтажных реактивных параметров и собственной параллельной проводимости.

Система термостатирования обеспечивает диапазон  $T = 290\text{--}1000$  K (нестабильность температуры в режиме термостатирования менее 0.1 K). Для измерения температуры образцов использована дифференциальная термопара хромель/алюмель с индивидуальной градуировкой по реперным точкам стандарта МПТШ-90. Опорный спай термопары стабилизирован тающим льдом. Электродвижущая сила термопары измеряется универсальным вольтметром В7-78/1 с погрешностью  $\pm 0.5 \mu\text{V}$ .

Значения пьезоэлектрического модуля  $d_{333}$  получены прямыми измерениями поляризационного заряда, индуцированного статической механической нагрузкой образца указанной геометрии. Нагрузка создается весом грузов известной массы и действует в направлении  $z$ .

## Результаты и обсуждение

В работе [16] теоретически и экспериментально показано, что ионный состав расплава является сложным даже при выращивании номинально чистого кристалла ниобата лития и еще более усложняется с введением значительного количества легирующей примеси. При

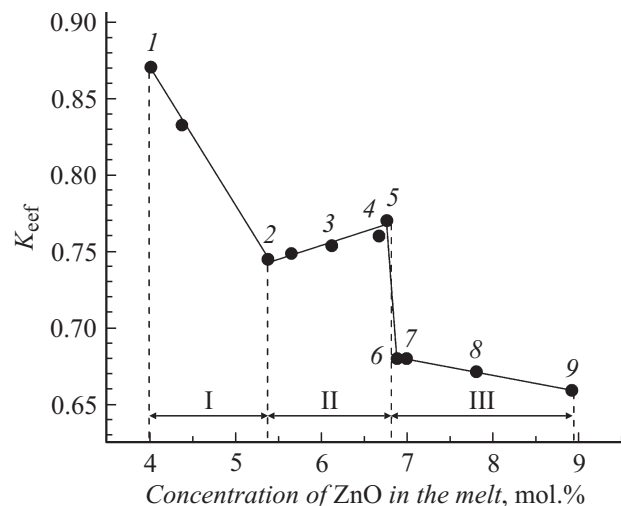
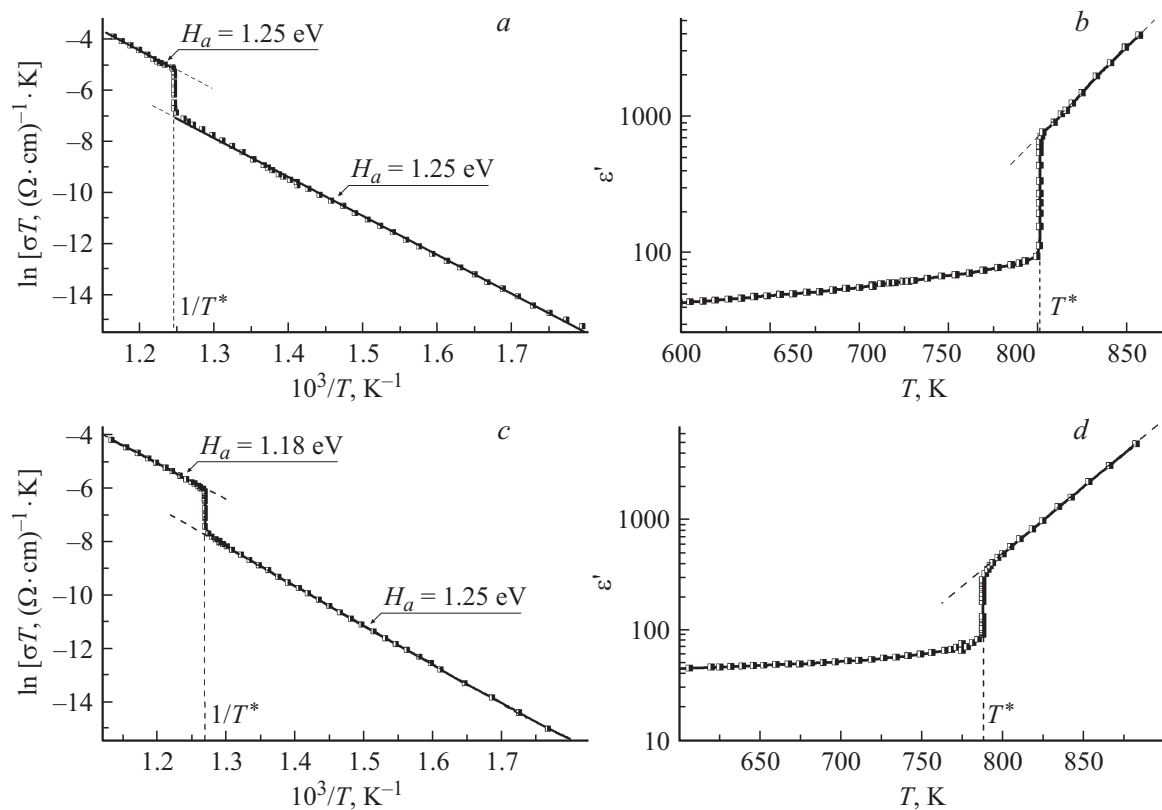


Рис. 1. Зависимость оценочного коэффициента распределения  $K_{eff}$  от концентрации ZnO в расплаве.

выращивании кристалла в условиях, близких к изотермическим, предпочтение в кристаллизации получают ионные комплексы в расплаве с максимальной электрохимической активностью [17], которые и обеспечивают соответствующий данному составу расплава  $K_{eff}$ . При другом составе расплава возможно проявление активности других комплексов и соответственно изменяется значение  $K_{eff}$ . С этой точки зрения, концентрация примеси в кристалле будет постоянной, пока в расплаве будут преобладать комплексы определенного типа. Как только их концентрация станет меньше критической, резко изменятся физико-химические свойства расплава, а соответственно, состав кристалла, его структура и свойства.

Рис. 1 иллюстрирует зависимость  $K_{eff}$  при выращивании кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$  от концентрации ZnO в расплаве ( $C_m$ ). Зависимость  $K_{eff}(C_m)$  обнаруживает три основных участка. На первом участке (I — „допороговый“), в интервале концентраций  $\sim 4.0 < C_r \leq 5.4$  mol.% заметно достаточно резкое снижение  $K_{eff}$  с 0.87 до 0.74. На втором участке (II — „предпороговый“) в диапазоне концентраций  $\sim 5.4 < C_m \leq 6.76$  mol.% ZnO наблюдается незначительное увеличение  $K_{eff}$  с 0.74 до 0.77. На границе с третьим участком (III — „послепороговый“) при  $C_m \sim 6.76$  mol.% сначала наблюдается очень резкое (с 0.77 до 0.68), а затем в интервале концентраций цинка в расплаве 6.88–8.91 mol.% ZnO более плавное снижение  $K_{eff}$  до самого низкого значения — 0.66. Известно, однако, что концентрация ZnO вдоль оси выращивания кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$ , полученных из расплавов, состав которых находится ниже аномалии при  $\sim 6.76$  mol.% (рис. 1), практически неизменен [10,11]. Постоянство концентрации по длине кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$  означает высокую концентрационную однородность в классическом случае [18], характер-



**Рис. 2.** Температурные зависимости удельной проводимости и диэлектрической проницаемости кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$ , выращенных из расплавов с концентрацией  $\text{ZnO} \sim 5.4 \leq C_m \leq 6.76 \text{ mol.}\%$  (II концентрационный участок): *a, b* —  $[\text{ZnO}] \sim 5.6 \text{ mol.}\%$   $\text{ZnO}$  в расплаве; *c, d* —  $[\text{ZnO}] \sim 6.0 \text{ mol.}\%$   $\text{ZnO}$  в расплаве.

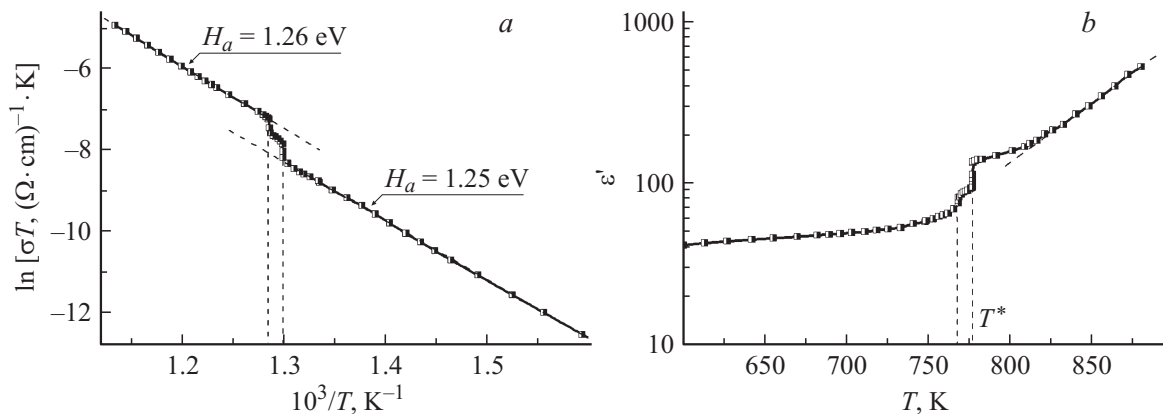
ную для расплавов с  $K_{\text{eff}}$ , близким к 1. В то время как в нашем случае  $K_{\text{eff}}$  в этом концентрационном интервале ( $\sim 4.0\text{--}6.76 \text{ mol.}\%$ ) равен  $0.87\text{--}0.74\text{--}0.77$  (рис. 1).

Кристаллы, выращенные из расплавов, относящихся ко II концентрационному участку ( $\sim 5.4\text{--}6.76 \text{ mol.}\%$   $\text{ZnO}$ ), помимо хорошей концентрационной однородности, характерной для расплавов с  $K_{\text{eff}} = 1$ , отличались высокой степенью оптической однородности и стойкости к оптическому повреждению [10,11]. По-видимому, в соответствии с представлениями [16] на этом концентрационном участке максимальна электрохимическая активность ионных комплексов, обеспечивающих при отличном от 1 коэффициенте  $K_{\text{eff}}$  постоянство состава кристалла вдоль оси выращивания при закристаллизовавшейся доле расплава  $\leq 20\%$ , как это имело место в настоящей работе при выращивании серии из 11 кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$ . Вероятно, при дальнейшем увеличении концентрации  $\text{ZnO}$  в расплаве концентрация таких комплексов становится меньше критической. В расплаве возникают другие типы комплексов, приводящие к резкому изменению его физико-химических свойств, что и отражается в наличии аномалии на рис. 1 при концентрации  $\sim 6.76 \text{ mol.}\%$   $\text{ZnO}$  в расплаве.

Кристаллы  $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$ , выращенные из составов расплава с концентрацией  $\text{ZnO}$  больше  $\sim 6.76 \text{ mol.}\%$  (III концентрационный участок), имеют  $K_{\text{eff}}$  существен-

но меньше единицы ( $K_{\text{eff}} = 0.68\text{--}0.66$ ) и характеризуются классическим распределением примеси, т.е. увеличением ее концентрации от конуса к торцу кристалла [10,11]. Высокая однородность состава присуща лишь кристаллам  $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$ , выращенным из расплавов с содержанием  $\text{ZnO} \leq \sim 6.76 \text{ mol.}\%$ . Для кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$ , выращенных из расплавов с большей концентрацией  $\text{ZnO}$  при уверенном подавлении фоторефрактивного эффекта, характерна достаточно высокая дефектность, а также композиционная и оптическая неоднородности. Более того, установлено, что в этой концентрационной области при доле закристаллизовавшегося расплава, близкой к 20%, начинается совместная кристаллизация двух фаз, ранее идентифицированных как  $\text{Li}_6\text{ZnNb}_4\text{O}_{14}$  и  $\text{LiNbO}_3$  [10,11].

Как показано в [19], в полидоменных кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$ , выращенных из расплава с концентрацией легирующей примеси  $\sim 6.0 \text{ mol.}\%$  (II концентрационный участок), при квазистатическом нагреве в окрестности  $T^* \sim 800 \text{ K}$  было обнаружено значительное скачкообразное увеличение проводимости и диэлектрической проницаемости, сопровождающееся необычно сильной диэлектрической дисперсией при  $T \geq T^*$ . В последующих термоциклах эти особенности не воспроизводились. В образцах кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$ , охлажденных до комнатной температуры, наблюдалось значительное



**Рис. 3.** Характерный вид температурных зависимостей удельной проводимости (а) и диэлектрической проницаемости (б) кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$ , выращенных из расплавов с концентраций  $\text{ZnO}$   $4.0 \leq C_m < 5.4 \text{ mol.}\%$  (I концентрационный участок).  $[\text{ZnO}] \sim 4.0 \text{ mol.}\%$  в расплаве.

увеличение статического пьезомодуля  $d_{333}$  от исходных значений  $\sim (1-2) \cdot 10^{-12} \text{ C/N}$ , обусловленных слабой естественной униполярностью, до  $(1.5-1.6) \cdot 10^{-11} \text{ C/N}$ . Последние характерны для кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ , монодоменизированных по общепринятой термополевой технологии [10,11]. Этот результат позволяет предположить в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$ , выращенных из расплава с концентрацией легирующей примеси  $\sim 6.0 \text{ mol.}\%$  (II концентрационный участок), возникновение сильно униполярного состояния, близкого к монодоменному.

Кристаллы  $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$ , исследованные в работе [19], выращены в „предпороговой“ области, для которой, согласно [10,11], характерно образование достаточно однородных кристаллов с относительно малым присутствием ростовых дефектов. Однако вопрос о том, присущи ли эффекты, наблюдавшиеся в работе [19], только этой концентрационной области или они характерны для широкого концентрационного ряда сильно легированных кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$ , остается открытым и является предметом исследования настоящей работы.

С точки зрения аномалий диэлектрических свойств и проводимости, все исследованные нами номинально полидоменные кристаллы  $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$  можно отнести к трем группам. На рис. 2 приведен характерный вид температурных зависимостей удельной проводимости  $\sigma(T)$  в координатах Аррениуса (нагрев) и действительной части диэлектрической проницаемости  $\varepsilon'(T)$  на фиксированной частоте 100 Hz для кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$ , выращенных из „предпороговых“ расплавов (II концентрационный участок).

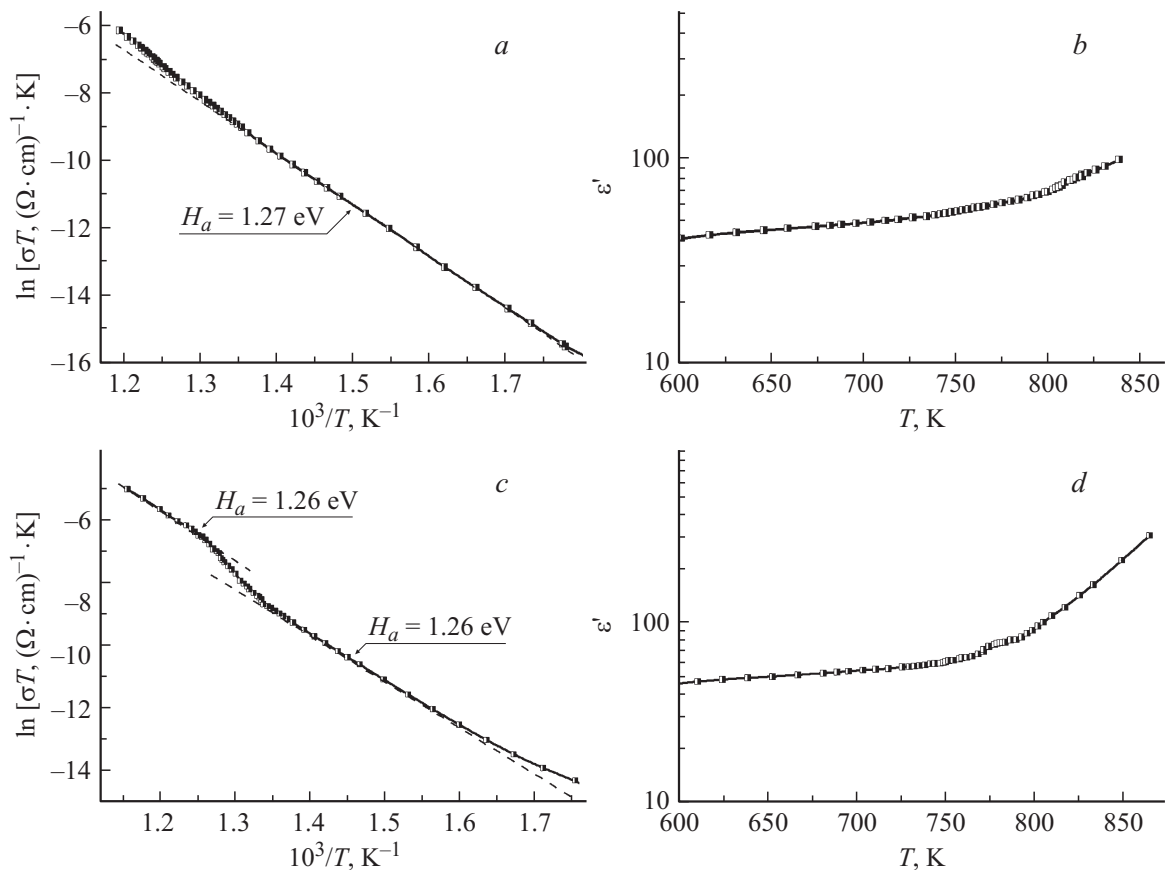
Эти кристаллы характеризуются выраженными скачкообразными аномалиями диэлектрических свойств и проводимости. Для всех исследованных кристаллов, выращенных из расплавов, соответствующих II концентрационному участку, зависимости  $\sigma(T)$  и  $\varepsilon'(T)$  качественно подобны в широком диапазоне частот. Следует отметить, что приведенные здесь результаты количественно соответствуют опубликованным в работе [19],

в частности выполняется закон Аррениуса для зависимости  $\sigma(T)$  с характерным значением энthalпии активации проводимости  $H_a \sim 1.2 \text{ eV}$ , характерным для ионной проводимости по  $\text{Li}^+$  в структуре  $\text{LiNbO}_3$  [20], а зависимость  $\varepsilon'(T)$  при  $T \geq T^*$  имеет экспоненциальный вид (линейный в логарифмическом масштабе), что указывает на преобладающий вклад ионной проводимости в значения  $\varepsilon'$ .

Для кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$ , выращенных из расплавов с концентрацией  $\text{ZnO}$   $4.0 < C_m \leq 5.4 \text{ mol.}\%$  (I концентрационный участок), т.е. из „допороговых“ расплавов, скачкообразный вид аномалий зависимостей  $\sigma(T)$  и  $\varepsilon'(T)$  сохраняется, однако в количественном отношении они выражены значительно слабее, чем в группе кристаллов, выращенных из расплавов соответствующих II концентрационному участку (рис. 3).

Как показано на рис. 3, зависимость  $\sigma(T)$  также следует закону Аррениуса с близкими значениями энthalпии активации  $H_a$ , что позволяет предположить тот же тип носителей (ионов  $\text{Li}^+$ ) и кинетики ионного транспорта, что и для кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$ , выращенных из расплавов, относящихся ко II концентрационному участку. Однако здесь значения проводимости заметно меньше, что, по-видимому, связано с пропорционально меньшей концентрацией подвижных ионов и объясняет уменьшение скачка проводимости. Этот факт проявляется и на зависимости  $\varepsilon'(T)$ : по сравнению с кристаллами, относящимися ко II концентрационному участку, численное значение скачка  $\varepsilon'$  также уменьшается пропорционально уменьшению скачка проводимости.

Для кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$ , выращенных из „послепороговых“ расплавов ( $[\text{ZnO}] > 6.76 \text{ mol.}\%$  — III концентрационный участок), аномальное температурное поведение диэлектрических свойств и проводимости или не проявляется (рис. 4, а, б), или слабо выражено, и в последнем случае имеет непрерывный характер (рис. 4, с, д). Качественный вид зависимостей  $\sigma(T)$  и  $\varepsilon'(T)$  при этом сохраняется.



**Рис. 4.** Характерный вид температурных зависимостей удельной проводимости и диэлектрической проницаемости кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$ , выращенных из расплавов с концентраций  $\text{ZnO} > 6.76 \text{ mol.}\%$  (III концентрационный участок): *a, b* —  $[\text{ZnO}] \sim 7.0 \text{ мол.}\%$  в расплаве; *c, d* —  $[\text{ZnO}] \sim 7.8 \text{ мол.}\%$  в расплаве.

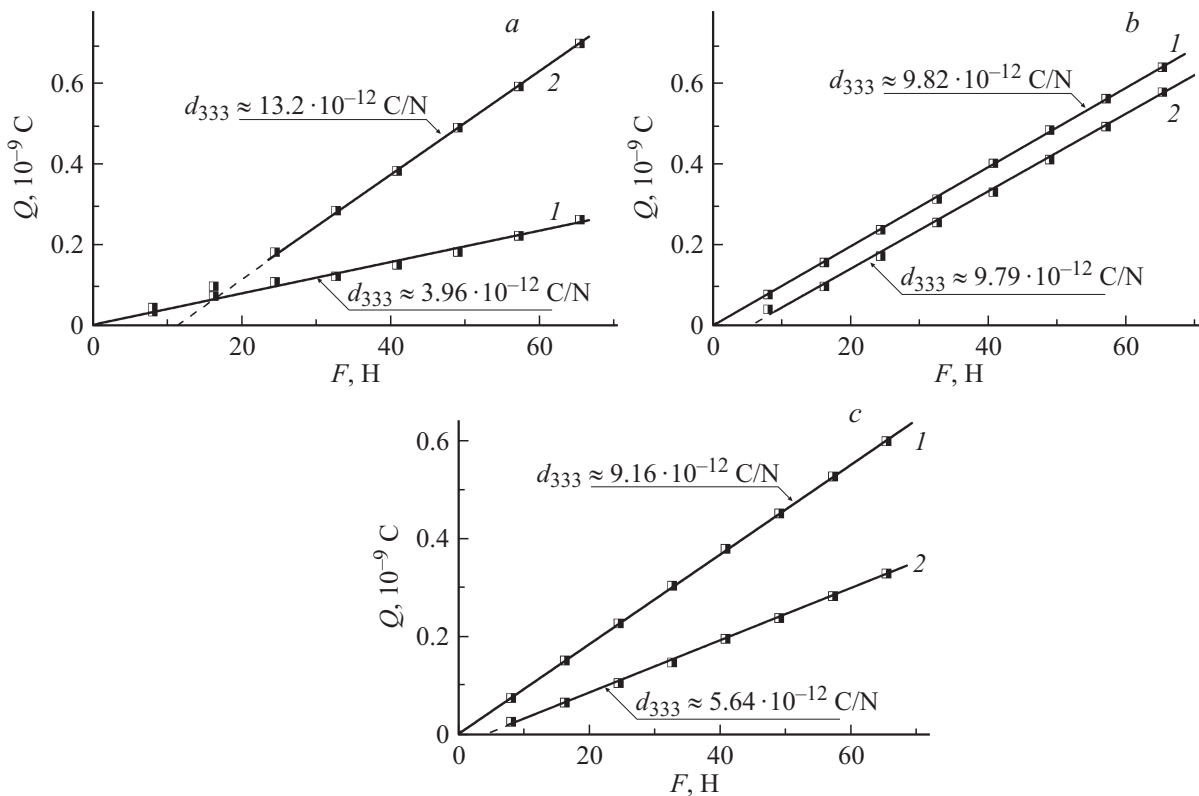
Как показано в работе [19], в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$ , относящихся ко II („предпороговому“) концентрационному участку, аномальное температурное поведение диэлектрических свойств и проводимости не связано с релаксационными эффектами, в том числе с возможной поляризацией электродов. По-видимому, этот вывод распространяется и на кристаллы  $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$ , относящиеся к I и III концентрационным участкам. Согласно работе [19], аномальное температурное поведение проводимости и диэлектрической проницаемости, аналогичное поведению этих параметров, показанному на рис. 2, наблюдается только в полярном направлении и обусловлено изменениями в доменной структуре, включая домены с заряженными границами. Там же показано, что скачкообразное увеличение проводимости сопровождается возникновением сильно униполярного состояния кристалла [19]. Тот же эффект может быть получен в результате отжига кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$  в условиях короткого замыкания при  $T > T^*$  [19]. Следует полагать, что для кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$ , относящихся к I и III концентрационным участкам, подобные изменения должны проявляться количественно слабее или отсутствовать вообще.

С целью проверки этой гипотезы при комнатной температуре выполнены измерения статического пьезоэлектрического эффекта исходно полидоменных кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$   $z$ -ориентации с различной концентрацией легирующей примеси. В использованной геометрии образцов  $\langle 001 \rangle$  зависимость поляризационного заряда  $Q_P$ , индуцированного компонентой внешней силы  $F_3$ , есть линейная функция, эквивалентная определению прямого пьезоэлектрического эффекта, что позволяет вычислить величину пьезомодуля  $d_{333}$ . Основная идея этих экспериментов состоит в том, что в статических условиях измеренное значение пьезомодуля (в геометрии  $d_{333}$ ) линейно зависит от степени униполярности образца. Определим степень униполярности кристаллического образца  $\text{LiNbO}_3$   $\xi$  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, и их сумма есть 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 ( $\xi = 0$ ),





**Рис. 5.** Зависимости поляризационного заряда от силы, действующей нормально поверхности (001) исходно полидоменных кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$  различного состава,  $z$  — ориентация: *a* —  $[\text{ZnO}] \sim 5.6 \text{ mol.}\%$  в расплаве (II концентрационный участок); *b* —  $[\text{ZnO}] \sim 4.0 \text{ mol.}\%$  в расплаве (I концентрационный участок); *c* —  $[\text{ZnO}] \sim 7.8 \text{ mol.}\%$  в расплаве (III концентрационный участок): 1 — до отжига, 2 — после отжига в условиях короткого замыкания.

то  $d_{333 \text{ min}} = 0$ . Таким образом, в нашем случае  $d_{333}$  пропорционален  $\xi$ , и тогда

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

где  $d_{333}$  — измеренное значение пьезомодуля для некоторого промежуточного (частично униполярного) состояния образца. Результаты таких измерений можно считать надежным и достаточно чувствительным „индикатором“ изменений доменной структуры образца, а значит, и степени униполярности кристалла.

Эксперименты выполнены на номинально полидоменных образцах кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$  различного состава, не использовавшихся ранее при измерениях диэлектрических свойств и проводимости, в следующей последовательности:

— измерения  $d_{333}$  исходных образцов  $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$  при комнатной температуре,

— отжиг образцов  $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$  в условиях короткого замыкания в течение 24 h при  $T = 1143 \text{ K}$  с последующим охлаждением до комнатной температуры,

— повторные измерения при комнатной температуре  $d_{333}$  отожженных образцов  $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$  с целью фиксации возможных изменений в доменной структуре.

Результаты исследования статического пьезоэлектрического эффекта представлены в виде зависимо-

стей  $Q_p(F)$  на рис. 5 для образцов, относящихся к I, II и III концентрационным участкам и различающихся по характерному виду зависимостей  $\sigma(T)$  и  $\epsilon'(T)$ . Как показано на рис. 5, в исходном состоянии (до отжига) все исходно полидоменные образцы  $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$  обнаруживают заметную униполярность, обусловленную, по-видимому, ростовыми дефектами. Следует отметить, что в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$ , выращенных в „предпороговой“ концентрационной области (II концентрационный участок), пьезоэлектрический эффект в исходном образце выражен слабее, чем в кристаллах, относящихся к I и III концентрационным участкам. Можно полагать, что кристаллы  $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$ , выращенные из расплавов „предпороговой“ концентрационной области, характеризуются меньшей концентрацией ростовых дефектов. Этот результат хорошо согласуется с анализом условий выращивания кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$ , проведенным в работах [10,11].

В кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$ , выращенных в „предпороговой“ концентрационной области (II концентрационный участок) в полном согласии с данными, представленными в работе [19], в результате короткозамкнутого отжига наблюдается значительное увеличение компоненты пьезоэлектрического модуля до значений  $d_{333} \approx 13.2 \cdot 10^{-12} \text{ C/N}$ . Это указывает на хорошую вос-

производимость результатов работы [19]. Кроме того, полученное после отжига в условиях короткого замыкания значение пьезомодуля  $d_{333}$ , характерно для кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$  с близкой концентрацией  $\text{ZnO}$ , монодоменизированных по стандартной термополевой технологии при температуре, близкой к точке Кюри [19].

Вместе с тем образцы  $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$ , относящиеся к I и III концентрационным участкам, обладают, по-видимому, существенно большей концентрацией ростовых дефектов и отличающейся структурой кристаллической решетки, в частности структурой и устойчивостью кластеров, стабилизирующих доменные границы. Эти образцы проявляют качественное и количественное отличия в пьезоэлектрических свойствах. Так, в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$ , относящихся к I концентрационному участку, отжиг в закороченном состоянии вообще не приводит к изменениям степени униполярности образца (рис. 5, *b*). В кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$ , относящихся к III концентрационному участку, отжиг в закороченном состоянии приводит даже к заметному уменьшению величины пьезомодуля  $d_{333}$  и соответственно степени униполярности (рис. 5, *c*).

Как известно, в сильно легированных кристаллах, подобных кристаллам  $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$ , формируются полярные кластеры, образованные локализованными вдоль полярной оси примесными и собственными антиструктурными дефектами [9]. По данным [19], подобные кластеры структуры стабилизируют заряженные доменные границы, а аномалии на температурных зависимостях проводимости и диэлектрической проницаемости и последующая эволюция доменной структуры инициирована термическим распадом подобных кластеров. При изменении концентрации примеси в расплаве будет изменяться структура ионных комплексов, физико-химические свойства расплава и соответственно изменяются условия кристаллизации, состав кристалла, его структура и свойства. Вероятно, кластеры, стабилизирующие заряженные доменные границы в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$ , относящиеся к I и III концентрационным участкам, обладают иной структурой и термической устойчивостью, чем в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$ , относящиеся ко II концентрационному участку.

## Заключение

Исследованы физико-химические характеристики системы кристалл–расплав при выращивании монокристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$  в интервале концентраций примеси в расплаве  $[\text{ZnO}] \sim 4.02\text{--}8.91 \text{ mol.}\%$ . Уточнена пороговая концентрации примеси ( $[\text{ZnO}] = 6.76 \text{ mol.}\%$  в расплаве), соответствующая существенному изменению условий образования и структуры кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$ . В широком диапазоне концентраций легирующей добавки изучены диэлектрические, пьезоэлектрические свойства и проводимость исходно полидоменированных сильно легированных кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$ .

Показано, что эффект возникновения самопроизвольной униполярности при высокотемпературном отжиге характерен только для кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$ , выращенных из расплавов в „предпороговой“ области концентраций ( $\sim 5.4 < C_m 6.76 \text{ mol.}\%$   $\text{ZnO}$  в расплаве). Эффект сопровождается значительным и воспроизводимым увеличением статического пьезоэлектрического модуля  $d_{333}$  от исходных значений, обусловленных слабой естественной униполярностью образцов, до значений, характерных для монодоменизированных кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ .

Сделано предположение, что отсутствие заметного увеличения степени униполярности после термических отжигов для кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$ , относящиеся к I и III концентрационным участкам, обусловлено тем, что в них при температуре  $T^*$ , по-видимому, не наблюдается термического распада заряженных кластеров, стабилизирующих доменные границы. В этом случае инжекция дополнительных носителей заряда ( $\text{Li}^+$ ) не происходит и поэтому проводимость этих кристаллов существенно меньше. Поскольку эффект увеличения униполярности в сильно легированных кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$  при высокой температуре обусловлен наличием высокой проводимости и распадом кластеров, стабилизирующих заряженные доменные границы, в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$ , относящихся к I и III концентрационным участкам, заметного увеличения степени униполярности не происходит.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (Грант 15-03-03372-а).

## Список литературы

- [1] Волк Т.Р., Рубинина Н.М. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 4. С. 1192–1201.
- [2] Schlarb U, Woehlecke M, Gather B, Reichert A, Betzler K, Volk T, Rubinina N. // Optical Materials. 1995. V. 4. P. 791–795.
- [3] Черная Т.С., Волк Т.Р., Верин И.А., Симонов В.И. // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 4. С. 612–617.
- [4] Zhang Y, Xu Y.H., Li M.H., Zhao Y.Q. // J. Cryst. Growth. 2001. Vol. 233. P. 537–540.
- [5] Abdi F, Aillerie M, Fontana M, Bourson P, Volk T, Maximov B, Sulyanov S, Rubinina N, Wöhlecke M. // Appl. Phys. B. 1999. Vol. 68. P. 795–799.
- [6] Zhao L, Wang X, Wang B, Wen W, Zhang T.-Y. // Appl. Phys. B. 2004. Vol. 78. N 6. P. 769–774.
- [7] Aillerie M, Bourson P, Mostefa M, Abdi F, Fontana M.D. // J. Phys. Conf. Ser. 2013. Vol. 416. P. 012001.
- [8] Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Теплякова Н.А., Габаин А.А., Ефремов И.Н. // Перспективные материалы. 2015. № 7. С. 5–14.
- [9] Сидоров Н.В., Волк Т.Р., Маврин Б.Н., Калинин В.Т. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны. М.: Наука, 2003. 255 с.
- [10] Palatnikov M.N., Biryukova I.V., Makarova O.V. et al. Advanced Materials–Manufacturing, Physics, Mechanics and Applications. Switzerland: Springer, 2016. 707 p. (P. 87).

- [11] Палатников М.Н., Бирюкова И.В., Макарова О.В., Ефремов В.В., Кравченко О.Э., Скиба В.И., Сидоров Н.В., Ефремов И.Н. // Неорган. матер. 2015. Т. 51. № 4. С. 428–432.
- [12] Palatnikov M.N., Biryukova I.V., Masloboeva S.M.O., Makarova O.V., Manukovskaya D.V., Sidorov N.V. // J. Cryst. Growth. 2014. Vol. 386. P. 113–118.
- [13] Сидоров Н.В., Яничев А.А., Палатников М.Н., Габанин А.А., Пиккуль О.Ю. // Опт. и спектр. 2014. Т. 117. № 1. С. 76–85.
- [14] Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Калинин В.Т. // Тр. Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. 2015. № 5 (31). С. 464–468.
- [15] Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Калинин В.Т. Сегнетоэлектрические твердые растворы на основе оксидных соединений ниобия и тантала: синтез, исследование структурного упорядочения и физических характеристик. СПб.: Наука, 2001. 302 с.
- [16] Uda S., Tiller W.A. // J. Cryst. Growth. 1992. Vol. 121. P. 155.
- [17] Kimura H., Koizumi H., Uchida T., Uda S. // J. Cryst. Growth. 2009. Vol. 311. P. 1553–1558.
- [18] Таиров Ю.М., Цветков В.П. Технология полупроводниковых и диэлектрических материалов. М.: Высшая школа, 1983. 271 с.
- [19] Палатников М.Н., Сандлер В.А., Сидоров Н.В., Макарова О.В., Бирюкова И.В., Ефремов И.Н., Иваненко Д.В. // ФТТ. 2015. Т. 57. Вып. 8. С. 1515–1520.
- [20] Niitsu G.T., Nagata H., Rodrigues A.C.M. // J. Appl. Phys. 2004. Vol. 95. P. 3116–3119.