

06,04

Исследование пьезоэлектрического резонанса в стехиометрических кристаллах LiNbO_3 в области высоких температур и проводимости

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

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 7 февраля 2019 г.

В окончательной редакции 7 февраля 2019 г.

Принята к публикации 12 марта 2019 г.

С целью установления условий использования пьезоэлектрических резонаторов на основе ниобата лития в области высоких температур и, соответственно, высокой проводимости в широком интервале температур ($\sim 300\text{--}850\text{ K}$) исследованы пьезоэлектрические, диэлектрические свойства и ионная проводимость близких по составу к стехиометрическим кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$. Показано, что явление пьезорезонанса в кристаллах $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$ будет наблюдаться в определенном диапазоне температур ΔT (и, соответственно, величин времени релаксации статической проводимости $\Delta\tau_V$) и частот $\Delta\omega_R$ при соблюдении условия $\tau_V^{-1} \ll \omega_R$. Подобные закономерности будут, по-видимому, справедливы не только для кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$, но и для более широкого круга пьезоэлектрических материалов.

Ключевые слова: кристаллы, ниобат лития, импеданс-спектроскопия, пьезомодуль, статический пьезоэлектрический эффект, ионная проводимость, частота пьезорезонанса, время релаксации.

DOI: 10.21883/FTT.2019.07.47837.375

1. Введение

Кристаллы ниобата лития относятся к важнейшим пьезоэлектрическим, пироэлектрическим и сегнетоэлектрическим материалам и находят широкое практическое применение в различных областях науки и техники [1–4]. Несмотря на то, что использование материалов на основе кристаллов LiNbO_3 в нелинейной, поляризационной и интегральной оптике, лазерной технике, оптоэлектронике постоянно расширяется, наиболее массовым потребителем этих кристаллов являются производители акустоэлектронных и пьезоэлектрических устройств.

Кристаллы $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$, близкие по составу к кристаллам стехиометрического состава ($R = \text{Li}/\text{Nb} \approx 1$) более привлекательны, чем конгруэнтные кристаллы $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ ($R \approx 0.946$), для создания материалов для преобразования лазерного излучения, в том числе, на периодически поляризованных доменных структурах [4,5]. Для идеального стехиометрического кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$ ($R = \text{Li}/\text{Nb} = 1$) должны отсутствовать точечные дефекты в виде рядом расположенных одноименных катионов, взаимозамещений катионов идеальной структуры, а также вакантных октаэдров [1–3]. Однако в реальных кристаллах $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$, даже для составов вблизи стехиометрического ($\text{Li}/\text{Nb} \approx 1$), всегда, в определенном количестве, меньше, чем в кристаллах конгруэнтного состава $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$, будут присутствовать точечные дефекты Nb_{Li} , V_{Li} и др. [6]. Близкие по составу к стехиометрическим кристаллы $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$, как правило, выращивают методом Чохральского в воздушной атмосфере двумя способами: из расплава $\text{N}_2\text{O}_5\text{--Li}_2\text{O}$ с 58.6 mol.% Li_2O [4] и из конгруэнтного расплава

с добавлением щелочного растворителя (флюса), содержащего оксиды щелочных металлов K_2O , Rb_2O , Cs_2O (метод HTTSSG — High temperature top speed solution growth) [7]. Метод выращивания из расплава с $\sim 58.6\text{ mol.\% Li}_2\text{O}$ ввиду высокой неоднородности состава и показателя преломления по объему кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$ в настоящее время практически не используется. В то же время, метод HTTSSG позволяет из конгруэнтного расплава получать кристаллы $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$ высокой степени композиционной однородности. При выращивании кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$ из расплавов с добавлением флюса K_2O , кристалл с $\text{Li}/\text{Nb} \approx 1$ может быть получен, если содержание K_2O в расплаве составляет $\sim 6.0\text{ wt\%}$ [7]. При меньшем содержании K_2O вырастает кристалл с $0.946 < R < 1$, промежуточный по составу между конгруэнтным и стехиометрическим [7,8]. Чем ближе содержание K_2O в расплаве к величине $\sim 6.0\text{ wt\%}$, тем больше величина $R = \text{Li}/\text{Nb}$, определяющая количество точечных дефектов (Nb_{Li} , V_{Li} и др.). Существенное уменьшение количества структурных дефектов приводит к заметному повышению акустической добротности кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$ по сравнению с кристаллами $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ конгруэнтного состава [6,9]. В работе [9] величина акустической добротности Q кристаллов LiNbO_3 сопоставлялась интенсивности линии комбинационного рассеяния света (КРС) $\sim 120\text{ cm}^{-1}$ в геометрии рассеяния $X(\text{ZZ})Y$, соответствующей связанному состоянию двух акустических фононов с суммарным волновым вектором равным нулю [10,11]. При этом величина Q тем больше, чем меньше интенсивность линии КРС $\sim 120\text{ cm}^{-1}$. С другой стороны, чем меньше

интенсивность линии $\sim 120 \text{ cm}^{-1}$ в геометрии рассеяния $X(ZZ)Y$, в которой активны полносимметричные поперечные колебания A_1 -симметрии, тем ближе состав кристалла LiNbO_3 к стехиометрическому, то есть тем ближе отношение Li/Nb к 1 [10, 11]. Заметное увеличение акустической добротности Q положительно влияет на характеристики пьезоэлектрических резонаторов на основе кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$, по сравнению с кристаллами $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$.

В то же время, на практике часто возникает необходимость использования пьезоэлектрических резонаторов на основе кристаллов LiNbO_3 при высоких температурах. Основной задачей данной работы является установления условий использования пьезоэлектрических резонаторов на основе кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$ в области высоких температур ($> 800 \text{ K}$) и, соответственно, высокой проводимости. Для этого в широком интервале температур ($\sim 300\text{--}850 \text{ K}$) исследованы пьезоэлектрические, диэлектрические свойства и ионная проводимость близких по составу к стехиометрическим кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$, выращенных из расплава конгруэнтного состава ($R \approx 0.946$), содержащего $\sim 5.5 \text{ wt\% K}_2\text{O}$.

2. Методика эксперимента

Для выращивания кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$ использовалась гранулированная шихта ниобата лития с высокой насыпной плотностью, технология которой разработана в ИХТРЭМС КНЦ РАН [12]. Кристаллы $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$ Z-ориентации выращивались методом НТТSSG в воздушной атмосфере на установке индукционного типа Кристалл-2, снабженной системой автоматического контроля диаметра кристалла, из расплава конгруэнтного состава с добавлением $\sim 5.5 \text{ wt\%}$ флюса K_2O . Выращивание кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$ проводили при малой скорости роста ($\lesssim 0.25 \text{ mm/h}$). Для кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$, выращенных в указанных условиях, отношение $R = \text{Li/Nb} \approx 0.993$ [7]. Монодоменизация кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$ производилась методом высокотемпературного электродиффузионного отжига [13]. Контроль степени монодомениности осуществлялся методом анализа частотной зависимости электрического импеданса, а также путем определения величины статического пьезомодуля ($d_{333\text{st}}$) кристаллической були [13].

Образцы для исследований вырезали из монодоменированных кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$ в форме плоскопараллельных пластинок размерами $\sim 10 \times 8 \times 1.0 \text{ mm}^3$, плоскость которых перпендикулярна кристаллофизической оси Y (Z — полярная ось кристалла). На очищенные поверхности пластинок методом магнетронного распыления Pt-мишени были нанесены Pt-электроды. То есть, образцы имеют геометрию плоского конденсатора с Pt-электродами, нормальными Y -направлению кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$.

Контроль униполярности образцов кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$ выполнен путем измерения статического

пьезоэлектрического модуля $d_{222\text{st}}$ при комнатной температуре по методике, подробно описанной в [14]. Значения пьезоэлектрического модуля $d_{222\text{st}}$ получены прямыми измерениями поляризационного заряда, индуцированного статической механической нагрузкой образца указанной геометрии. Нагрузка на образец создавалась методом ступенчатого нагружения с помощью восьми одинаковых грузов весом $\sim 8.5 \text{ N}$ каждый, действующих в направлении Y .

Исследования диэлектрических свойств (действительной и мнимой части диэлектрической проницаемости: ϵ' и ϵ'') и проводимости выполнены в диапазоне температуры $\sim 300\text{--}850 \text{ K}$ на фиксированных частотах $10^2, 10^3, 10^4, 10^5 \text{ Hz}$, а также методом спектроскопии комплексного импеданса в диапазоне частот $20 \text{ Hz--}1 \text{ MHz}$. Для этого использован анализатор импеданса Solartron SI 1260. Из диаграмм импеданса, полученных при различных значениях температуры, рассчитаны температурная зависимость статической удельной объемной проводимости образцов (σ_{SV}) и времени релаксации проводимости (τ_V).

3. Результаты и обсуждение

Величина компоненты статического пьезоэлектрического модуля кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$ по данным трех последовательных измерений в указанной геометрии составляет в среднем $d_{222\text{st}} = 21.8 \cdot 10^{-12} \text{ C/N}$, что определенно указывает на весьма высокую униполярность образцов, близкую к монодоменному состоянию [15]. Температурная зависимость удельной проводимости $\sigma_{22}(T)$, полученная на фиксированных частотах, приведена на рис. 1 в координатах Аррениуса. Здесь, подобно результатам работ [14, 16–19] в которых исследованы кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$, для кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$ наблюдаются следующие особенности:

— в окрестности температуры $T^* \approx 760 \text{ K}$ наблюдается скачкообразное увеличение ионной проводимости,

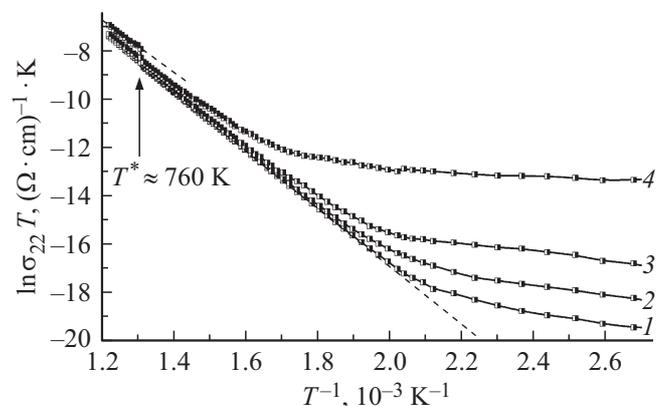


Рис. 1. Температурная зависимость удельной проводимости на фиксированных частотах близкого к стехиометрическому кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$, Y -срез. 1 — 100 кГц; 2 — 10 кГц, 3 — 1 кГц, 4 — 100 Гц.

что позволяет определенно выделить температурные области $T < T^*$ и $T > T^*$;

— наблюдается выраженная дисперсия проводимости, что указывает на релаксационный вклад в проводимость, особенно в диапазоне частот 10–100 kHz;

— наблюдается отклонение от закона Аррениуса при $T < 550$ K.

С целью исключить влияние релаксационных эффектов на результаты измерений и корректного определения энтальпии активации, а также для определения транспортной (H_m) и френкелевской энтальпии (H_F), была исследована дисперсия комплексного импеданса образцов. В использованном диапазоне частот дисперсия импеданса вполне удовлетворительно описывается релаксационной моделью Дебая [20]. Поэтому для каждой температуры $T = \text{const}$ значение статического объемного импеданса Z_{sv} находится экстраполяцией $\text{Re}[Z^*(\omega)]$ к пределу $\omega = 0$. Поскольку дисперсия импеданса в кристалле $\text{LiNbO}_{3\text{стехио}}$ характеризуется единственным релаксационным процессом, для расчета температурной зависимости времени релаксации τ_V может быть использована графоаналитическая процедура:

$$\frac{d}{d\omega} [\text{Im} Z^*(\omega)] = 0. \quad (1)$$

Этому условию отвечает значение частоты ω_0 , для которой $\tau_V \cdot \omega_0 = 1$.

Как показано на рис. 2, *a, b* для температурных зависимостей статической (объемной) удельной проводимости $\sigma_{sv}(T)$ и времени релаксации $\tau_V(T)$ закон Аррениуса выполняется во всем исследованном температурном интервале и, подобно рис. 1, наблюдается скачкообразное изменение обеих величин при температуре T^* , с соответствующими изменениями энтальпии активации H_a и транспортной энтальпии H_m . Как известно [21], значения последних связаны с энтальпией образования дефектов по Френкелю H_F , значения которой показаны на рис. 2, *b*. При этом

$$H_a = H_m + \frac{1}{2} H_F. \quad (2)$$

Согласно результатам и выводам работ [14,16–19], в кристаллах LiNbO_3 , как номинально чистых, так и легированных, скачкообразное увеличение проводимости при $T = T^*$ приводит к увеличению или, во всяком случае, не приводит к уменьшению степени униполярности кристалла. Однако при $T > T^*$ (область 2) наблюдение пьезоэлектрических резонансов в кристаллах LiNbO_3 , как правило, представлялось проблематичным из-за высокой ионной проводимости образцов. Как показано на рис. 1 и 2, *a*, область 2 характеризуется значениями проводимости образцов $\text{LiNbO}_{3\text{стехио}} \gtrsim 10^{-5} \text{ Ohm}^{-1}$.

Вместе с тем, в высокотемпературной области 2 при температуре ~ 818 K обнаружен пьезоэлектрический резонанс — антирезонанс с отчетливо выраженными экстремальными точками резонанса f_R , свободных колебаний f_0 и антирезонанса f_A (рис. 3, *a, b*). Значения угловых частот $\omega_R = 2.4522 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$, $\omega_0 = 2.4559 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$,

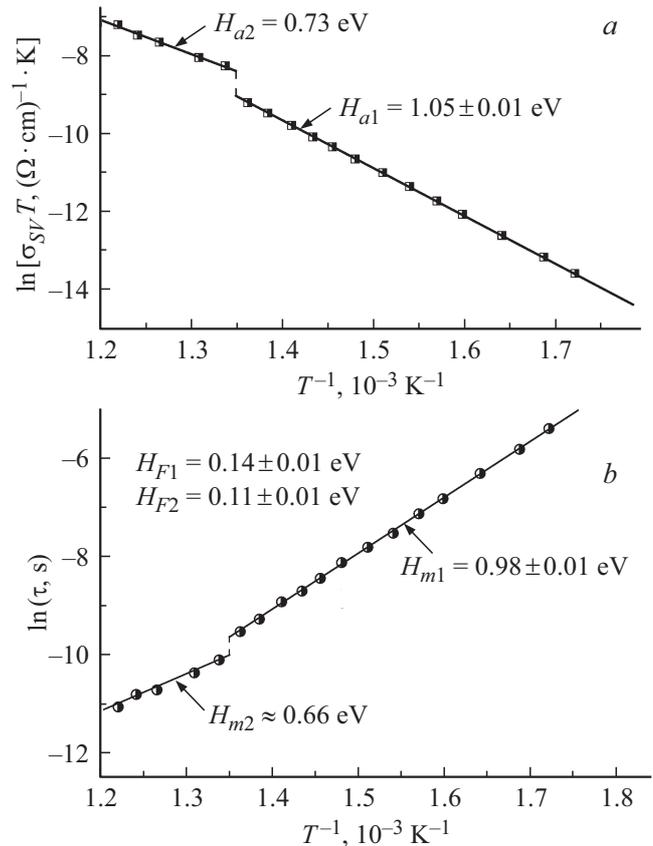


Рис. 2. Температурные зависимости статической удельной проводимости (*a*) и времени релаксации (*b*) близкого к стехиометрическому кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{стехио}}$, Y -срез. На рисунке указаны величины H_a и H_m , а также рассчитанные значения H_F . Индексы 1 и 2 относятся к областям $T < T^*$ и $T > T^*$ соответственно.

$\omega_A = 2.4597 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$, что дает значение коэффициента затухания $\lambda = 3.751 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ и добротность в полосе резонанса $Q > 250$. Численные значения частот и скорости ультразвука [15] позволяют предположить, что мы наблюдаем резонанс на колебаниях в плоскости кристаллического образца $\text{LiNbO}_{3\text{стехио}}$.

Факт наблюдения пьезоэлектрического резонанса при столь высокой проводимости образца $\text{LiNbO}_{3\text{стехио}}$ объясняется, по-видимому, большими значениями времени релаксации ионной проводимости по сравнению с периодом колебаний кристалла. Как следует из рис. 2, *b*, в высокотемпературной области 2 $\tau_V \sim (1-2) \cdot 10^{-5} \text{ s}$, что удовлетворяет условию $\tau_V^{-1} \ll \omega_R$. В этом случае подвижный заряд носителей как макроскопическая система („облако“ ионов Li^+) „не успевает“ следовать столь быстрым изменениям поля и деформации. Поэтому компенсация пьезоэлектрического заряда свободным зарядом проявляется слабо и, соответственно, механические колебания слабо демпфированы. Тем самым, конечная проводимость при больших значениях τ_V приводит лишь к незначительному увеличению коэффициента затухания (уменьшению добротности) пьезоэлектриче-

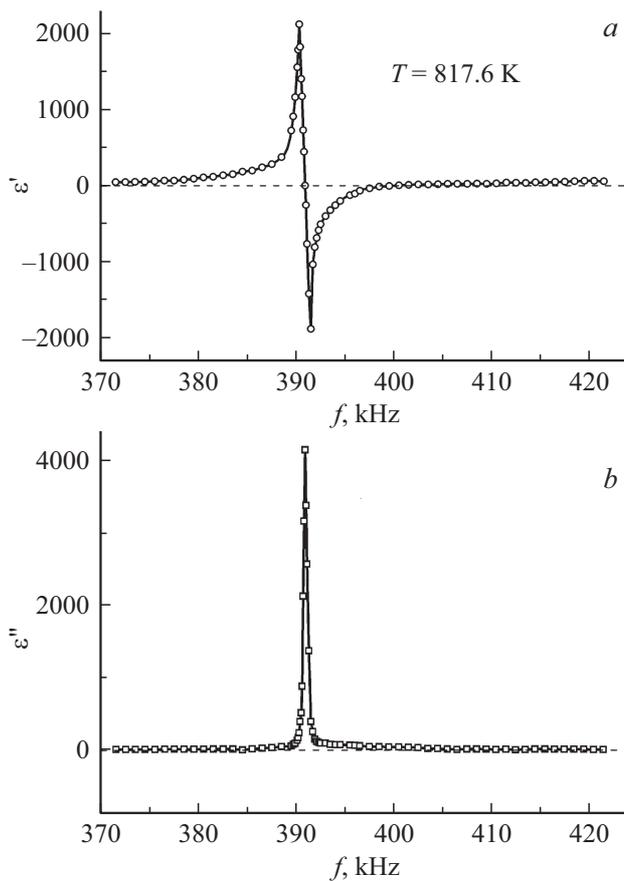


Рис. 3. Пьезоэлектрический резонанс-антирезонанс при $T > T^*$ близкого к стехиометрическому кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$, Y -срез: частотные зависимости действительной (а) и мнимой (б) части диэлектрической проницаемости.

ского резонатора, что позволяет наблюдать устойчивый пьезорезонанс в образце кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$, рис. 3. По мере увеличения температуры и соответственно закономерного уменьшения времени релаксации τ_V для образца $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$ конкретного размера и ориентации рано или поздно наступит момент, когда $\tau_V^{-1} \leq \omega_R$. В этом случае возможность наблюдения пьезоэлектрического резонанса станет проблематичной. Понятно, что при изменении размеров образца, сопровождающемся увеличением частоты резонанса ω_R , может вновь быть выполнено условие $\tau_V^{-1} \ll \omega_R$. При этом, рабочая температура пьезоэлектрического резонатора на основе кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$ будет ограничена температурой, при которой вновь τ_V^{-1} будет $\leq \omega_R$. Таким образом, использование пьезоэлектрических резонаторов на основе кристаллов LiNbO_3 в области высоких температур и соответственно высокой проводимости возможно при соблюдении условия $\tau_V^{-1} \ll \omega_R$. То есть, пьезоэлектрические резонаторы на основе кристаллов LiNbO_3 можно использовать в области высоких температур при вполне определенных кинетических параметрах процесса транспорта заряда в рабочем температурном диапазоне ΔT и

соответствующих этим параметрам частотах пьезорезонанса ω_R . Можно предположить, что подобные закономерности будут справедливы не только для кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$, но и для гораздо более широкого круга пьезоэлектрических материалов.

4. Заключение

Исследованы условия использования пьезоэлектрических резонаторов на основе кристаллов LiNbO_3 в области высоких температур и, соответственно, высокой проводимости. Для этого в близких по составу к стехиометрическим кристаллах $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$, выращенных из расплава конгруэнтного состава ($R \approx 0.946$), содержащего $\sim 5.5 \text{ wt\% K}_2\text{O}$, в широком интервале температур ($\sim 300\text{--}850 \text{ K}$) изучены пьезоэлектрические, диэлектрические (действительная и мнимая части: ϵ' и ϵ'') свойства и ионная проводимость на фиксированных частотах 10^2 , 10^3 , 10^4 , 10^5 Hz и методом спектроскопии комплексного импеданса в диапазоне частот $20 \text{ Hz} - 1 \text{ MHz}$. Показано, что явление пьезорезонанса в этих кристаллах будет наблюдаться в определенном диапазоне температур ΔT (и соответственно величин $\Delta\tau_V$) и частот $\Delta\omega_R$ при соблюдении условия $\tau_V^{-1} \ll \omega_R$.

Таким образом, использование пьезоэлектрических резонаторов на основе кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$ в области высоких температур возможно при вполне определенных кинетических параметрах процесса транспорта заряда (τ_V) в планируемом рабочем температурном диапазоне (ΔT) и соответствующих этим параметрам частотах пьезорезонанса (ω_R).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] М.Е. Lines, А.М. Glass. Principles and application of ferroelectrics and related materials. Clarendon Press, Oxford. (1977). 680 p.
- [2] Ю.С. Кузьминов Ниобат и танталат лития — материалы для нелинейной оптики. Наука, М. (1975). 223 с.
- [3] А. R uber. Chemistry and Physics of lithium niobate. In: Current Topics in Material Sciences / Ed. E. Kaldis. North-Holland Publishing Company, Amsterdam. (1978). V. 1. P. 481.
- [4] Ю.С. Кузьминов. Электрооптический и нелинейнооптический кристалл ниобата лития. Наука, М. (1987). 264 с.
- [5] Н.В. Сидоров, Т.Р. Волк, Б.Н. Маврин, В.Т. Калинин. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны. Наука, М. (2003). 255 с.
- [6] М.Н. Палатников, Н.В. Сидоров, С.Ю. Стефанович, В.Т. Калинин. Неорган. материалы **34**, 8, 903 (1998).
- [7] K. Polgar, A. Peter, L. Kovacs, G. Corradi, Zs. Szaller. J. Cryst Growth. **177**, 3-4, 211 (1997).

- [8] И.В. Бирюкова, В.Т. Габриелян, В.Т. Калинин, М.Н. Палатников. Тезисы докл. IX Нац. конф. по росту кристаллов. М. (2000). 443 с.
- [9] А.А. Аникьев, М.Ф. Умаров. Оптика и спектроскопия **125**, 1, 19 (2018).
- [10] Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников, В.Т. Калинин. Оптика и спектроскопия **82**, 1, 38 (1997).
- [11] Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников, Ю.А. Серебряков, Е.Л. Лебедева, В.Т. Калинин. Неорган. материалы **33**, 4, 496 (1997).
- [12] М.Н. Палатников, Н.В. Сидоров, И.В. Бирюкова, О.Б. Щербина, В.Т. Калинин. Перспективные материалы **2**, 93 (2011).
- [13] М.Н. Палатников, Н.В. Сидоров, О.В. Макарова, И.В. Бирюкова. Фундаментальные аспекты технологии сильно легированных кристаллов ниобата лития. Изд-во ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты. (2017). 241 с.
- [14] М.Н. Палатников, В.А. Сандлер, Н.В. Сидоров, О.В. Макарова. Изв. СПбГТИ (ТУ) **37**, 75 (2017).
- [15] Акустические кристаллы. Справочник / Под ред. М.П. Шаскольской. Наука, М. (1982). 632 с.
- [16] М.Н. Палатников, В.А. Сандлер, Н.В. Сидоров, О.В. Макарова, И.В. Бирюкова, И.Н. Ефремов, Д.В. Иваненко. ФГТ **57**, 1515 (2015).
- [17] M.N. Palatnikov, V.A. Sandler, O.V. Makarova, N.V. Sidorov, D.V. Manukovskaya, I.N. Efremov, I.V. Biryukova, K. Vormanis. Integrated Ferroelectrics **173**, 1, 1 (2016).
- [18] М.Н. Палатников, В.А. Сандлер, Н.В. Сидоров, О.В. Макарова. Неорган. материалы **52**, 2, 180 (2016).
- [19] М.Н. Палатников, В.А. Сандлер, Н.В. Сидоров, И.В. Бирюкова, О.В. Макарова. Неорган. материалы **52**, 12, 1368 (2016).
- [20] М.Ф. Вукс. Электрические и оптические свойства молекул и конденсированных сред. Изд-во ЛГУ. Л. (1984). 349 с.
- [21] Дж. Хладик. Физика электролитов. Мир, М. (1978). 556 с.

Редактор Д.В. Жуманов