

05

Исследование механизмов изменения степени униполярности при термической обработке сильно легированных кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$

© 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, Федеральный исследовательский центр „Кольский научный центр РАН“, 184209 Апатиты, Россия
e-mail: palat_mn@chemy.kolasc.net.ru

Поступило в Редакцию 13 февраля 2018 г.
В окончательной редакции 21 января 2020 г.
Принято к публикации 4 февраля 2020 г.

Путем сравнения с температурным поведением номинально чистых кристаллов LiNbO_3 конгруэнтного состава рассмотрены феноменологические механизмы повышения униполярности при термической обработке в условиях короткого замыкания сильно легированных кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$. Показано, что увеличение униполярности и соответственно процесс исчезновения доменной структуры в сильно легированных кристаллах $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$ запускается термическим распадом заряженных полярных кластеров, стабилизирующих доменные границы. Процесс распада полярных кластеров сопровождался резкой скачкообразной инжекцией дополнительных носителей заряда (катионов Li^+). Вследствие этого проводимость кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$ при температуре выше 800 К на порядок больше, чем у номинально чистых кристаллов LiNbO_3 конгруэнтного состава. Это приводит к распаду доменной структуры в кристаллах $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$ в отличие от кристаллов LiNbO_3 конгруэнтного состава.

Ключевые слова: кристаллы, ниобат лития, легирование, статический пьезоэлектрический эффект, униполярность, домены, полярные кластеры.

DOI: 10.21883/JTF.2020.08.49539.69-18

Введение

Кристалл ниобата лития (LiNbO_3) — многолетний центр притяжения интересов специалистов интегральной и нелинейной оптики, акустоэлектроники, квантовой электроники, физики твердого тела [1,2]. Интерес к исследованию сильно легированных кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$ (~ 4.0–9.0 mol.% ZnO в расплаве) в первую очередь обусловлен высокой стойкостью к оптическому повреждению [3].

В кристаллах LiNbO_3 известно существование так называемых „упрямых“ доменов, не исчезающих при переключении поляризации и представляющих собой клиновидные несквозные домены с заряженными косыми стенками [4]. Монодоменизация выращенных кристаллов ниобата лития не приводит к идеальной униполярности, и в результате в объеме монодоменизированного кристалла могут оставаться антипараллельные „упрямые“ домены. Процесс монодоменизации представляет собой охлаждение кристалла в постоянном электрическом поле от температур, несколько превышающих точку Кюри $T_C \sim 1400\text{--}1450$ К и не слишком отличающихся от области плавления. При этом ионная проводимость кристалла по Li^+ превышает 10^{-4} ($\Omega \cdot \text{cm}$) $^{-1}$ и в электрическом поле фактически происходит твердофазный электролиз кристалла LiNbO_3 . В этих условиях электроды, полностью обратимые по Li^+ , неосуществимы, что приводит к появлению градиентов концентрации

основных компонентов в объеме кристалла и соответственно к образованию структурных дефектов, которые могут стабилизировать „упрямую“ доменную структуру. Кроме того, в сильно легированных кристаллах LiNbO_3 , таких как $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$, формируются полярные кластеры, образованные локализованными вдоль полярной оси примесными и собственными дефектами [3]. Подобные полярные кластеры могут дополнительно стабилизировать доменную структуру кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$ по сравнению с номинально чистыми кристаллами LiNbO_3 .

В настоящей работе в широком интервале температур (~ 350–900 К) сравниваются проводимость и диэлектрическая проницаемость, а также изменение степени униполярности при термической обработке исследованных ранее сильно легированных кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$ и номинально чистых кристаллов LiNbO_3 конгруэнтного состава. Проведена оценка возможных механизмов изменения степени униполярности сильно легированных кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$, связанных со скачкообразными аномалиями на температурных зависимостях диэлектрической проницаемости и проводимости в области температур ~ 800 К.

Методика эксперимента

Гранулированная шихта ниобата лития с высокой насыпной плотностью (~ 3.4 г/см³) для выращивания кри-

сталлов LiNbO_3 и $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$ получена тщательным смешением $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{--Li}_2\text{CO}_3$ или $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{--ZnO--Li}_2\text{CO}_3$ 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 LiNbO_3 и $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$ диаметром 40 мм и длиной цилиндрической части $\sim 35\text{--}40$ мм 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. С целью снятия термоупругих напряжений все выращенные кристаллы подвергались термической обработке при $T = 1473$ К в течение 24 ч. Кристаллы были монодоменизированы методом высокотемпературного электродиффузионного отжига (ВТЭДО) путем приложения постоянного электрического поля при охлаждении кристалла со скоростью 20 К/ч в температурном интервале $\sim 1570\text{--}1170$ К. Контроль степени монодоменичности осуществлялся методом анализа частотной зависимости электрического импеданса и путем определения величины статического пьезомодуля (d_{333s}) кристаллической булы.

Исследования дисперсии диэлектрических свойств и проводимости кристаллов LiNbO_3 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 держателя обеспечивала пренебрежимо малые значения монтажных реактивных параметров и собственной параллельной проводимости. Система термостатирования в диапазоне $\sim 300\text{--}1000$ К обеспечивала стабильность температуры ± 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 $\pm 0.5 \mu\text{V}$.

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

Значения пьезоэлектрического модуля d_{333} получены прямыми измерениями поляризационного заряда, индуцированного статической механической нагрузкой образца указанной геометрии. Для измерения величины поляризационного заряда использовали электрометрический измеритель Keithley 6514. Нагрузка на образец создавалась методом ступенчатого нагружения с помо-

щью восьми одинаковых грузов весом ~ 8.5 N каждый, действующих в направлении z .

Результаты и обсуждение

Ранее в работах [6–10] сообщалось об аномальных температурных зависимостях диэлектрических свойств и проводимости кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$, в которых при температуре $T^* \approx 800 \pm 10$ К наблюдалось скачкообразное увеличение проводимости и диэлектрической проницаемости. При этом в широком диапазоне температур как ниже, так и выше T^* зависимость $\sigma(T)$ следует закону Аррениуса со значением энthalпии активации проводимости $H_a \approx 1.2\text{--}1.3$ eV [6–10], характерным для ионной проводимости по Li^+ в структуре LiNbO_3 [11]. Было показано, что наблюдающаяся при $T > T^*$ низкочастотная диэлектрическая дисперсия обусловлена вкладом высокой ионной проводимости в измеренные значения ε' [6–10]. Кроме того, как в полидоменных, так и в монодоменизированных кристаллах $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$ в результате высокотемпературного отжига в условиях короткого замыкания было обнаружено возникновение или (для монодоменизированных кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$) существенное увеличение спонтанной униполярности [6–10]. Значение измеренного в статическом режиме пьезомодуля d_{333s} для исходно полидоменного кристалла $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$, подвергнутого отжигу в условиях короткого замыкания, достигало величины $\sim 16.2 \cdot 10^{-12}$ C/N, что превышает максимальные значения пьезомодуля d_{333} , приводимые в справочной литературе для монодоменизированных кристаллов LiNbO_3 , а также значение d_{333} для принудительно монодоменизированных кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$ [6,7,10]. С точки зрения статического пьезоэлектрического эффекта, подобное состояние исходно полидоменного кристалла $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$ можно считать близким к монодоменному и, следовательно, метастабильным.

В то же время номинально чистые кристаллы LiNbO_3 конгруэнтного состава как исходно полидоменные, так и подвергнутые монодоменизации, по крайней мере при температурах меньше ~ 900 К, не испытывают существенных аномальных особенностей в температурном поведении диэлектрических свойств и проводимости (рис. 1).

В широком диапазоне температур ($\sim 600\text{--}900$ К) зависимость $\sigma(T)$ следует закону Аррениуса с одним и тем же значением энthalпии активации проводимости $H_a \approx 1.28$ eV, характерным для ионной проводимости по Li^+ [11] (рис. 1). При более низких температурах энthalпия активации проводимости $H_a \approx 0.58$ eV, что соответствует энергии активации поляронов в кристаллах LiNbO_3 [12] (рис. 1, а). При $T \sim 650\text{--}720$ К на зависимостях $\varepsilon'(T)$ наблюдаются размытые горбообразные аномалии, очевидно, релаксационной природы: их температуры смещаются вверх при увеличении частоты

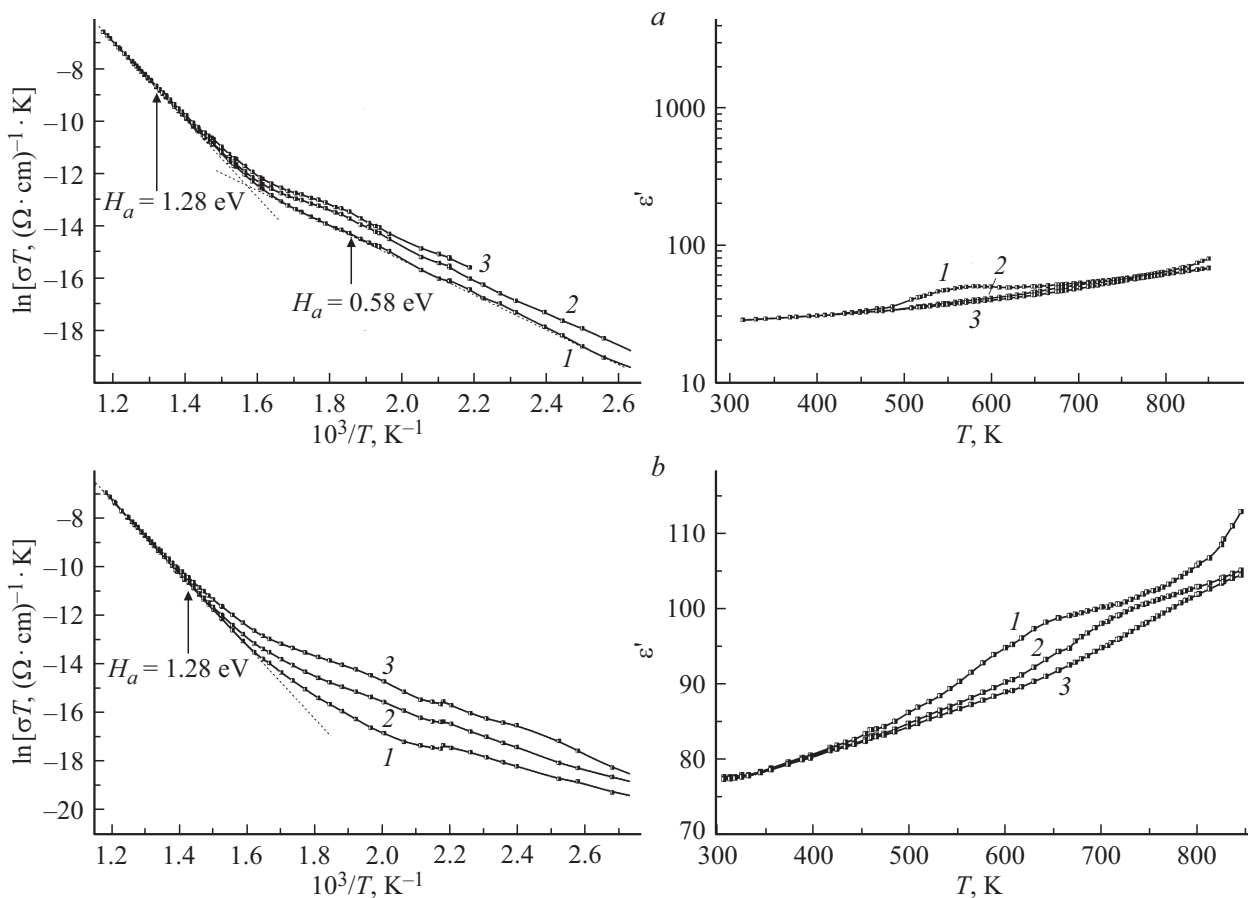


Рис. 1. Характерные температурные зависимости удельной проводимости полидоменных (а) и монодоменизированных (б) номинально чистых кристаллов LiNbO₃ конгруэнтного состава, z-ориентация. 1 — 100 Hz, 2 — 1 kHz, 3 — 10 kHz.

измерительного поля и практически исчезают при частоте 10 kHz (рис. 1).

Была исследована дисперсия комплексного импеданса кристаллов LiNbO₃. Как известно [13], анализ диаграмм импеданса или адмиттанса позволяет корректно выделить вклад объемной проводимости в результаты измерений, а также получить температурные зависимости статической удельной проводимости $\sigma_{sv}(T)$ и времени релаксации объемной проводимости образцов $\tau_v(T)$. Характерный вид диаграмм импеданса как исходно полидоменного, так и подвергнутого монодоменизации кристалла LiNbO₃ z-ориентации приведен на рис. 2. В исследованном интервале температур как для исходно полидоменных, так и для подвергнутых монодоменизации номинально чистых кристаллов LiNbO₃ конгруэнтного состава наблюдается один хорошо разрешенный релаксационный процесс дебаевского типа, причем эффекты поляризации электродов [14] практически не проявляются (рис. 2).

В результате анализа [14] диаграмм импеданса исходно полидоменного и подвергнутого монодоменизации кристаллов LiNbO₃, полученных при различных температурах, построены зависимости статической проводимости $\sigma_{sv}(T)$ и времени релаксации $\tau_v(T)$, приведенные

на рис. 3. Обработка диаграмм импеданса, в частности, позволяет уточнить энтропию активации проводимости H_a и рассчитать значения транспортной (H_m) и френкелевской (H_F) энтропий [14]. Как известно, энтропия активации ионной проводимости представляет собой сумму двух вкладов:

$$H_a = H_m + \frac{1}{2}H_F. \tag{1}$$

Вид температурных зависимостей статической удельной проводимости $\sigma_{sv}(T)$ LiNbO₃ конгруэнтного состава удовлетворяет закону Аррениуса:

$$\sigma_{sv}(T) = A_0 \exp\left(-\frac{H_a}{kT}\right), \tag{2}$$

где A_0 — предэкспоненциальный множитель, H_a — энтропия активации проводимости, k — постоянная Больцмана. Зависимость $\tau(T)$ также удовлетворяет закону Аррениуса:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{H_m}{kT}\right), \tag{3}$$

где τ_0 — предэкспоненциальный множитель, близкий к значению периода тепловых колебаний ионов, H_m —

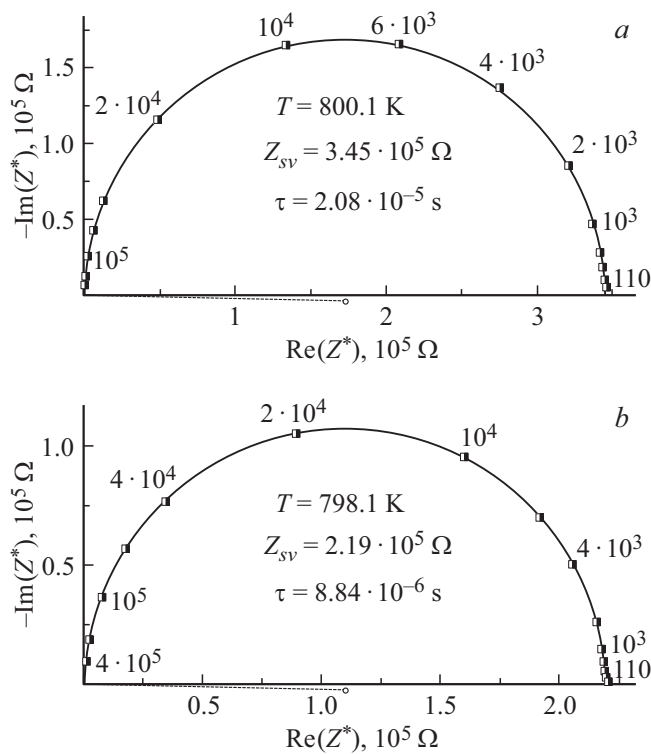


Рис. 2. Характерные диаграммы импеданса полидоменного (а) и монодоменированного (б) номинально чистого кристалла LiNbO_3 конгруэнтного состава в диапазоне температур $\sim 600\text{--}900\text{ K}$, z -ориентация. Частоты измерительного поля указаны на рисунке в Hz .

транспортная энтальпия. Анализ зависимостей (1)–(3) показал, что, как и полагается ионным проводникам, $H_a > H_m$. В то же время в широком интервале температур энтальпия образования дефектов по Френкелю для монодоменированного кристалла невелика ($H_F \approx 0.16\text{ eV}$) по сравнению с таковой для исходно полидоменного кристалла LiNbO_3 ($H_F \approx 0.24\text{ eV}$), что является еще одним подтверждением более высокой концентрации точечных дефектов структуры в кристалле LiNbO_3 , подвергнутом процедуре монодоменизации, т. е. поскольку значение H_F мало, осуществление ионного транспорта происходит без образования дополнительных точечных дефектов. Для монодоменированного кристалла LiNbO_3 характерно то, что в отличие от полидоменного при $T > 600\text{ K}$ энтальпия активации проводимости на фиксированных частотах и статической проводимости имеет одно и то же численное значение ($H_a = 1.28\text{ eV}$), что может служить еще одним подтверждением его более высокой дефектности (рис. 1 и 3).

С целью проверки влияния высокотемпературного отжига в условиях короткого замыкания на униполярность при комнатной температуре выполнены измерения статического пьезоэлектрического эффекта исходно полидоменного кристалла LiNbO_3 и монодоменированного кристалла LiNbO_3 (рис. 4). Для кристаллов

$\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$ эти исследования тщательно выполнены в работах [6–10]. Основная идея этих экспериментов состоит в том, что в статических условиях измеренное значение пьезоэлектрического модуля (в геометрии d_{333s}) линейно зависит от степени униполярности образца x_i [6–10]. Измерения по определению прямого пьезоэффекта при малой проводимости LiNbO_3 при T_{room} можно считать надежным и достаточно чувствительным „индикатором“ изменений доменной структуры образца.

На рис. 4 отчетливо видно, что отжиг в условиях короткого замыкания исходно полидоменного кристалла LiNbO_3 конгруэнтного состава не привел к повышению степени его униполярности ($d_{333} \approx 0$) (рис. 4, кривая 1). Для принудительно монодоменированного кристалла LiNbO_3 конгруэнтного состава униполярность также практически не изменилась (рис. 4, кривая 2). После отжига для него значение d_{333} увеличилось с $\sim 9.71 \cdot 10^{-12}$ (не приведено на рис. 4) до $\sim 9.74 \cdot 10^{-12}\text{ C/N}$, что соответствует среднему диапазону значений d_{333} для кристалла LiNbO_3 [15]. При этом увеличение d_{333} на $0.03 \cdot 10^{-12}\text{ C/N}$ укладывается в диапазон ошибки измерений. В то же время для исходно полидоменных кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$ униполярность радикально возросла от $d_{333} \approx 0$ до значения $d_{333} \sim 16.2 \cdot 10^{-12}\text{ C/N}$, что выше верхнего предела значений d_{333} для кристалла LiNbO_3 [15], а для монодоменированных кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$ после отжига в закороченном состоянии пьезомодуль d_{333} увеличивался на 15–20% [6,7,10].

Известно, что вся идеология доменной структуры построена на представлениях о кристалле как об идеальном диэлектрике. Считается, что в монодоменном сегнетоэлектрике энергия деполяризующего поля (E_d), пропорциональная величине спонтанной поляризации (P_S), увеличивает термодинамический потенциал (G). Если это поле не экранируется (например, в объеме кристалла отсутствуют подвижные заряды), то разбиение на домены разрешает парадокс Айзу и оказывается единственным механизмом минимизации термодинамического потенциала G [1,16,17]. Последнее есть необходимое условие равновесного состояния кристалла. Однако возникновение доменной структуры дает еще два вклада в потенциал.

1. Доменная стенка имеет конечную толщину и, поскольку в доменах-соседях P_S имеет разные направления, возникает большой $\text{grad}P$. Соответствующий вклад в потенциал ΔG_g пропорционален $(\text{grad}P)^2$ и при этом $\Delta G_g > 0$ [16].

2. Второй вклад определяется пьезоэлектрическим эффектом: из-за разнонаправленной P_S стенка оказывается механически напряженной. Причем эти напряжение и деформация пространственно неоднородны. В результате механическая энергия доменной стенки тоже дает положительный вклад в потенциал ($\Delta G_m > 0$) [1].

Оба этих эффекта увеличивают термодинамический потенциал. Таким образом, доменная структура как бы „балансирует“ между противоположными тенденциями,

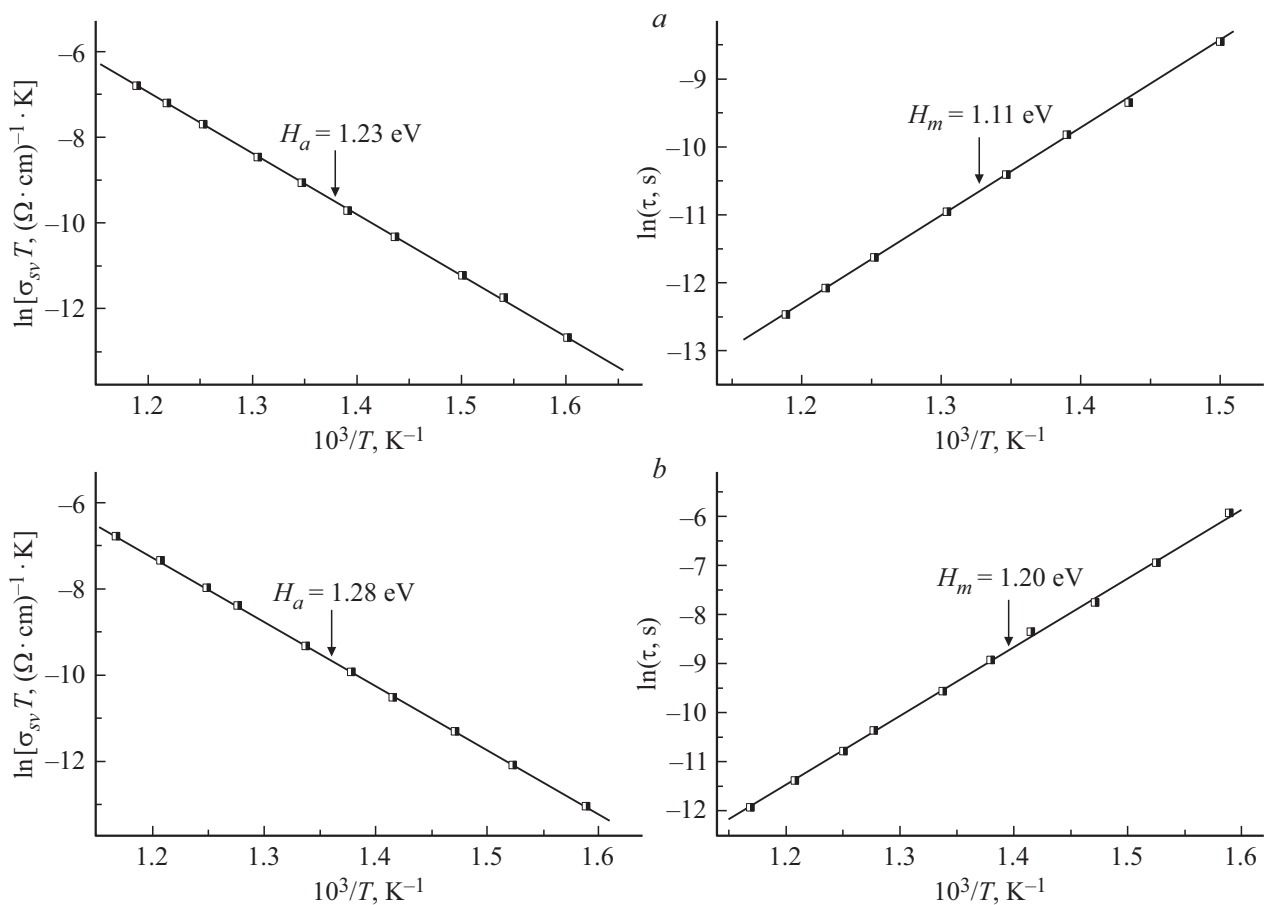


Рис. 3. Температурные зависимости объемной статической проводимости и времени релаксации полидоменного (а) и монодоменизированного (б) номинально чистого кристалла LiNbO_3 конгруэнтного состава, z -ориентация.

что и определяет реальные размеры доменов в кристаллах. Если в кристалле появляются условия, позволяющие свести к минимуму деполяризующее поле, то у кристалла не остается никаких термодинамических „мотивов“ к разбиению на домены. Такую возможность предоставляет высокая проводимость, например, высокая статическая проводимость σ_{dc} , обусловленная подвижными носителями: при $E_d \neq 0$ возникает ток с плотностью

$$j = \sigma_{dc} E_d. \quad (4)$$

С течением времени приток свободного заряда компенсирует связанный (поляризационный) заряд, т.е. сводит к минимуму энергию поля E_d . Очевидно, что этот эффект тем сильнее, чем больше σ_{dc} . Поэтому, в частности, в сегнетиках с весьма высокой проводимостью (характерный пример — сульфид сурьмы SbSI) „электрическая“ доменная структура не возникает вообще [1]. Видно также, что полная компенсация связанного заряда, так же как и образование доменов, восстанавливает симметрию параэлектрической фазы и проблемы с парадоксом Айзу не возникает [1,17].

Эти соображения являются общими для всех сегнетоэлектрических кристаллов, поскольку не связаны с кон-

кретной структурой кристалла. Они должны быть справедливы и для кристаллов LiNbO_3 . В кристаллах LiNbO_3 при умеренных температурах вблизи T_{room} σ_{dc} мала, а значения P_S и E_d сравнительно велики [1–3]. Поэтому очевидно, что описанная картина может наблюдаться только при достаточно высоких температурах. С другой стороны, явление исчезновения доменной структуры, сопровождаемое резким увеличением униполярности, наблюдается для сильно легированных кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$ [6–10] и отсутствует, как показано выше, в номинально чистых как исходно полидоменных, так и монодоменизированных кристаллах LiNbO_3 конгруэнтного состава (рис. 4). Кристалл LiNbO_3 как нестехиометрическая фаза переменного состава, дефицитная по литию, имеет высокую концентрацию антиструктурных дефектов Nb_{Li} (катионов Nb, находящихся в позициях катионов Li идеальной стехиометрической структуры) и катионных вакансий в позиции лития V_{Li} [3]. Такие дефекты практически отсутствуют в структуре сильно легированных кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$ или их концентрация сведена к минимуму [3,18]. Зато в сильно легированных кристаллах LiNbO_3 , таких как $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$, формируются заряженные полярные кластеры (комплексные дефекты), состоящие из примесного катиона (Zn^{2+}) в

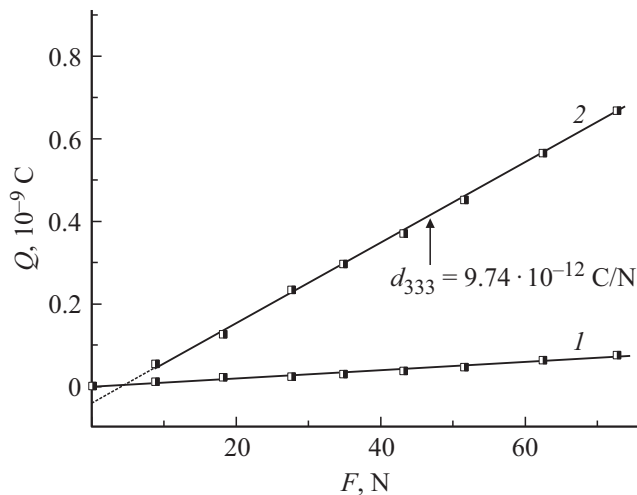


Рис. 4. Зависимости поляризационного заряда от силы, действующей нормально поверхности (001), z-ориентация: 1 — исходно полидоменного номинально чистого кристалла LiNbO_3 конгруэнтного состава, $d_{333} \approx 0$; 2 — монодоменизированного номинально чистого кристалла LiNbO_3 конгруэнтного состава, $d_{333} \approx 9.74 \cdot 10^{-12}$ C/N. Кристаллы прошли отжиг в условиях короткого замыкания при $T = 1270$ K в течение 48 h.

окружении собственных дефектов кристалла, образованных катионами лития, ниобия и вакансиями, положение которых может быть отлично от такового в идеальной стехиометрической структуре LiNbO_3 [3]. При этом важную роль в формировании такого кластера могут играть протоны, образующие в структуре кристалла LiNbO_3 водородную связь с атомами кислорода [12]. Подобные кластеры могут совершенно по иному стабилизировать доменную структуру кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$ по сравнению с номинально чистыми кристаллами LiNbO_3 . Если домены в кристаллах $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$ имеют заряженные стенки, то при их ликвидации, сопровождаемой распадом стабилизирующих их полярных кластеров, заряд должен выделиться в свободном виде. Это приводит к аномальному скачкообразному поведению зависимостей $\sigma(T)$ и $\varepsilon'(T)$ в кристаллах $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$ вблизи температуры $T^* \approx 800$ K [6–10]. При этом наличие аномалий на температурных зависимостях $\sigma(T)$ и $\varepsilon'(T)$ при вполне определенной температуре ($\sim 800 \pm 10$ K) подтверждает, что процесс эволюции доменной структуры запускается, скорее всего, термическим распадом заряженных кластеров, стабилизирующих заряженные доменные границы, что приводит к скачкообразной инжекции дополнительных носителей заряда. Действительно, аномальный скачкообразный рост проводимости в кристаллах $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$ при $T \approx 800$ K приводит к тому, что если при $T < \sim 800$ K проводимость кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$ и LiNbO_3 практически одинакова, то при $T > 800$ K она выше почти на порядок (рис. 1 и [6–10]). Именно этим, по-видимому, и объясняются отличия в

поведении при высоких температурах доменной структуры кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$ и LiNbO_3 .

Вместе с тем компенсация поляризационного заряда свободным зарядом не может произойти мгновенно и имеет определенную кинетику. Кроме того, доменная стенка может быть „закреплена“, помимо полярных кластеров, другими локальными скоплениями точечных дефектов или макродефектами. Это можно представить как потенциальный барьер конечной высоты H_D , и тогда классическая вероятность его преодоления $\sim \exp(-H_D/kT) < 1$. Это объясняет тот факт, что при $T^* \approx 800$ K = const исчезновение доменов и соответственно скачок проводимости в кристаллах $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$ развиваются во времени от ~ 30 min до нескольких часов [6–10]. Это время, по-видимому, зависит от конкретной конфигурации дефектов, во многом определяемой методом легирования кристаллов [19], а также концентрацией примеси в сильно легированных кристаллах LiNbO_3 [6–10].

С другой стороны, если при высокой температуре домены исчезают, то при охлаждении в условиях короткого замыкания до T_{room} униполярное состояние сохраняется, что сопровождается сохранением увеличенного значения пьезомодуля d_{333} при T_{room} , пропорционального скачку проводимости $\Delta\sigma$ при $T^* \approx 800$ K [10]. Очевидно, что такое состояние метастабильно. Если ликвидация доменов характеризуется зависящей от температуры кинетикой, то же справедливо и для обратного процесса. Поэтому если охлаждение происходит сравнительно быстро (в нашем случае за ~ 1.5 h), то сохранение униполярности при T_{room} подобно результату закалки. Это не удивительно, поскольку монодоменное состояние кристалла LiNbO_3 , полученное в результате стандартной монодоменизации, также метастабильно [1,17].

Заключение

Рассмотрены феноменологические механизмы повышения униполярности при термической обработке сильно легированных кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$. Показано, что, когда в кристалле появляются условия, позволяющие свести к минимуму деполаризующее поле (например, приток свободного заряда компенсирует связанный поляризационный заряд и сводит к минимуму энергию деполаризующего поля E_d), происходит распад доменной структуры и соответственно увеличение униполярности кристалла. В кристаллах $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$ процесс эволюции доменной структуры запускается термическим распадом заряженных полярных кластеров, стабилизирующих доменные границы. Это приводит к скачкообразной инжекции дополнительных носителей заряда. При этом аномальный скачкообразный рост проводимости в кристаллах $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$ при $T^* \approx 800$ K приводит к тому, что если при $T < 800$ K проводимость кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$ и LiNbO_3 практически одинакова, то при $T > 800$ K она выше почти на порядок.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] *Lines M.E., Glass A.M.* Principles and Application of Ferroelectrics and Related Materials.: Clarendon Press. Oxford, 1977. 680 p.
- [2] *Кузьминов Ю.С.* Ниобат и танталат лития — материалы для нелинейной оптики. М.: Наука, 1975. 223 с.
- [3] *Сидоров Н.В., Волк Т.Р., Маврин Ю.Н., Калинин В.Т.* Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны. М.: Наука, 2003. 255 с.
- [4] *Shur V.Ya., Rumyantsev E.L., Nikolaeva E.V., Shishkin E.I.* // Appl. Phys. Lett. 2000. Vol. 77. N 22. P. 3636–3638. DOI:10.1063/1.1329327
- [5] *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. 2002 (переиздание). 302 с.
- [6] *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. [*Palatnikov M.N., Sandler V.A., Sidorov N.V., Makarova O.V., Biryukova I.V., Efremov I.N., Ivanenko D.V.* // Phys. Solid State. 2015. Vol. 57. N 8. P. 1541–1546.] DOI:10.1134/S1063783415080235
- [7] *Palatnikov M.N., Sandler V.A., Makarova O.V., Sidorov N.V., Manukovskaya D.V., Efremov I.N., Biryukova I.V., Bormanis K.* // Integrated Ferroelectrics. 2016. Vol. 173. N 1. P. 119–127. DOI:10.1080/10584587.2016.1186431
- [8] *Палатников М.Н., Сандлер В.А., Сидоров Н.В., Макарова О.В.* // Неорганические материалы. 2016. Т. 52. № 2. С. 180–186. [*Palatnikov M.N., Sandler V.A., Sidorov N.V., Makarova O.V.* // Inorganic Materials. 2016. Vol. 52. N 2. P. 147–152.] DOI:10.1134/S0020168516020114
- [9] *Палатников М.Н., Сандлер В.А., Сидоров Н.В., Бирюкова И.В., Макарова О.В.* // Неорганические материалы. 2016. Т. 52. № 12. С. 1368–1374. [*Palatnikov M.N., Sandler V.A., Sidorov N.V., Biryukova I.V., Makarova O.V.* // Inorganic Materials. 2016. Vol. 52. N 12. P. 1291–1296.] DOI:10.1134/S0020168516120086
- [10] *Палатников М.Н., Сандлер В.А., Сидоров Н.В., Макарова О.В.* // Известия СПбГТИ (ТУ). 2016. № 37. С. 75–84.
- [11] *Niitsu G.T., Nagata H., Rodrigues A.C.M.* // J. Appl. Phys. 2004. Vol. 95. P. 3116–3119. DOI: 10.1063/1.1647263
- [12] *Volk T.R., Wöhlecke M.* Lithium Niobate. Defects, Photorefraction and Ferroelectric Switching. Berlin: Springer-Verlag, 2008. 250 p.
- [13] *Jonscher A.K.* Dielectric relaxation in solids. CD London: Press Ltd, 1983.
- [14] *Хладик Дж.* Физика электролитов. М.: Мир, 1978. 556 с.
- [15] *Акустические кристаллы. Справочник: / Под ред. М.П. Шаскольской.* М.: Наука, 1982. 632 с.
- [16] *Струков Б.А., Леванюк А.П.* Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. М.: Наука, 1983. 240 с.
- [17] *Барфут Дж., Тейлор Дж.* Полярные диэлектрики и их применения. / Пер. с англ. под ред. Л.А. Шувалова, М.: Мир, 1981.
- [18] *Palatnikov M.N., Sidorov N.V., Manukovskaya D.V., Makarova O.V., Aleshina L.A., Kadetova A.V.* // J. American Ceramic Society. 2017. Vol. 100. N 8. P. 3703–3711. DOI: 10.1111/jace.14851
- [19] *Palatnikov M.N., Birukova I.V., Masloboeva S.M., Makarova O.V., Manukovskaya D.V., Sidorov N.V.* // J. Crystal Growth. 2014. Vol. 386. P. 113–118. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2013.09.038