

Исследование электрических характеристик кристаллов гомогенного легирования $\text{LiNbO}_3:\text{Zn,Mg}$ в интервале температур 450–900 К

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

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева —
Федеральный исследовательский центр „Кольский научный центр РАН“,
184206 Апатиты, Россия
e-mail m.palatnikov@ksc.ru

Поступило в Редакцию 28 декабря 2019 г.

В окончательной редакции 19 февраля 2020 г.

Принято к публикации 19 февраля 2020 г.

В серии исходно полидоменных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn,Mg}$, полученных методами гомогенного легирования, в области концентраций $\sim 1 \pm 0.02 \text{ mol.}\% \text{ MgO}$ и $\sim 3.0\text{--}4.6 \text{ mol.}\% \text{ ZnO}$ в кристалле, вблизи $T^* \approx 800 \text{ K}$ обнаружено скачкообразное повышение температурных зависимостей проводимости $\sigma(T)$ и диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T)$, сопровождающееся проявлением низкочастотной диэлектрической дисперсии. В этих кристаллах при $T > T^*$ наблюдаются необычно высокие для катионных проводников значения энthalпии активации $H_a (\approx 1.76\text{--}2.07 \text{ eV})$ и транспортной энthalпии $H_m (\approx 1.55\text{--}2.01 \text{ eV})$, тогда как при $T < T^*$ обе величины характерны для проводимости по катиону Li^+ в кристаллах LiNbO_3 ($H_a \approx 1.2\text{--}1.4 \text{ eV}$ и $H_m \approx 1.1\text{--}1.28 \text{ eV}$). Аномальное для кристаллов со структурой LiNbO_3 увеличение H_a и H_m , по-видимому, обусловлено образованием в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Zn,Mg}$ в высокотемпературной области с повышенной проводимостью ($T > T^*$) ассоциированных вакансий (бивакансий) с конечной энергией связи и с парным коррелированным перескоком ионов Li^+ .

Ключевые слова: кристаллы, легирование, электрические свойства, бивакансии.

DOI: 10.21883/JTF.2020.12.50125.439-19

Введение

Кристалл ниобата лития (LiNbO_3) — центр притяжения интересов специалистов интегральной и нелинейной оптики, акустоэлектроники, квантовой электроники, физики твердого тела [1–4]. В свою очередь интерес к исследованию кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ обусловлен их высокой стойкостью к оптическому повреждению и возможностью использования в планарной технологии оптических преобразователей на периодически поляризованных структурах [5–8]. В то же время в кристаллах двойного легирования $\text{LiNbO}_3:\text{Zn,Mg}$ наблюдается сдвиг края поглощения в коротковолновую область и имеет место существенное повышение нелинейно-оптических коэффициентов, что определяет интерес к исследованию этих кристаллов [9,10].

При исследованиях температурных зависимостей диэлектрических свойств полидоменных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ нами было обнаружено аномальное скачкообразное увеличение удельной проводимости образцов z -ориентации в окрестности $T^* \sim 760\text{--}810 \text{ K}$ [11]. Подобное температурное поведение проводимости наблюдалось ранее и для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, прошедших процедуру монодоменизации [11,12]. Как для исходно полидоменных, так и для монодоменизированных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ эффект сопровождается значительным увеличением степени униполярности [11,12], причем для полидоменных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ униполярность возрастает до состояния, близкого к мо-

нодоменному [11,12], а для монодоменизированных кристаллов сопровождается разрушением остаточной „упрямой“ доменной структуры [11–13]. Как показано в работах [11,12], эффект скачкообразного увеличения проводимости кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ наблюдается в сравнительно узкой концентрационной области ($\sim 5.4\text{--}6.8 \text{ mol.}\% \text{ ZnO}$ в расплаве) вблизи основного концентрационного порога ($\sim 6.8 \text{ mol.}\% \text{ ZnO}$ в расплаве и $5.2 \text{ mol.}\% \text{ ZnO}$ в кристалле [12,14]). При исследовании импеданса в широком интервале температур и частот установлено, что эффект сопровождается низкочастотной диэлектрической дисперсией и наиболее отчетливо выражен на температурных зависимостях статической проводимости и времени релаксации [11,12]. Этот результат позволяет предположить скачкообразное увеличение в окрестности T^* не только концентрации носителей (катионов Li^+), но и их дрейфовой подвижности [11,12]. Кроме того, было показано [13], что в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ при комнатной температуре вновь созданное униполярное состояние долговременно (годы) сохраняется, хотя и является, по-видимому, метастабильным. Качественно подобные явления наблюдались и в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$. Однако в количественном отношении они были выражены намного слабее, и поэтому основное внимание было уделено исследованию кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ [11,12]. Имеющиеся экспериментальные данные, в том числе относящиеся к кристаллам $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$, позволяют предположить возможность возникновения и долговременную устойчивость спонтанной

униполярности, которая может возрасти и в кристаллах с двойным легированием $\text{LiNbO}_3:\text{Zn,Mg}$ при наличии в них подобных температурных аномалий проводимости. Причем понятно, что этот эффект может иметь вполне определенное прикладное значение. Кроме того, ранее было показано, что физические характеристики кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Me}$ (Me:Zn или Mg) заметно зависят от способа легирования [12,15]. Среди разновидностей методов легирования основными являются прямое и гомогенное [12]. Первый метод заключается в добавлении легирующего оксида в шихту перед наплавлением тигля [12]. Второй предполагает, что либо исходная шихта для выращивания кристаллов ($\text{LiNbO}_3:\text{Me}$), либо компоненты для ее синтеза ($\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Me}$) получены в жидкой фазе с идеальным (гомогенным) перемешиванием матрицы (LiNbO_3 или Nb_2O_5) и легирующего компонента ($\text{MeO}:\text{ZnO}$ или MgO) [12]. Наблюдаемые в работах [11,12] эффекты скачкообразного повышения проводимости и спонтанной униполярности обусловлены изменением конфигурации комплексных дефектов структуры кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Me}$ в окрестности температуры T^* . Поэтому логично предположить, что они количественно зависят от метода легирования кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Me}$. Следует добавить, что все кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, исследованные в работах [11,12], были получены методом прямого легирования [12].

В настоящей работе исследованы температурные зависимости электрических свойств исходно полидоменных кристаллов гомогенного легирования $\text{LiNbO}_3:\text{Zn,Mg}$ с целью обнаружения эффектов скачкообразного повышения проводимости и определения концентрационного интервала проявления эффекта. Для этого методами импеданс-спектроскопии в интервале температур ($\sim 450\text{--}900\text{ K}$) исследована проводимость и диэлектрическая проницаемость кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn,Mg}$ в широком интервале частот и концентрацией легирующих добавок ($\sim 1 \pm 0.02\text{ mol.}\% \text{ MgO}$ и $\sim 3.0\text{--}4.6\text{ mol.}\% \text{ ZnO}$ в кристалле).

1. Методика эксперимента

Гранулированная шихта LiNbO_3 с высокой насыпной плотностью ($\sim 3.4\text{ g/cm}^3$) для выращивания кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn,Mg}$ получена методом синтеза-грануляции из смеси Li_2CO_3 и $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Zn,Mg}$. Причем пентаоксид $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Zn,Mg}$ был получен методом гомогенного легирования [12]. Отношение $\text{Li}_2\text{O}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ в исходной смеси соответствовало составу конгруэнтного плавления (~ 0.945). Кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Zn,Mg}$ диаметром $\sim 40\text{ mm}$ и длиной цилиндрической части $\sim 35\text{--}40\text{ mm}$ были выращены в направлении (001) методом Чохральского из Pt-тиглей диаметром 75 mm в воздушной атмосфере. Выращивание производилось на ростовых установках индукционного типа, оснащенных системой автоматического контроля диаметра кристалла. Скорость перемещения составляла 1.1 mm/h и ско-

рость вращения — 14 rpm . Величина осевого градиента составляла $\sim 1\text{ K/mm}$. С целью снятия термоупругих напряжений все выращенные кристаллы подвергались термической обработке (ТО) при $T = 1473\text{ K}$ в течение 24 h . Процесс выращивания серии сильно легированных кристаллов LiNbO_3 подробно описан в работе [12]. Концентрацию Zn и Mg в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Zn,Mg}$ определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии (Shimadzu модель ICPS-9000). Кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Zn,Mg}$ были получены методом гомогенного легирования, заключающемся в том, что компонент для синтеза шихты ($\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Zn,Mg}$) был синтезирован в жидкой фазе с идеальным (гомогенным) перемешиванием матрицы (Nb_2O_5) и легирующего компонента (ZnO и MgO) [12]. Всего в одинаковых технологических режимах роста и широком интервале концентраций легирующей добавки была выращена серия из 12 кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn,Mg}$, причем концентрация MgO в расплаве была фиксирована и составляла $\sim 1\text{ mol.}\%$ (при коэффициенте распределения $K_d \approx 1$), а концентрация ZnO изменялась в широких пределах ($\sim 3.8\text{--}6.2\text{ mol.}\%$). Таким образом, концентрация магния в серии кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn,Mg}$ составляла $\sim 1 \pm 0.02\text{ mol.}\%$, а концентрация ZnO менялась в пределах ($\sim 3.0\text{--}4.6\text{ mol.}\%$).

Исследования дисперсии диэлектрических свойств и проводимости кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ выполнены в диапазоне частот $20\text{ Hz--}1\text{ MHz}$ 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 $290\text{--}900\text{ K}$ обеспечивала нестабильность температуры менее $\pm 0.1\text{ K}$. Для измерения температуры образцов была использована дифференциальная термопара хромель/алюмель. Опорный спай термопары стабилизировался тающим льдом. ЭДС термопары измерялась универсальным вольтметром В7-78/1 с погрешностью $\pm 0.5\text{ }\mu\text{V}$.

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

2. Результаты и обсуждение

С точки зрения температурного поведения диэлектрических свойств и проводимости, все исследованные кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Zn,Mg}$ прямого легирования, как и кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ [11,12], можно условно отнести к двум концентрационным группам, соответственно I

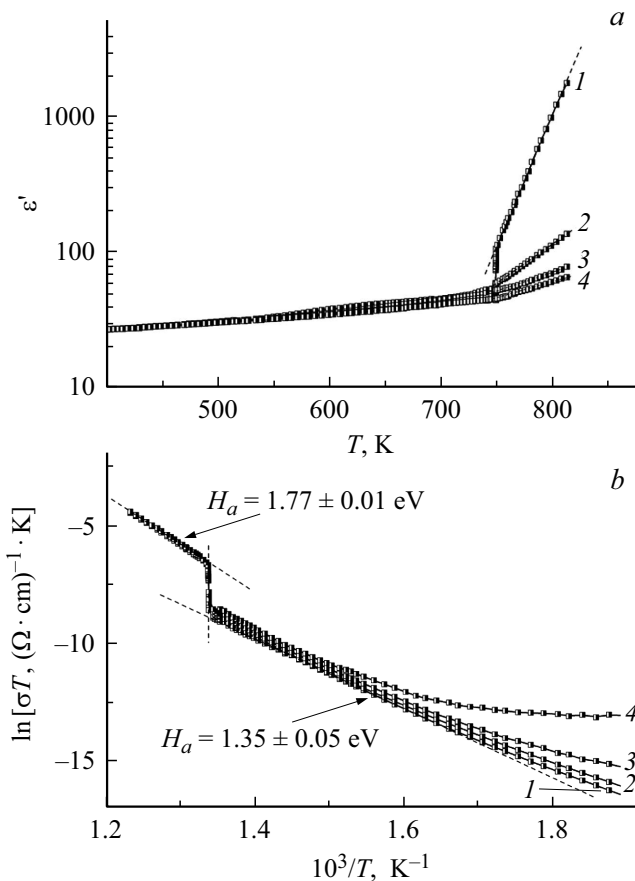


Рис. 1. Характерный для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn,Mg}$ вид зависимостей $\epsilon'(T)$ и $\sigma(T)$. Концентрация легирующей примеси в образце: $[\text{MgO}] \approx 1.02 \text{ mol.}\%$, $[\text{ZnO}] \approx 3.77 \text{ mol.}\%$. Z — срез. 1 — 100, 2 — 1000 Hz, 3 — 10, 4 — 100 kHz.

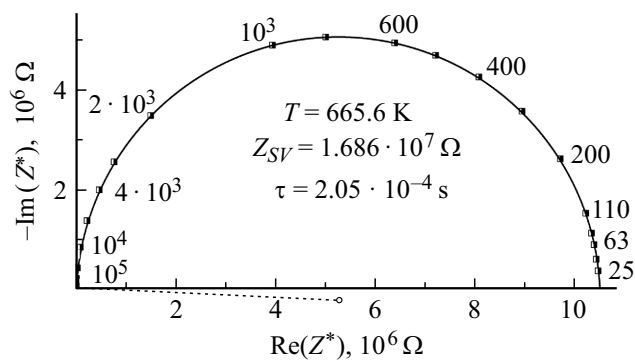


Рис. 2. Характерный вид диаграмм импеданса для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn,Mg}$. Концентрация легирующей примеси в образце: $[\text{MgO}] \approx 1.02 \text{ mol.}\%$, $[\text{ZnO}] \approx 3.77 \text{ mol.}\%$. Z — срез. Частоты у кривой указаны в Hz.

и II. Образцы, отнесенные к группе I, обнаруживают вблизи T^* сильно выраженные скачкообразные аномалии в температурном поведении проводимости $\sigma(T)$ и диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$, количественно подобные ранее обнаруженным в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ прямого легирования, выращенным из рас-

плава с концентрацией $[\text{ZnO}] \approx 5.4\text{--}6.8 \text{ mol.}\% \text{ ZnO}$ [11,12] (рис. 1). После скачкообразного увеличения зависимость $\epsilon''(T)$ при $T > T^*$ имеет экспоненциальный вид (линейный в логарифмическом масштабе), что указывает на преобладающий вклад ионной проводимости в значения ϵ' (рис. 1, *a*), т.е. из рис. 1, *a* следует, что при $T > T^*$ диэлектрическая дисперсия $\epsilon'(\omega)$ обусловлена вкладом проводимости в низкочастотную диэлектрическую проницаемость. Кроме того, для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn,Mg}$, отнесенных к группе I, имеет место существенно более узкий диапазон концентраций примеси ($[\text{MgO}] \approx 1 \pm 0.02 \text{ mol.}\%$ + $[\text{ZnO}] \sim 3.5\text{--}3.8 \text{ mol.}\%$ в кристалле), при котором происходит заметное скачкообразное увеличение проводимости, чем для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$. Исследование диаграмм импеданса (адмиттанса) всех 12-ти изученных образцов кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn,Mg}$ показало, что их качественный вид сохраняется в интервале температур от $\sim 450\text{--}900 \text{ K}$ (рис. 2). Результаты измерений на фиксированных частотах (рис. 1, *a*) содержат вклады в импеданс различной физической природы, для которых закон Аррениуса в общем случае может и не выполняться. В то же время анализ диаграмм импеданса (или адмиттанса), измеренных при различных температурах, позволяет в

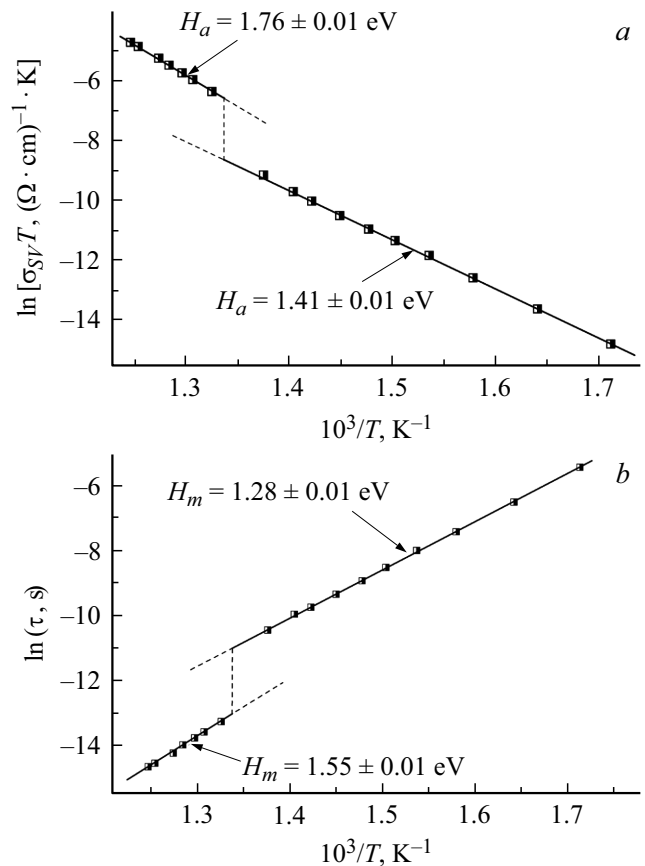


Рис. 3. Характерный для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn,Mg}$ группы I вид зависимостей $\sigma_{SV}(T)$ и $\tau(T)$. Концентрация легирующей примеси в образце: $[\text{MgO}] \approx 1.02 \text{ mol.}\%$, $[\text{ZnO}] \approx 3.77 \text{ mol.}\%$. Z — срез.

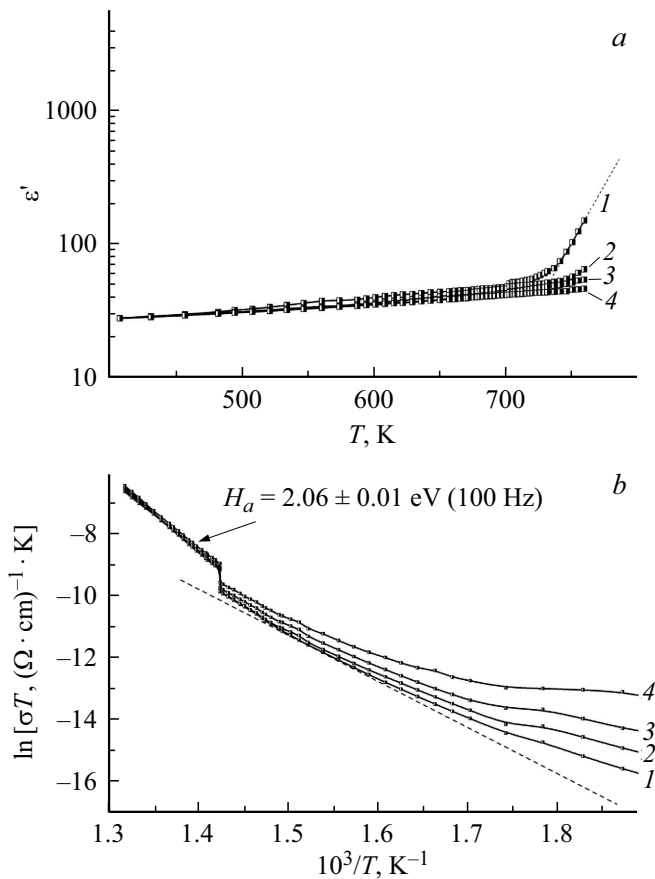


Рис. 4. Характерный для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn,Mg}$ группы II вид зависимостей $\epsilon'(T)$ и $\sigma(T)$. Концентрация легирующей примеси в образце: $[\text{MgO}] \approx 0.99$ mol.%, $[\text{ZnO}] \approx 3.44$ mol.%. Z — срез.

рамках закона Аррениуса корректно определить температурные зависимости статической объемной проводимости $\sigma_{\text{SV}}(T)$ и времени релаксации $\tau(T)$. Обработка указанных зависимостей позволяет не только уточнить значения H_a , но и рассчитать транспортную энтальпию H_m . Для всех кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn,Mg}$, отнесенных к группе I, вид этих зависимостей является качественно подобным и приведен на рис. 3, где температура скачкообразных изменений проводимости взята по результатам измерений на фиксированных частотах (рис. 1, b). В кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Zn,Mg}$ группы II ($[\text{MgO}] \sim 1 \pm 0.02$ mol.%, а $[\text{ZnO}] \sim 3.0\text{--}3.5$ mol.% и $3.8\text{--}4.6$ mol.%) так же, как и в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, выращенных из расплавов, имеющих концентрацию примеси за пределами области $\sim 5.4\text{--}6.8$ mol.% ZnO в расплаве [11,12], для отдельных составов скачкообразный вид аномалий зависимости $\sigma(T)$ сохраняется, однако в количественном отношении они выражены значительно слабее, чем для кристаллов, выращенных из расплавов, соответствующих I участку (рис. 4). Особенностью кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn,Mg}$ группы II является также заметный вклад релаксационной проводимости в ре-

зультаты измерений на фиксированных частотах при $T < T^*$, поэтому в данной температурной области закон Аррениуса для $\sigma(T)$ выполняется весьма приближенно (рис. 4, b). При $T > T^*$ зависимости $\sigma(T)$ более строго удовлетворяют закону Аррениуса (рис. 4, b). Зависимость $\sigma(T)$ следует закону Аррениуса, однако значения проводимости при $T > T^*$ заметно меньше, чем для кристаллов группы I, что, по-видимому, связано с меньшей концентрацией подвижных ионов и объясняет уменьшение скачка проводимости при T^* (рис. 1 и 4). Для двух составов кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn,Mg}$ группы II ($[\text{MgO}] \sim 1 \pm 0.02$ mol.%, а $[\text{ZnO}] \lesssim 3.8$ mol.%) аномальное температурное поведение диэлектрических свойств и проводимости при T^* или почти не проявляется, или выражено очень слабо, и в последнем случае имеет непрерывный характер (в настоящей работе не приведено), т.е. в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Zn,Mg}$ группы II наблюдается количественно и качественно отличный характер зависимостей $\epsilon'(T)$, $\sigma(T)$ и зависимостей $\sigma_{\text{SV}}(T)$, $\tau(T)$, рассчитанных из диаграмм импеданса (адмиттанса) (рис. 5). Такое поведение кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn,Mg}$ группы II аналогично поведению кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, выращенных из расплавов за пределами концентрационной области $\sim 5.4\text{--}6.8$ mol.% ZnO в расплаве [11,12].

Учитывая, что как „нормальная“ проводимость σ_0 (ниже T^*), так и аномальное увеличение проводимости $\Delta\sigma$ вблизи $T = T^*$ имеют концентрационную зависимость, введем отношение ($s = \Delta\sigma/\sigma_0$)_{SV}, как относительный скачок статической объемной проводимости и как безразмерный критерий сравнения аномального эффекта в проводимости кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn,Mg}$ с различной концентрацией легирующей примеси. Эта зависимость представлена на рис. 6, где концентрация цинка и магния N приведена как суммарная в mol.%. На рис. 6 отмечены концентрационные области, отвечающие кристаллам $\text{LiNbO}_3:\text{Zn,Mg}$ групп I и II. Здесь видно, что кристаллы группы I, выращенные в сравнительно узкой (отмечены штриховыми линиями) области концентраций примеси: $[\text{MgO}] \sim 1 \pm 0.02$ mol.%, а $[\text{ZnO}] \sim 3.5\text{--}3.8$ mol.% проявляют заметное увеличение проводимости $\Delta\sigma$ (рис. 6). Характерной особенностью кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn,Mg}$ группы I в отличие от кристаллов группы II является аномальная зависимость величины скачка проводимости $\Delta\sigma$ от концентрации легирующей примеси N (рис. 6). Кроме того, полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что в области I зависимость $\Delta\sigma(N)$ до некоторой степени определяется термической историей исследуемых кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn,Mg}$, в том числе — температурно-временными условиями измерений. Этот факт указывает, что эффект аномальной проводимости при $T > T^*$, так же, как и обнаруженная ранее для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ спонтанная униполярность [11,12], имеют метастабильный характер, что неудивительно, поскольку само существование сильно униполярных состояний сегнетоэлектриков метастабильно [1].

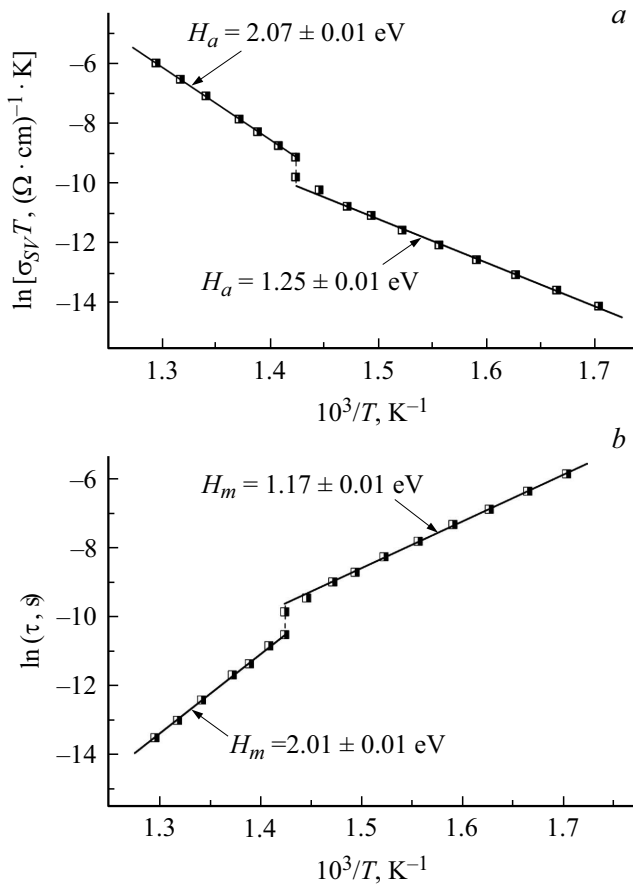


Рис. 5. Характерный для кристаллов LiNbO₃:Zn,Mg группы II вид зависимостей $\sigma_{SV}(T)$ и $\tau(T)$. Концентрация легирующей примеси в образце: [MgO] \approx 0.99 mol.%, [ZnO] \approx 3.44 mol.%. Z — срез.

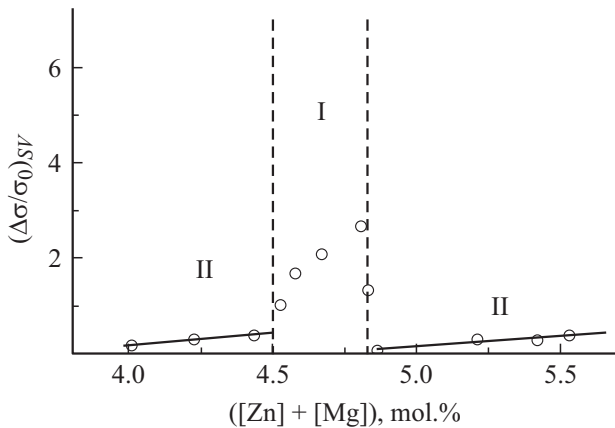


Рис. 6. Концентрационная диаграмма проводимости кристаллов LiNbO₃:Zn,Mg.

Следует также отметить, что, по-видимому, как и в кристаллах LiNbO₃:Zn [11,12], в кристаллах LiNbO₃:Zn,Mg концентрационная область аномального температурного поведения проводимости располагается чуть ниже основного концентрационного порога [12,14],

причем для кристаллов LiNbO₃:Zn прямого легирования и кристаллов LiNbO₃:Zn,Mg гомогенного легирования положение основного концентрационного порога плохо коррелируют друг с другом и составляют для первых — [ZnO] \sim 5.2 mol.% в кристалле [12,14], а для вторых — \sim [MgO] + [ZnO] \sim 4.8 mol.% в кристалле (рис. 6). По-видимому, такие различия обусловлены тем, что физико-химические, физические характеристики и реальная структура кристаллов LiNbO₃:Me (Me: Zn или Mg) заметно зависят от способа легирования [12,15]. Вероятно, это обусловлено изменением конфигурации комплексных дефектов структуры кристаллов LiNbO₃:Me при изменении способа легирования.

Безусловно, все наблюдаемые эффекты не связаны с фазовым переходом, так как не связаны с изменением симметрии кристаллов LiNbO₃:Zn и LiNbO₃:Zn,Mg. Вместе с тем, если рассматривать подсистему структурных дефектов как макроскопическую, ей можно приписать определенную точечную симметрию. Обнаруженное в кристаллах LiNbO₃:Zn (после скачкообразного повышения проводимости) [11,12] возникновение спонтанной униполярности указывает на возможность упорядоченного изменения конфигурации дефектов в окрестности температуры T^* . Следовательно, можно говорить об изменении симметрии в макроскопической подсистеме дефектов и о наблюдаемом „замораживании“ этих изменений при последующем охлаждении образцов до комнатной температуры [11,12]. Подобный вывод вполне согласуется с представлениями о метастабильной природе униполярных состояний (в частности, спонтанной поляризации сегнетоэлектриков [1]).

Важной особенностью кристаллов двойного легирования LiNbO₃:Zn,Mg, относящихся как к группе I, так и к группе II, является то, что при $T > T^*$ наблюдаются необычно высокие для катионных проводников значения энтальпии активации H_a и транспортной энтальпии H_m , тогда как в низкотемпературной области ($T < T^*$) обе величины скорее являются характерными для проводимости по катиону Li⁺ в кристаллах LiNbO₃ [16]. Так, для кристаллов LiNbO₃:Zn,Mg группы I при $T > T^*$ они составляют $H_a = 1.76$ eV и $H_m = 1.55$ eV, а для кристаллов LiNbO₃:Zn,Mg группы II они даже больше 2 eV: $H_a = 2.07$ eV и $H_m = 2.01$ eV (рис. 3 и 5). В то же время для кристаллов LiNbO₃:Zn как при $T > T^*$, так и при $T < T^*$, обе эти величины практически одинаковы и характерны для проводимости по катиону Li⁺ в кристаллах LiNbO₃ ($H_a \approx 1.15$ – 1.35 eV и $H_m \approx 1.0$ – 1.2 eV) [11,12,16].

Учитывая сравнительно высокие значения проводимости в области $T > T^*$ а, следовательно, и высокую концентрацию мобильных катионов Li⁺ и соответственно дефектов по Френкелю, они, по-видимому, не ведут себя подобно идеальному газу и начинают взаимодействовать друг с другом. В этой ситуации можно предположить, согласно [17], образование ассоциированных вакансий (бивакансий) с конечной энергией связи. При значении транспортной энтальпии $H_m \gg kT$ вероятность $w_{(2)}$

парного коррелированного скачка катиона Li^+ „узел-вакансия“ будет очевидно меньше, чем для независимого катиона $\text{Li}^+ - w_{(1)}$. Однако в обоих случаях подсистема дефектов описывается классической статистикой, поэтому $w_{(1.2)} \sim \exp(-H_{m(1.2)}/kT)$. Из условия $w_{(2)} < w_{(1)}$ и $T = \text{const}$ следует, что образование бивакансий с парным коррелированным скачком ионов приводит к увеличению транспортной энthalпии, т.е. $H_{m(2)} > H_{m(1)}$.

Из теории ионной проводимости [17] известно, что энthalпия активации статической проводимости H_a , транспортная H_m и энthalпия образования дефектов по Френкелю H_F связаны соотношением $H_a = H_m + (1/2)H_F$. Из полученных данных (рис. 3,5) следует преобладающий вклад H_m в энthalпию активации проводимости, что, по-видимому, обеспечивает необычно большие для ионной проводимости значения H_a при $T > T^*$, причем в количественном отношении эффект определяется относительной концентрацией бивакансий $n_{v(2)}/n_{v(1)} \ll 1$ и значением $(w_{(2)}/w_{(1)}) \ll 1$. Известно, что в сильно легированных кристаллах LiNbO_3 , подобных кристаллам $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, формируются полярные кластеры, образованные локализованными вдоль полярной оси примесными и собственными дефектами [5]. Причем подобные дефекты, по-видимому, могут заметно сказываться на проводимости и диэлектрических свойствах кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ [11,12]. Вероятно, в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Zn,Mg}$ группы I и группы II структура и энергетические параметры таких комплексных дефектов (в отличие от кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$) способствуют формированию связанного состояния катионов проводимости Li^+ и дефектов по Френкелю (бивакансий), что отражается в аномальном увеличении значений H_m и H_a .

Заключение

Методами импеданс-спектроскопии в интервале температур ($\sim 450\text{--}900\text{ K}$) исследованы температурные зависимости проводимости $\sigma(T)$ и диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T)$ исходно полидоменных кристаллов гомогенного легирования $\text{LiNbO}_3:\text{Zn,Mg}$ в интервале концентраций примеси $\sim 1 \pm 0.02\text{ mol.}\% \text{ MgO}$ и $\sim 3.0\text{--}4.6\text{ mol.}\% \text{ ZnO}$ в кристалле. Для отдельных составов кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn,Mg}$ обнаружен эффект скачкообразного повышения проводимости и диэлектрической проницаемости, определен концентрационный интервал выраженного проявления эффекта ($[\text{MgO}] \sim 1 \pm 0.02\text{ mol.}\% + [\text{ZnO}] \sim 3.5\text{--}3.8\text{ mol.}\% \text{ ZnO}$ в кристалле). После скачкообразного увеличения ε' наблюдается низкочастотная диэлектрическая дисперсия и зависимость $\varepsilon'(T)$ при $T \geq T^*$ имеет экспоненциальный вид (линейный в логарифмическом масштабе), что указывает на преобладающий вклад ионной проводимости в значения ε' .

Во всех исследованных кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Zn,Mg}$ при $T > T^*$ обнаружены необычно высокие для катионных проводников значения энthalпии активации

H_a ($\approx 1.76\text{--}2.07\text{ eV}$) и транспортной энthalпии H_m ($\approx 1.55\text{--}2.01\text{ eV}$), тогда как в низкотемпературной области ($T < T^*$) обе величины характерны для проводимости по катиону Li^+ в кристаллах LiNbO_3 ($H_a \approx 1.2\text{--}1.4\text{ eV}$ и $H_m \approx 1.1\text{--}1.28\text{ eV}$). Аномальное увеличение H_a и H_m , по-видимому, обусловлено образованием в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Zn,Mg}$ при $T > T^*$ ассоциированных вакансий (бивакансий) с конечной энергией связи и с парным коррелированным перескоком ионов Li^+ .

Финансирование работы

Работа была выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, научная тема № 0226-2018-0004, регистрационный номер АААА-А18-118022190125-2) и при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-03-00231-а).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] M.E. Lines, A.M. Glass. *Principles and Application of Ferroelectrics and Related Materials*. (Clarendon Press, Oxford, 1977) 680 p.
- [2] J.C. Burfoot, G.W. Taylor. *Polar Dielectrics and Their Applications*. (University of California Press, Oakland, 1979) 480 p.
- [3] Ю.С. Кузьминов. *Ниобат и танталат лития — материалы для нелинейной оптики*. (Наука, М., 1975) 223 с.
- [4] A. R  uber. *Chemistry and Physics of lithium niobate carrier topics in material science. In: Current Topics in Material Sciences* Ed. by E. Kaldis. (North-Holland Publishing Company, North Holland, Amsterdam, 1978) v. 1, p. 481.
- [5] Н.В. Сидоров, Т.Р. Волк, Ю.Н. Маврин, В.Т. Калинин. *Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны*. (Наука, М., 2003) 255 с.
- [6] G. Rosenman, A. Skliar, A. Arie. *Ferroelectrics Review.*, **1**, 263 (1999). DOI: 10.1063/1.1847711.
- [7] Т.С. Черная, Т.Р. Волк, И.А. Верин, В.И. Симонов. Кристаллография. **53** (4), 612 (2008). [T.S. Chernaya, T.R. Volk, I.A. Verin, V.I. Simonov. *Crystallography Reports.*, **53** (4), 612 (2008). DOI: 10.1134/S106377450804007X]
- [8] M. Aillerie, P. Bourson, M. Mostefa, F. Abdi, M.D. Fontana. *J. Phys.: Conf. Series.* **416**, 012001 (2013). DOI: 10.1088/1742-6596/416/1/012001
- [9] Xu Guanfeng, Zhu Jianbin, Xiao Bing, Yang Xiaolong, Wang Xiu. *Cryst. Res. Technol.*, **31** (2), K20 (1996). DOI: 10.1002/crat.2170310226
- [10] Yang Xiaolong, Xu Guanfeng, Li Heping, Zhu Jianguo, Wang Xiu. *Cryst. Res. Technol.* **31** (4), 521 (1996). DOI: 10.1002/crat.2170310418
- [11] М.Н. Палатников, В.А. Сандлер, Н.В. Сидоров, О.В. Макарова. *Известия СПбГТИ (ТУ)*. **63** (37), 75 (2016).

- [12] М.Н. Палатников, Н.В. Сидоров, О.В. Макарова, И.В. Бирюкова. *Фундаментальные аспекты технологии сильно легированных кристаллов ниобата лития*. (Изд-во КНЦ РАН, Апатиты, 2017) 241 с.
- [13] М.Н. Палатников, В.А. Сандлер, Н.В. Сидоров, О.В. Макарова. Неорган. матер., **54** (9), 966 (2018). [Palatnikov M.N., Sandler V.A., Sidorov N.V., Makarova O.V. *Inorganic Mater.*, **54** (9), 915 (2018).] DOI: 10.1134/S002016851809011X
- [14] M.N. Palatnikov, N.V. Sidorov, D.V. Manukovskaya, O.V. Makarova, L.A. Aleshina, A.V. Kadetova. *J. American Ceramic Society.*, **100** (8), 3703 (2017). DOI: 10.1111/jace.14851
- [15] M.N. Palatnikov, I.V. Birukova, S.M. Masloboeva, O.V. Makarova, D.V. Manukovskaya, N.V. Sidorov. *J. Crystal Growth.*, **386**, 113 (2014). DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2013.09.038
- [16] G.T. Niitsu, H. Nagata, A.C.M. Rodrigues. *J. Appl. Phys.*, **95**, 3116 (2004). DOI: 10.1063/1.1647263
- [17] *Physics of Electrolytes Vol. 1: Transport Processes in Solid Electrolytes and in Electrodes* by J. Hladik (Editor) (Academic Press Inc., London, NY, 1972) 1163 p.