

Proceedings of the  
International meeting



**issue 19**  
**volume I**

**Order, Disorder and  
Properties of Oxides**  
19-th International meeting

5-10 of September 2016  
Rostov-on-Don - Yuzhny, Russia

Порядок, беспорядок и свойства оксидов  
19-й международный симпозиум

5-10 сентября 2016  
г. Ростов-на-Дону - пос. Южный  
(п. "Южный"), Россия

При поддержке  
Российского фонда  
фундаментальных исследований

Proceedings of the  
International meeting



**Order, Disorder and  
Properties of Oxides  
issue 19, volume I**

International meeting

5-10 of September 2016  
Rostov-on-Don - Yuzhny, Russia

Порядок, беспорядок и свойства оксидов  
19-й международный симпозиум

При поддержке  
Российского фонда  
фундаментальных исследований

5-10 сентября 2016  
г. Ростов-на-Дону - пос. Южный  
(п. "Южный"), Россия

УДК 536: 539.2:548:549

ББК 22.37

19-й Международный междисциплинарный симпозиум "Порядок, беспорядок и свойства оксидов" ODPO-19, Ростов-на-Дону – Москва-пос. Южный (п. "Южный"), 5-10 сентября 2016г. Труды симпозиума. – Ростов-на-Дону, Фонд науки и образования. 2016. Выпуск 19. Том 1. 362 с

ISBN 978-5-9908676-4-2

УДК 536.7: 539.2:548:549

ББК 22.37

© Научно-исследовательский институт физики  
ФГАОУ ВО «Южный Федеральный университет»

*Научное издание*

## ТРУДЫ

**XIX МЕЖДУНАРОДНОГО МЕЖДИСЦИПЛИНАРНОГО  
СИМПОЗИУМА**

**«ПОРЯДОК, БЕСПОРЯДОК И СВОЙСТВА ОКСИДОВ»**

**ODPO-19, г. Москва- г. Ростов-на-Дону – пос. Южный  
5-10 сентября 2016г.**

**ВЫПУСК 19. ТОМ 1**

*Научный редактор доктор физ-мат наук, профессор Гуфан Ю.М.  
Техническое редактирование Гуфан М.А.*

Сдано в набор 10.08.16.

Печать офсетная, гарнитура Times New Roman. Усл. печ. л. 25,5.  
Формат 60x90/8. Тираж 500 экз. Заказ № 249/01.

Отпечатано в типографии  
ООО «Фонд науки и образования»  
344006, г. Ростов-на-Дону, ул. Б. Садовая, 111  
тел. 8-918-570-30-30.

## ВКЛАД СТРУКТУРНЫХ ЯН-ТЕЛЛЕРОВСКИХ ИОНОВ В УПРУГИЕ И СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИОБАТА И ТАНТАЛАТА ЛИТИЯ

А.В. Голенищев-Кутузов, В.А. Голенищев-Кутузов, Р.И. Калимуллин, А.В. Семенников

*Казанский государственный энергетический университет  
ул. Красносельская, 51, г. Казань, Российская Федерация,  
E-mail: campocebe@gmail.com*

Упругие и сегнетоэлектрические характеристики монокристаллов ниобата и танталата лития в широком температурном диапазоне были исследованы с помощью комплексной акустооптической методики. Обсужден вклад ян-теллеровских систем  $\text{NbO}_6$  и  $\text{TaO}_6$  в характеристики упругих модулей, затухание ультразвуковых волн и нелинейные оптические коэффициенты в рамках разработанной феноменологической модели. Предположено, что смещение ионов  $\text{Nb}^{5+}$  и  $\text{Ta}^{5+}$ , обладающих ян-теллеровским эффектом второго порядка вдоль тригональной оси  $\bar{C}$ , и последующее упорядочение октаэдров результируется в необычность упругих и сегнетоэлектрических свойств.

## CONTRIBUTION OF THE STRUCTURAL JAHN-TELLER IONS TO THE ELASTIC AND FERROELECTRICAL PROPERTIES OF THE LITHIUM NIOBATE AND TANTALATE

A.V. Golenishchev-Kutuzov, V.A. Golenishchev-Kutuzov, R.I. Kalimullin, A.V. Semennikov

*Kazan State Power Engineering University  
Krasnoselskaya St., 51, Kazan, Russian Federation,  
E-mail: campocebe@gmail.com*

The elastic and ferroelectric properties of single crystals of lithium niobate and tantalate in a wide temperature range have been examined with the application of the integrated ultrasonic and optical techniques. The contribution of the Jahn-Teller systems  $\text{NbO}_6$  and  $\text{TaO}_6$  in the characteristics of the elastic moduli, the attenuation of the ultrasonic waves, and nonlinear optical coefficients is discussed in the framework of the developed phenomenological approach. It is assumed that the displacement of second-order Jahn-Teller ions  $\text{Nb}^{5+}$  and  $\text{Ta}^{5+}$  along the trigonal axis  $\bar{C}$ , and the subsequent order of the octahedral units result in unusual elastic and ferroelectric properties.

Ниобат и танталат лития ( $\text{LiNbO}_3$  и  $\text{LiTaO}_3$ ) известны как материалы с превосходными сегнетоэлектрическими, пьезоэлектрическими, пьезоэлектрическими, упругими и нелинейно-оптическими характеристиками, что отражается в их широком применении в опто- и акустоэлектронике [1-3]. Оба материала имеют по одному высокотемпературному структурному переходу из центросимметричной параэлектрической структуры ( $R\bar{3}C$ ) в нецентросимметричную сегнетоэлектрическую структуру ( $R3C$ ) с расположением катионов Li, Nb, Ta вдоль тригональной оси  $\bar{C}$  ( $T$  соответственно 1480 К и 938 К). В обоих материалах ионы Nb и Ta обладают плотной гексагональной упаковкой и в  $R\bar{3}C$  фазе занимают центральные места в октаэдрах образованных ионами Li. Ниже  $T_C$  они смещаются вдоль оси  $\bar{C}$  на расстояния 0,25 Å (Nb) и 0,20 Å (Ta) при комнатной температуре. Несмотря на столь высокие значения  $T_C$ , их основные физические свойства формируются ниже  $T_C$ .

Несколько десятилетий выполнялись теоретические и немногочисленные экспериментальные исследования [4-7] по объяснению природы и типа фазовых переходов, а следовательно и их необычных физических свойств. Ранее предполагалось, что фазовые переходы имеют тип «порядок-беспорядок» для ионов Li и тип «смещение» для ионов Nb и Ta. Однако в более поздней теоретической работе [8] на основе анализа фононных спектров и молекулярной динамики была предложена новая модель, основанная на факте, что ионы  $\text{Nb}^{5+}$

относится к ян-теллеровским (Я-Т) ионам второго порядка. В этом случае фазовый переход относится не к типу «смещение», а к типу «порядок-беспорядок» с сильной корреляцией между ионами Nb или Ta, а потенциальная (упругая) энергия возрастает при разрушении симметричной структуры и изменении объема элементарной ячейки, содержащей 10 ионов. Другой особенностью предложенной модели является ключевая роль взаимодействий между ионами Nb и Ta с их ближайшим окружением в виде расстояния Nb–O и Ta–O, подобно тому, как это было ранее предложено для Я-Т ионов с трехкратным орбитальным вырождением ионов [9, 10]. В обоих случаях при  $T < T_C$  происходит снятие вырождения исходной симметричной электронной конфигурации, и направление осей симметрии структурной фазы однозначно связано с упорядочением спинов Я-Т ионов. Если предположить, что спины Я-Т ионов в обоих кристаллах направлены вдоль тригональной оси  $\bar{C}$ , то при  $T < T_C$  осуществляется кооперативное искажение вдоль [111] решеток кристаллов ниобата и танталата лития. Выполненный в работе [9] анализ плотности электронных состояний показывает, что валентные полосы формируются в основном O 2p-орбиталями, взаимодействующими с Nb 4d или Ta 5d-орбиталями комплексов NbO<sub>6</sub> или TaO<sub>6</sub> октаэдрами, а полосы проводимости формируются t<sub>2g</sub> орбиталями Nb 4d или Ta 5d, взаимодействующими с O 2p полосами. При этом степени ковалентности связей Nb–O и Ta–O соответственно к возрастанию с увеличением смещения катионов Nb или Ta. Следовательно, различие в ковалентности между ионами Nb и Ta ведет к различию в характере взаимодействий Nb–O и Ta–O, результирующемуся в необычности структурных, оптических и упругих свойств ниобата и танталата лития.

Поскольку до настоящего времени экспериментальные проверки предложенной модели не получили достаточного подтверждения, то нами сделана попытка обнаружить влияние Я-Т ионов второго порядка на упругие характеристики беспримесных ниобата и танталата лития в широком температурном диапазоне путем измерения скоростей и затухания акустических ультразвуковых волн в интервале 100 – 300 МГц. Применение ультразвуковых волн обусловлено тем, что их характеристики наиболее полно отражают влияние Я-Т ионов на характер структурного фазового перехода и структурного упорядочения [9, 10].

Результаты измерения температурной зависимости значений упругих модулей  $C_{33}$  и  $C_{11}$  показывают, что модули  $C_{33}$  в ниобате и танталате лития возрастают с понижением температуры, а модуль  $C_{11}$  незначительно уменьшаются. Это увеличение  $C_{33}$  коррелирует согласно экспериментальным представлениям о характере Я-Т упорядочений [11] с возрастанием смещения ионов Nb<sup>5+</sup> или Ta<sup>5+</sup> от первоначального симметричного положения в элементарных ячейках  $\sqrt{3}a/2$  и  $\sqrt{3}a/2$ , и соответствующим увеличением упорядочения среди ячеек вдоль оси  $\bar{C}$ . Причем в обоих случаях затухание вдоль оси  $\bar{C}$  значительно меньше, чем вдоль осей X и Y. Следовательно с понижением температуры уменьшение затухания ультразвуковых волн вдоль  $\bar{C}$  можно связать с увеличением степени упорядочения среди кислородных октаэдров и соответствующим акустической добротности образцов.

Таким образом, на основе полученных нами результатов по температурным зависимостям упругих характеристик монокристаллов ниобата и танталата лития, можно более уверенно считать, что характер структурных фазовых переходов в сегнетоэлектрическую фазу осуществляется двухступенчатым процессом: смещения второго порядка Я-Т ионов Nb<sup>5+</sup> и Ta<sup>5+</sup> от первоначального центросимметричного положения в кислородных октаэдрах и упорядочения последних вдоль оси  $\bar{C}$ . Причем в обоих процессах формирование необычно высоких сегнетоэлектрических и упругих характеристик возрастает с понижением температуры.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Wöhlecke M. // Lithium Niobate: Defects, Photorefractive and Ferroelectric Switching. Berlin, Springer-Verlag, 2008.
- Grilli S., De Natale P. (Eds.) // Ferroelectric Crystals for Photonic Applications. Berlin, Springer-Verlag, 2009.
- Кутузов А.В., Голенищев-Кутузов В.А., Калимуллин Р.И. // Фотонные и фононные материалы. Формирование и применение в опто- и акустоэлектронике. М. Физматлит. 2010.