

УДК 534.2

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

© 2017 г. А. В. Голенищев-Кутузов\*, В. А. Голенищев-Кутузов,  
Р. И. Калимуллин, А. В. Семенников

*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
“Казанский государственный энергетический университет”, Казань*

*\*E-mail: camrosebe@gmail.com*

Упругие и сегнетоэлектрические характеристики монокристаллов ниобата и танталата лития были исследованы в широком температурном диапазоне 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 результируются в необычности упругих и сегнетоэлектрических свойств.

DOI: 10.7868/S0367676517030139

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]. Если ранее основное внимание было обращено на кристаллы, допированные ионами группы железа и редких земель, то в последние два десятилетия интерес сместился в сторону беспримесных кристаллов как основы для формирования периодических доменных структур. И одним из главных стал вопрос о причине возникновения таких необычных физических свойств и возможностей управления ими в наиболее важном для применений температурном интервале (77–500 К). Оба материала имеют по одному высокотемпературному структурному фазовому переходу ( $T_C$ ) из центросимметричной параэлектрической структуры ( $R\bar{3}C$ ) в нецентросимметричную сегнетоэлектрическую структуру ( $R3C$ ) с расположением катионов Li, Nb и Ta вдоль тригональной оси  $\bar{C}$  ( $T_C$  соответственно 1480 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 O. Ниже  $T_C$  они смещаются вдоль оси  $\bar{C}$  на расстояния 0.25 Å (Nb) и 0.20 Å (Ta) при комнатной температуре. Не-

смотря на столь высокие значения  $T_C$ , их основные физические свойства формируются ниже  $T_C$ .

Несколько десятилетий выполняли теоретические и немногочисленные экспериментальные исследования [4–9] по объяснению природы и типа фазовых переходов, а следовательно, и их необычных физических свойств. Ранее предполагали, что фазовые переходы имеют тип “порядок–беспорядок” для ионов Li и тип “смещение” для ионов Nb и Ta. Однако в более поздней теоретической работе [10] на основе анализа фоновых спектров и молекулярной динамики была предложена новая модель, основанная на факте, что ионы  $\text{Nb}^{5+}$  и  $\text{Ta}^{5+}$  относятся к ян-теллеровским (ЯТ) ионам второго порядка. В этом случае было предположено, что фазовый переход относится не к типу “смещение”, а к типу “порядок–беспорядок” с сильной корреляцией смещенных ионов Nb или Ta, а потенциальная (упругая) энергия убывает с разрушением центросимметричной структуры и изменением объема элементарной ячейки, содержащей 10 атомов. Другая особенность предложенной модели – ключевая роль взаимодействий ЯТ-ионов Nb и Ta с их ближайшим окружением, что отражается в расстоянии Nb–O или Ta–O, подобно тому, как это было ранее предложено для ЯТ-ионов с трехкратным орбитальным вырождением в манганитах [11, 12]. В обоих случаях при  $T < T_C$  происходит снятие вырождения исходной симметричной электронной конфигурации, и направление осей симметрии низкотемпературной

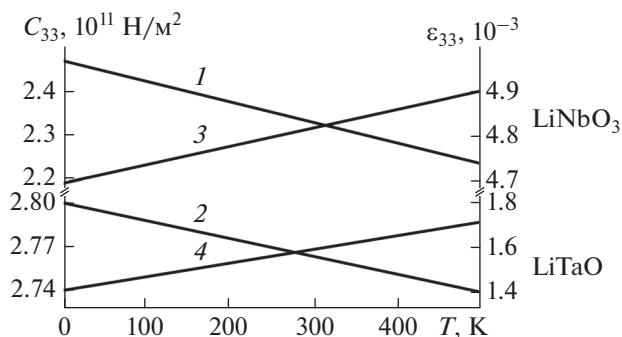


Рис. 1. Температурные зависимости упругих постоянных  $C_{33}$  (1, 2) и относительных деформаций  $\varepsilon_{33}$  (3, 4) соответственно в ниобате и танталате лития.

фазы однозначно связано с упорядочением смещения ЯТ-ионов. В этом случае при  $T < T_C$  происходит постепенное увеличение кооперативного упорядочения искаженных октаэдров  $\text{NbO}_6$  или  $\text{TaO}_6$  вдоль оси  $\bar{C}$  с понижением температуры. Выполненный в работе [10] анализ плотности электронных состояний показал, что валентные полосы формируются в основном  $O\ 2p$ -орбиталями, гибридизирующимися с  $\text{Nb}\ 4d$ - или  $\text{Ta}\ 5d$ -орбиталями комплексов  $\text{NbO}_6$  или  $\text{TaO}_6$  соответственно, а полосы проводимости формируются  $t_{2g}$ -орбиталями  $\text{Nb}\ 4d$  или  $\text{Ta}\ 5d$ , гибридизирующимися с  $O\ 2p$ -полосами. При этом степени ковалентности связей  $\text{Nb}-\text{O}$  и  $\text{Ta}-\text{O}$  имеют тенденцию к возрастанию с увеличением смещения катионов  $\text{Nb}$  или  $\text{Ta}$ . Следовательно, согласно этой модели, различие в ковалентности связей между ионами  $\text{Nb}-\text{O}$  или  $\text{Ta}-\text{O}$  ведет к различию меж-ионных взаимодействий  $\text{Nb}-\text{O}$  или  $\text{Ta}-\text{O}$ , результирующему в необычности сегнетоэлектрических, оптических и упругих свойств ниобата и танталата лития.

Поскольку до настоящего времени экспериментальные проверки предложенной модели не получили достаточного подтверждения, нами сделана попытка обнаружить влияние ЯТ структурных ионов второго порядка на упругие характеристики беспримесных ниобата и танталата лития в широком температурном диапазоне путем измерения скоростей и затухания продольных и поперечных ультразвуковых волн в интервале 100–300 МГц. Применение ультразвуковых волн обосновано тем, что их характеристики наиболее полно отражают влияние ЯТ-ионов на параметры структурного фазового перехода и упорядочения среди ЯТ-ионов [11, 12]. Так, значения упругих модулей ( $C_{11}-C_{12}$ ),  $C_{33}$  и  $C_{44}$  характеризуют значения расстояний ЯТ-ион – ближайший ион  $\text{O}$  в октаэдрическом окружении и углы деформации вдоль ЯТ-ион– $\text{O}$ –ЯТ-ион, а  $C_B$  – объемный модуль –

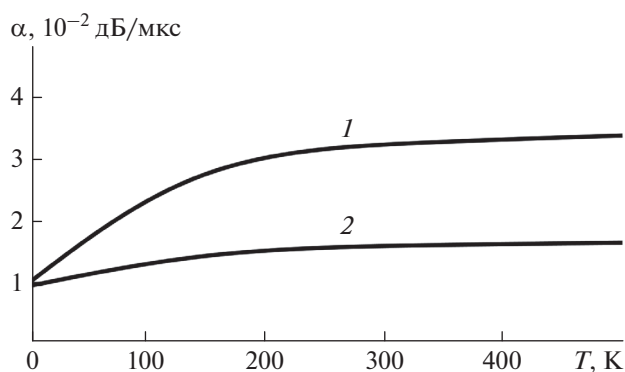


Рис. 2. Температурная зависимость затухания  $\alpha$  продольной акустической волны вдоль оси (333) ( $f = 300$  МГц) в ниобате (1) и танталате (2) лития.

изменения объема элементарной ячейки. Значения упругих модулей  $C_{ij} = \rho V_B^2$ , деформаций  $\varepsilon = Ng/C_{ij}$ , ЯТ-энергий  $E_{\text{ЯТ}}$  определяли по скоростям акустических волн.  $E_{\text{ЯТ}} = Ng^2Q/C_{ij}$ , где  $N$  – число ЯТ-ионов в единице объема,  $g$  – константа электрон-решеточного взаимодействия [13],  $Q$  – квадрупольный оператор. Результаты вычисления температурной зависимости значений  $C_{ij}$  по измеренным скоростям высокочастотных (до 800 МГц) акустических волн показали, что модули  $C_{33}$  в ниобате и танталате лития возрастают с понижением температуры, а модули  $C_{44}$  незначительно уменьшаются (рис. 1). Это увеличение  $C_{33}$  коррелирует согласно современным представлениям о характере ЯТ-упорядочений [14] с возрастанием смещения ионов  $\text{Nb}^{5+}$  или  $\text{Ta}^{5+}$  от первоначального симметричного положения в элементарных ячейках  $\text{NbO}_6$  и  $\text{TaO}_6$  и соответствующим увеличением упорядочения среди ячеек вдоль оси  $\bar{C}$ . Поскольку энергетические состояния ЯТ-комплексов  $\text{NbO}_6$  и  $\text{TaO}_6$  зависят от локальных деформаций кристаллической решетки, макроскопические колебания решетки, вызываемые акустическими волнами, будут наиболее велики, если акустические волны создают решеточные деформации, соответствующие одной из колебательных мод, а именно комплексов  $\text{NbO}_6$  или  $\text{TaO}_6$ . В нашем случае это колебания  $t_{2g}$  вдоль оси  $\bar{C}$ .

В обоих образцах затухание  $\alpha$  вдоль оси  $\bar{C}$  значительно меньше, чем вдоль осей  $X$  и  $Y$ . Наблюдавшееся с понижением температуры уменьшение затухания ультразвуковых волн вдоль  $\bar{C}$  (рис. 2) можно связать с увеличением степени упорядочения среди кислородных октаэдров и увеличением акустической добротности образцов.

Обнаруженное уменьшение затухания  $\alpha$  с понижением температуры для большинства акусти-

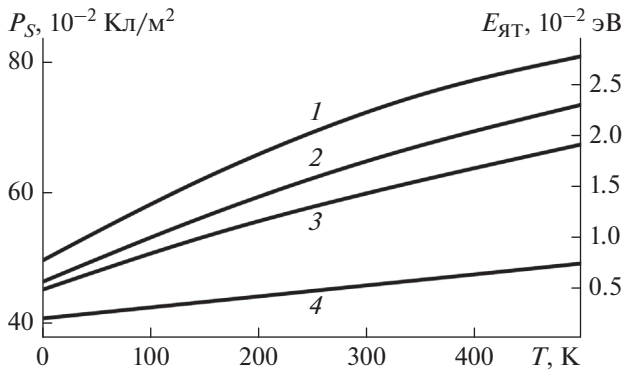


Рис. 3. Температурные зависимости спонтанной поляризации  $P_S$  (1, 2) и ЯТ-энергии  $E_{ЯТ}$  (3, 4) соответственно в ниобате и танталате лития.

ческих мод, на наш взгляд, также связано с влиянием энергетики ЯТ-эффекта, поскольку  $\alpha_{ЯТ} \sim (\omega\tau_{ЯТ})^{-1}$ , где  $\tau_{ЯТ}$  — время ЯТ-релаксации при адиабатическом характере распространения упругих волн. Причем  $\tau_{ЯТ}$  возрастает при понижении температуры, что характерно и для других ЯТ-систем [13]. Во всем диапазоне измерений (500–4.2 К) значения  $\alpha$  для  $\text{LiNbO}_3$  превышают  $\alpha$  для  $\text{LiTaO}_3$ , что вполне соответствует соотношению упругих модулей для этих соотношений.

Превышение значений ЯТ-энергий (рис. 3) в ниобате лития по сравнению с танталатом лития, составляющее  $\sim 2.5$ , вполне соответствует теоретическим расчетам [10], причем максимальные вклады в ЯТ-энергию вносят упругие деформации, а не диполь-дипольное взаимодействие. Последнее утверждение основано на соотношении значений модулей  $C_{33}$  и упругих деформаций. Высокие значения упругих ЯТ-деформаций и их соотношения для ниобата и танталата лития могут объяснить наблюдавшиеся различия в поляризации этих материалов в сегнетоэлектрической фазе.

Изучение температурного поведения упругих характеристик монокристаллов ниобата и танталата лития путем анализа распространения в них высокочастотных акустических волн позволило получить новую информацию о природе влияния ЯТ-ионов  $\text{Nb}^{5+}$  и  $\text{Ta}^{5+}$  на упругие и сегнетоэлектрические свойства этих материалов. Установленные различия в значениях низкотемпературной зависимости модулей упругости, затухания, ЯТ-энергии и деформаций, при их преимущественном и резком изменении вдоль тригональ-

ной оси, подтвердили ранее выполненные теоретические расчеты.

Таким образом, на основе полученных нами результатов по температурным зависимостям упругих характеристик монокристаллов ниобата и танталата лития можно более уверенно полагать, что характер структурных фазовых переходов в сегнетоэлектрическую фазу  $R3C$  определяется двухступенчатым процессом: смещения второго порядка ЯТ-ионов  $\text{Nb}^{5+}$  и  $\text{Ta}^{5+}$  из первоначального центрально-симметричного 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.

Работа выполнена в рамках государственного задания по НИР № 2014/448 (код проекта 2874).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Volk T., Wohlecke M. Lithium Niobate: Defects, Photo-refraction and Ferroelectric Switching. Berlin: Springer-Verlag, 2008.
2. Ferraro P., Grilli S., De Natale P. (Eds.) Ferroelectric Crystals for Photonic Applications. Berlin: Springer-Verlag, 2009.
3. Голенцев-Кутузов А.В., Голенцев-Кутузов В.А., Калимуллин Р.И. Фотонные и фоновые кристаллы. Формирование и применение в опто- и акустоэлектронике. М.: Физматлит, 2010.
4. Frey L., Pauliat G., Jonathan J.M. et al. // Appl. Phys. B. 1999. V. 68. P. 999.
5. Veithen M., Ghosez Ph. // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. P. 214302.
6. Halasyamani P.S. // Chem. Mater. 2004. V. 16. P. 3586.
7. Hushur A., Gvasaliya S., Roessli B. et al. // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. 064104.
8. Phillpot S.R., Gopalan V. // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 84. P. 1916.
9. Sanna S., Schmidt W.G. // IEEE Trans. on Ultrason. Ferroelectr. and Freq. Control. 2012. V. 59. P. 1925.
10. Toyoura K., Ohta M., Nakamura A., Matsunaga K. // J. Appl. Phys. 2015. V. 118. 064103.
11. Melcher H.L. Physical Acoustics: Principles and Methods. (Mason W.P. and Thurston R.N. eds.) N.Y.: Acad. Press, 1976. V. 12.
12. Кугель К.И., Хомский Д.И. // УФН. 1982. Т. 136. С. 621.
13. Gudkov V.V., Bersuker I.B., Zhevstovskikh I.V. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2011. V. 23. P. 115401.
14. Голенцев-Кутузов В.А., Самарцев В.В., Соловьев Н.К., Хабибуллин Б.М. // Магнитная квантовая акустика. М.: Наука, 1977.