

УДК 534.2

ВЛИЯНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ДЕФЕКТОВ НА ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ НИОБАТА И ТАНТАЛАТА ЛИТИЯ

© 2018 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
E-mail: satpocеbe@gmail.com

Упругие, сегнетоэлектрические и транспортные свойства конгруэнтных кристаллов ниобата и танталата лития были исследованы в интервале температур 77–450 К в зависимости от условий восстановления отжига. В результате более подробных исследований были обнаружены значительные изменения упругих модулей и электропроводности в интервале между 120 и 300 К, которые коррелируют с возрастанием смещения нецентральных ионов Nb^{5+} (Ta^{5+}) вдоль тригональной оси \bar{C} кислородных октаэдров NbO_6 (TaO_6). Обнаруженное подавление затухания акустических волн с понижением температуры может быть объяснено возрастанием степени упорядочения кластеров NbO_6 (TaO_6). Можно полагать, что сильное изменение электропроводности коррелирует с концентрацией точечных наноскопических дефектов (antisite defects $\text{Nb}_{\text{Li}}^{5+}$ ($\text{Ta}_{\text{Li}}^{5+}$), связанных поляронов $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ ($\text{Ta}_{\text{Li}}^{4+}$) и биполяронов).

DOI: 10.7868/S0367676518050228

В настоящее время широкое применение кристаллов ниобата (НЛ) и танталата (ТЛ) лития основывается на их превосходных физических свойствах, характерных для двух состояний – либо стехиометрического состава (с отсутствием примесных ионов, микро- и нанодфектов), либо конгруэнтного состава (с содержанием примесных ионов, нано- и микроразмерных дефектов). Кристаллы НЛ и ТЛ первого вида, отличающиеся малыми значениями коэрцитивных полей ($E_C \leq 10 \text{ кВ} \cdot \text{мм}^{-1}$), используются при формировании периодических доменных структур [1–3]. Кристаллы второго вида в зависимости от характера термического отжига или состава примесных ионов обладают большим разнообразием ряда физических свойств: электропроводностью, уникальными фотоиндуцированными полями, нелинейными, оптическими и упругими характеристиками. Это расширило применение НЛ и ТЛ в различных лазерных и ультразвуковых устройствах [4–6].

Выполненное в последние годы изучение особенностей формирования сегнетоэлектрических характеристик НЛ и других оксидов переходных металлов (ABO_3) в окрестностях высокотемпературных фазовых переходов ($T_{\text{НЛ}} \sim 1480 \text{ К}$, $T_{\text{ТЛ}} \sim 938 \text{ К}$) [7, 8] типа порядок–беспорядок и обнаруженное смещение при этом ян-теллеровских (ЯТ) ионов Nb^{5+} и Ta^{5+} в нецентросимметричное положение в октаэдрах NbO_6 (TaO_6) позволило по-новому взглянуть на природу фотоиндуцированных упругих и оптических эффектов и перенос

электрических зарядов. В частности, это касается конгруэнтных кристаллов, физические свойства которых резко изменяются, особенно в наиболее важном для практических применений температурном интервале 100–400 К в зависимости от наличия примесных ЯТ-ионов (Fe^{2+} , Cr^{2+} , Cr^{4+} , Cu^{2+} и т.д.) или структурных кластеров, образованных в виде поляронов или биполяронов. Многие свойства конгруэнтных кристаллов НЛ и ТЛ до сих пор не получили полного объяснения, например: структурная анизотропия электропроводности [9, 10], поляронная фотолюминесценция [11–14].

Ранее мы уже провели предварительное экспериментальное изучение влияния ЯТ-ионов Nb^{5+} и Ta^{5+} в температурном интервале 500–80 К на упругие и сегнетоэлектрические свойства НЛ [15]. Однако исследованные образцы были близки по своему составу к стехиометрическим, беспримесные и не отожженные, что не позволило получить обоснованную информацию о роли ЯТ-ионов Nb и Ta в формировании упругих и электрических характеристик. Тем не менее было обнаружено важное увеличение ряда упругих модулей (C_{11} и C_{33}) и уменьшение акустического затухания α в интервале 500–300 К, что позволило предположить, что с понижением температуры происходит небольшое сжатие октаэдров $\text{Nb}(\text{Ta})\text{O}_6$ вдоль тригональной оси \bar{C} и их расширение вдоль осей \bar{X} и \bar{Y} . Эти результаты подтвердили сделанный ранее теоретический вывод [16] о существовании ниже 400 К

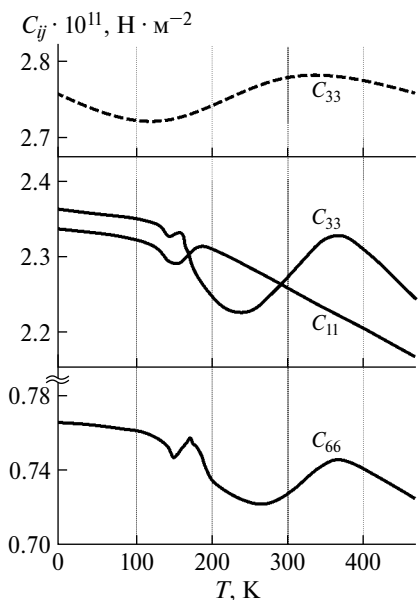


Рис. 1. Температурные зависимости упругих модулей: C_{11} (распространение продольных волн вдоль осей \bar{X} и \bar{Y}), C_{33} (распространение продольных волн вдоль оси \bar{Z}) и C_{66} (распространение поперечных волн). LiNbO_3 – сплошная линия, LiTaO_3 – штриховая линия.

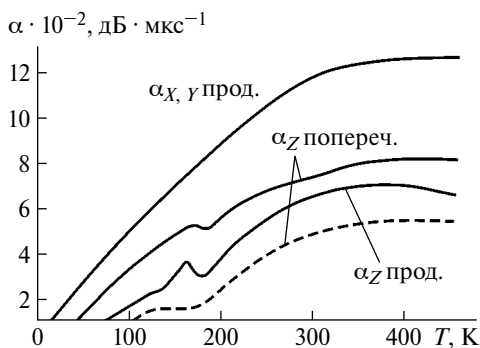


Рис. 2. Температурные зависимости акустического затухания α вдоль осей \bar{X} , \bar{Y} и вдоль оси \bar{Z} . LiNbO_3 – сплошная линия, LiTaO_3 – штриховая линия.

агрегативированных точечных дефектных комплексов. Однако какого-либо подробного изучения таких комплексов не проводилось.

На новом этапе исследований, которые выполнялись на более чувствительной аппаратуре, использовались восемь номинально чистых (концентрация ионов железа, хрома и меди не превышала 10^{15} см^{-3}) образцов НЛ и ТЛ, выращенных из конгруэнтного расплава методом Чохральского в НИИ “Полюс” (г. Москва). Все образцы были подвергнуты восстановительному отжигу в вакууме при различных температурах. Были обнаружены температурные изменения (450–80 К) скоростей и затухания акустических

Изменения относительных деформаций ϵ_i октаэдров NbO_6 и TaO_6 в интервале температур 220–360 К

Образцы	Деформации	
	$\epsilon_i(X, Y)$	$\epsilon_i(Z)$
LiNbO_3	$2 \cdot 10^{-4}$	$-1.3 \cdot 10^{-3}$
LiTaO_3	$1.7 \cdot 10^{-4}$	$-0.9 \cdot 10^{-3}$

волн на частотах 300–500 МГц. Используя ранее разработанную методику оценки ЯТ-искажений кислородных октаэдров MnO_6 в лантан-стронциевых манганитах [17] на основе высокочастотных ультразвуковых измерений упругих модулей, мы подобным образом построили температурные зависимости упругих модулей C_{ij} и затухания акустических волн α для НЛ и ТЛ (рис. 1 и 2).

В ходе экспериментов были обнаружены резкие изменения модулей C_{11} , C_{33} и C_{66} в интервале 120–340 К при распространении волн вдоль осей \bar{X} и \bar{Z} , а также их кристаллографическая анизотропия. Определенные из полученных данных по C_{ij} и α изменения в относительных деформациях ϵ_i октаэдров NbO_6 и TaO_6 в интервале температур 220–360 К составили в среднем значения, приведенные в таблице, т.е. происходило увеличение ϵ_i в плоскости XY и уменьшение ϵ_i вдоль оси \bar{Z} в обоих материалах. Подобные температурные изменения электропроводности, фотолюминесценции и фотоиндуцированных полей ранее уже наблюдались в аналогичных конгруэнтных кристаллах НЛ и ТЛ в том же интервале температур [9, 10] (рис. 3).

Полученные новые результаты могут найти объяснение при рассмотрении свойств материалов конгруэнтного состава и условий восстановительного отжига. Как известно [1, 2, 4, 16], в НЛ конгруэнтного состава отношение ионов Li/Nb составляет 0.95, а часть ионов Nb^{5+} замещает места Li , образуя дефектные центры Nb_{Li} (до 1%). Ниже фазового ЯТ-перехода ($T_C = 1483 \text{ К}$) из параэлектрической в сегнетоэлектрическую фазу возникает смещение Nb^{5+} и Ta^{5+} вдоль тригональной оси с изменением расстояния $\text{Nb}-\text{O}$ и $\text{Ta}-\text{O}$ в октаэдрах NbO_6 и TaO_6 соответственно. Резкие изменения C_{ij} вблизи 140–160 К по-видимому относятся к окончанию процесса упорядочения деформированных ЯТ-октаэдров NbO_6 или TaO_6 , что также отражается на температурных графиках электросопротивления и фотолюминесценции (рис. 3). Этот процесс, как следует из теоретических расчетов [5–8], ответственен за превосходные сегнетоэлектрические характеристики НЛ и ТЛ.

Обнаруженные изменения упругих модулей ниже 400 К можно связать с образованием в этом интервале другого типа октаэдров с заменой части ионов Nb_{Nb} на Nb_{Li} или Ta_{Ta} на Ta_{Li} , причем последние не являются ЯТ-ионами. Изменение

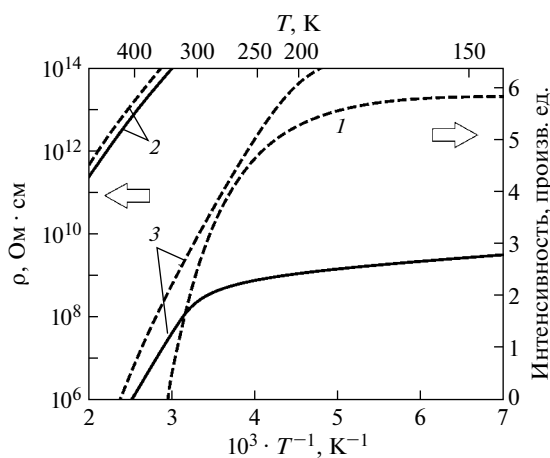


Рис. 3. Температурные зависимости фотолюминесценции (1) и удельного электросопротивления ρ неотожженных (2) и отоженных в вакууме (3) образцов LiNbO_3 конгруэнтного состава. Напряжение прикладывалось вдоль осей \bar{X} (сплошная линия) или \bar{Z} (штриховая линия). Лазерный пучок распространялся вдоль оси \bar{Z} .

расстояния между ионами Nb_{Nb} и $\text{Nb}-\text{O}$ в соседних октаэдрах NbO_6 , а также Ta_{Ta} и $\text{Ta}-\text{O}$ в TaO_6 может приводить к перестройке электронной структуры НЛ (ТЛ), а сильное электрон-фононное взаимодействие — к дополнительному искажению октаэдров NbO_6 или TaO_6 . Возникающее кооперативное упорядочение вдоль тригональных осей всех октаэдров, которое оканчивается ниже 120 К, может значительно изменять характер перемещения биполярнов и поляронов типа $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+} - \text{Nb}_{\text{Nb}}^{5+}$, $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+} - \text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}$, а следовательно, и характер электропроводности и фотоиндуцированных эффектов, которые ранее не получили объяснения.

Таким образом, результаты работы свидетельствуют о влиянии ЯТ-ионов на процессы формирования сегнетоэлектрических и упругих характеристик, а также электропроводности и ряда фотоиндуцированных эффектов при температурах ниже 400 К в конгруэнтных беспримесных кристаллах ниобата и танталата лития.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Volk T., Wohlecke M. Lithium Niobate: Defects, Photorefractive 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. Shur V.Y. Handbook of Advanced Dielectric, Piezoelectric and Ferroelectric Materials: Synthesis, Properties and Applications (Ed. Z.-G. Ye). Cambridge: Woodhead Publishing Ltd, 2008. P. 622.
4. Malovichko G., Grachev V., Schirmer O. // Appl. Phys. B. 1999. V. 68. № 5. P. 785.
5. Veithen M., Ghosez Ph. // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. № 21. P. 214302.
6. Chaib H., Otto T., Eng L.M. // Phys. Rev. B. 2003. V. 67. № 17. P. 174109.
7. Polinger V., Garcia-Fernandez P., Bersuker I.B. // Physica B: Cond. Mat. 2015. V. 457. P. 296.
8. Toyoura K., Ohta M., Nakamura A., Matsunaga K. // J. of Appl. Phys. 2015. V. 118. № 6. P. 064103.
9. Ахмадуллин И.Ш., Голенищев-Кутузов В.А., Мизгачев С.А., Миронов С.П. // ФТТ. 1998. Т. 40. № 7. С. 1307.
10. Яценко А.В., Палатников М.Н., Сидоров Н.В. и др. // ФТТ. 2015. Т. 57. № 5. С. 932.
11. Harhira A., Guilbert L., Bourson P., Rinnert H. // Appl. Phys. B. 2008. V. 92. № 4. P. 555.
12. Garcia-Lechuga M., Siegel J., Hernandez-Rueda J., Solis J. // J. of Appl. Phys. 2014. V. 116. № 11. P. 113502.
13. Meyer N., Nataf G.F., Granzow T. // J. of Appl. Phys. 2014. V. 116. № 24. P. 244102.
14. Голенищев-Кутузов А.В., Голенищев-Кутузов В.А., Калимуллин Р.И., Семенников А.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2017. Т. 81. № 3. С. 309; Golenishchev-Kutuzov A.V., Golenishchev-Kutuzov V.A., Kalimullin R.I., Semennikov A.V. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2017. V. 81. № 3. P. 282.
15. Голенищев-Кутузов А.В., Голенищев-Кутузов В.А., Калимуллин Р.И., Семенников А.В. // ФТТ. 2017. Т. 59. № 2. С. 296.
16. Scrymgeour D.A., Gopalan V., Itagi A. et al. // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. № 18. P. 184110.
17. Golenishchev-Kutuzov A.V., Golenishchev-Kutuzov V.A., Kalimullin R.I., Semennikov A.V. // J. Low Temp. Phys. 2016. V. 5/6. 185. P. 558.