

УДК 621.3.048

ЛОКАЛЬНАЯ ДЕФОРМАЦИОННАЯ СТРУКТУРА ВОКРУГ ИОНОВ Nb^{5+} И Fe^{2+} В КРИСТАЛЛАХ $Fe:LiNbO_3$

© 2020 г. В. А. Голенищев-Кутузов¹, А. В. Голенищев-Кутузов¹,
Р. И. Калимуллин¹, А. В. Семенников^{1, *}, В. А. Уланов¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Казанский государственный энергетический университет”, Казань, Россия

*E-mail: catpocbe@gmail.com

Поступила в редакцию 15.07.2020 г.

После доработки 10.08.2020 г.

Принята к публикации 26.08.2020 г.

Исследованы особенности структурных заряженных комплексов, организованных ионами O^{2-} вокруг ян-теллеровских ионов Nb^{5+} и Fe^{2+} в конгруэнтных кристаллах $LiNbO_3$, допированных ионами Fe^{2+} , с помощью высокочастотных ультразвуковых волн в диапазоне частот 200–300 МГц. По температурным характеристикам изменения упругих модулей определены параметры локальных деформаций октаэдров NbO_6 и FeO_6 , связанных с проявлением взаимодействия ян-теллеровских ионов с кристаллической решеткой.

DOI: 10.31857/S0367676520120212

Ниобат лития ($LiNbO_3$, НЛ) — один из наиболее важных материалов, используемых в современной акусто- и оптоэлектронике в качестве фотовольтаических преобразователей, частотных параметрических генераторов ультразвука, акустических и оптических сенсоров. Причем с каждым годом применение кристаллов НЛ только возрастает. Уже несколько десятилетий для усиления подобных эффектов с целью различных применений используют допирование НЛ ионами переходных групп Fe, Mn, Bi [1, 2]. С другой стороны, в связи с разработкой новых способов формирования периодических доменных структур [3, 4] было установлено, что локальные электрические или упругие неоднородности значительно изменяют многие физические свойства НЛ. В последние годы в ряде работ [5–7] было высказано предположение, что фотоиндуцированные изменения электрических и упругих характеристик НЛ связаны с влиянием примесных (Fe^{2+}) или структурных (Nb^{5+}) ян-теллеровских (ЯТ) ионов. Однако сам процесс проявления ЯТ эффектов пока практически не был изучен, в том числе и влияние на физические свойства искаженных кислородных октаэдров.

Ранее нами с помощью высокочастотной ультразвуковой спектроскопии было выполнено предварительное изучение влияния ЯТ ионов Nb^{5+} на локальные деформации октаэдров MnO_6 в беспримесном НЛ [8], в ходе которого были

обнаружены температурные изменения параметров октаэдров. В данной работе представлены результаты изучения одновременного влияния ЯТ ионов Nb^{5+} и Fe^{2+} , содержащихся в кристаллах $Fe:LiNbO_3$. Еще в теоретических моделях [9–11] было предположено, что вырождение электронных уровней ЯТ ионов, характеризующее локальную деформацией окружающих ЯТ ион лигандов, вблизи структурного фазового перехода снимается за счет понижения симметрии кристалла. При этом устойчивое состояние системы электронных уровней и деформаций окружения ниже фазового перехода (по температуре) достигается за счет динамического равновесия между ионами. Однако до настоящего времени были выполнены лишь несколько экспериментов, посвященных изучению взаимодействия примесных (Fe^{2+}) [12] и структурных (Nb^{5+}) ЯТ ионов [8] с лигандным окружением в виде октаэдров ионов O^{2-} (рис. 1). И при этом не рассматривалось совместное взаимодействие этих ионов с лигандами в допированных $Fe:LiNbO_3$ и их влияние на упругие, электрические и оптические характеристики.

Применение высокочастотных (200–300 МГц) ультразвуковых волн как основного метода изучения локальных деформаций комплексов $Nb(Fe)O_6$ обосновано тем обстоятельством, что макроскопические упругие параметры волн (C_{ij} — модули упругости, α — затухание) могут характеризовать микроскопические изменения параметров ком-

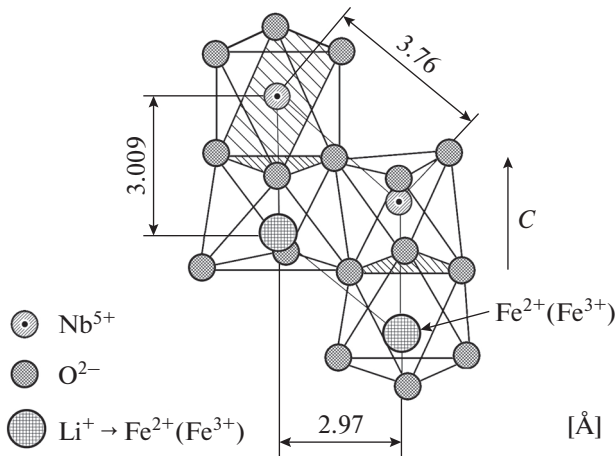


Рис. 1. Структура кристалла НЛ. Примесные ионы Fe²⁺(Fe³⁺) замещают ионы Li⁺.

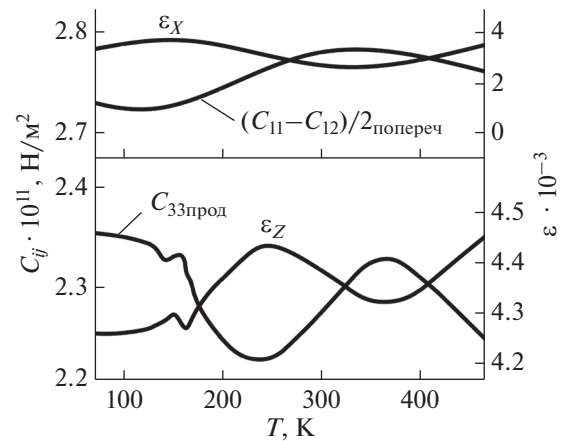


Рис. 2. Температурные зависимости упругих модулей C_{ij} и деформаций ϵ для беспримесного образца LiNbO₃: C_{11} (распространение продольных волн вдоль осей \bar{X} и \bar{Y}), C_{33} (распространение продольных волн вдоль оси \bar{Z}), и $(C_{11}-C_{12})/2$ – поперечная волна вдоль \bar{X} .

плексов – расстояния и углы между ЯТ и кислородными ионами [9, 13].

В наших экспериментах использовались два образца НЛ конгруэнтного состава. Первый – номинально чистый (концентрация ионов Fe, Sr, Mn, Cu не превышала 10^{15} см^{-3}), – был предварительно отожжен в вакууме при 920 К, что по нашим данным способствует резкому локальному изменению электропроводности при 250–300 К. Второй образец содержал примесные ионы железа ($C \sim 0.05$ ат. %). Путем соответствующих восстановительных или окислительных отжигов имелась возможность изменения отношения концентраций ионов Fe²⁺/Fe³⁺ от 0.01 до 0.7. Образцы были вырезаны в виде прямоугольных параллелепипедов с плоскопараллельными торцами размерами $8 \times 4 \times 4.5$ мм. Возбуждение и детектирование продольных и поперечных ультразвуковых волн создавалось вдоль различных кристаллографических осей за счет собственного пьезоэффекта с помощью концентрических или щелевых электродов. Вычисление величин упругих модулей C_{ij} выполнялось по измеренным значениям скоростей продольных и поперечных волн V :

$$C_{ij} = \rho V_{ij}^2, \quad (1)$$

где ρ – плотность.

Величины упругих деформаций ϵ рассчитывались из выражения:

$$\epsilon_{ij} = N\eta/\Delta C_{ij}, \quad (2)$$

где η – константа электрон-решеточного взаимодействия, N – концентрация ЯТ ионов.

В беспримесном образце НЛ при распространении волн вдоль осей [100], [111] и [001] были обнаружены резкие изменения скоростей и затухания вблизи 150 К, а также в более широком интер-

вале (200–350 К). Определенные по значениям скоростей величины упругих модулей C_{ij} представлены на рис. 2. Тем же температурным интервалам соответствуют обнаруженные изменения в затухании ультразвуковых волн. В соответствии с моделью упругих взаимодействий в ЯТ кристаллах можно сделать вывод, что наибольшее увеличение $(C_{11}-C_{12})/2$ ниже 200 К соответствует расширению октаэдров NbO₆ вдоль осей \bar{X} и \bar{Y} , а более значительное изменение C_{33} и C_{44} – сжатию октаэдров вдоль полярной оси \bar{Z} и уменьшению углов в связях Nb–O–Nb в соседних октаэдрах. Причем угловая анизотропия длин Nb–O в положительном и отрицательном их направлении относительно плоскостей ZX и XY соответствует угловой анизотропии коэффициентов затухания волн. Резкие температурные изменения величин относительных деформаций ϵ_i , отражающие угловую анизотропию электрон-решеточных взаимодействий, вполне соответствуют температурным изменениям модулей упругости.

Обнаруженное изменение углов разворота соседних октаэдров NbO₆ по связи Nb–O–Nb и ЯТ энергии ниже 350 К по температурной зависимости параметра $d = C_{11} - C_{12} - C_{44}$ можно представить как увеличение параллельного выстраивания октаэдров вдоль диагоналей параллельных плоскостей XY, связанных дальнедействующим диполь-дипольным взаимодействием, что ранее было теоретически предсказано в работах [11, 14]. Локальное упорядочение соседних октаэдров NbO₆ может приводить к возникновению кластеров, включающих в себя до 10^3 октаэдров, увели-

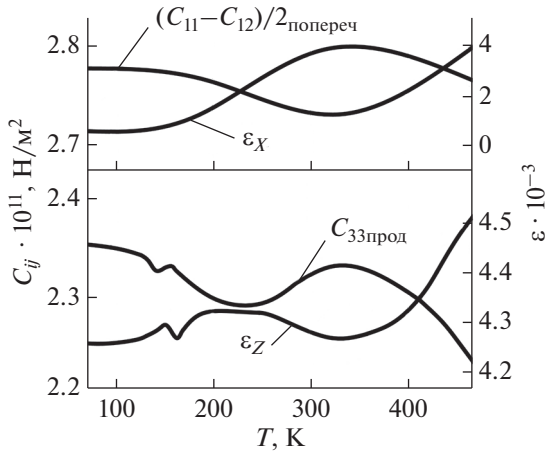


Рис. 3. Температурные зависимости упругих модулей C_{ij} и деформаций ϵ для образца LiNbO_3 , содержащего примесные ионы Fe^{2+} (Fe^{3+}): C_{11} (распространение продольных волн вдоль осей \bar{X} и \bar{Y}), C_{33} (распространение продольных волн вдоль оси \bar{Z}), и $(C_{11}-C_{12})/2$ – поперечная волна вдоль \bar{X} .

чению поляризации, а также к понижению акустического затухания, что и наблюдалось в экспериментах. Можно предположить, что этот ЯТ эффект проявляется в увеличении коэффициента диэлектрической проницаемости вдоль осей \bar{X} , \bar{Y} , по сравнению со значением вдоль \bar{Z} .

В допированном кристалле НЛ с содержанием ионов железа в состоянии Fe^{3+} (95%), замещающих ионы Li^+ в решетке, наблюдалось возникновение отрицательных деформаций и соответствующее им сжатие октаэдров Fe^{3+}O вдоль оси \bar{Z} , что, в основном, связано с уменьшением радиуса иона Fe^{3+} (0.69 Å) по отношению к Li (90 Å). При этом происходило смещение иона Fe^{3+} из аксиально-симметричного положения (Li).

Замена большей части ионов Fe^{3+} посредством отжига в аргоне на ионы Fe^{2+} (70%) привела наоборот к деформации растяжения октаэдров вдоль \bar{Z} и сжатия вдоль осей \bar{X} , \bar{Y} . Сравнение графиков (рис. 3) указывает на определенное сходство температурных зависимостей параметров упругих модулей и деформаций, что на наш взгляд вполне соответствует проявлению эффекта Яна–Теллера в кристаллах Nb^{5+} и Fe^{2+} . Однако наблюдался и ряд различий, в том числе более значительное уменьшение размеров октаэдров в интервале 450–200 К для Fe^{2+}O вблизи 300 К. Поэтому можно полагать, что допирование сегнетоэлектрика НЛ, содержащего ЯТ ионы Nb^{5+} второго порядка, ЯТ ионами Fe^{2+} первого порядка с более сильным электрон-решеточным взаимодействием не только усиливает,

но и дополняет проявление ЯТ эффектов за счет влияния поляронных электронных процессов [15, 16].

В предложенной еще во второй половине XX в. молекулярно-кинетической модели эффекта Яна–Теллера в кристаллах [9] общая энергия системы ЯТ ион–лигандное окружение представлена в виде:

$$E_{\text{tot}}(\epsilon) = \frac{C}{2}\epsilon^2 \pm \eta\epsilon. \quad (3)$$

Первый член выражения 3 представляет упругую энергию $E(\epsilon)$, а второй (E_q) – энергию электронной подсистемы. В предыдущей работе [16] в основном рассматривались электронные компоненты в виде различного вида поляронов, существующих в конгруэнтных кристаллах НЛ. И только в работах [12, 17] была сделана попытка рассмотреть изменения локальных деформаций октаэдров в зависимости от температуры. В электронную энергию помимо диполь-дипольного взаимодействия гибридных электронных орбиталей $\text{Nb } 4d - \text{O } 2p$ и $\text{Fe } 3d - \text{O } 2p$ входят вклады от поляронов и биполяронов, образованных на ионах Fe и Nb . Перемещение ионов $\text{Nb}_{\text{Nb}}^{5+}$ и $\text{Fe}_{\text{Li}}^{2+}$ относительно ионов O^{2-} в октаэдрах будет соответствовать локальным электрическим полям, создавая упругую деформацию октаэдров. С понижением температуры (450–300 К) уменьшается процесс возбуждения малых связанных поляронов на ионах $\text{Nb}_{\text{Nb}}^{5+}$ и их рекомбинация с ионами $\text{Fe}_{\text{Li}}^{3+}$, что будет уменьшать концентрацию ионов $\text{Fe}_{\text{Li}}^{2+}$ и снижать локальную деформацию октаэдров ниже 300 К в допированном НЛ. Дальнейшее изменение октаэдров в обоих образцах НЛ можно объяснить возникновением ниже 180 К связанных электронно-дырочных пар (экситонов), образованных близко расположенными в октаэдрах ионами Nb^{5+} и O^{2-} [17].

Таким образом, в результате выполненных экспериментов по распространению высокочастотных (200–300 МГц) ультразвуковых волн в кристаллах НЛ получены температурные зависимости упругих характеристик для беспримесных и допированных ионами $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ образцов, а также определены индуцированные локальные деформации октаэдров NbO_6 и FeO_6 . Обнаружено усиление проявлений ЯТ эффектов при допировании кристаллов НЛ, содержащих ЯТ ионы Nb^{5+} второго порядка, ЯТ ионами Fe^{2+} первого порядка, что можно объяснить влиянием поляронных электронных процессов. На основе полученного набора акустических характеристик предложена общая схема температурных изменений баланса упругой энергии и суммы вкладов в электронную энергию за счет электрон-решеточных взаимодействий и поляронных движений для кислород-

ных октаэдров, содержащих ЯТ ионы в ниобате лития.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Volk T.R., Wohlecke M. Lithium niobate. Defects, photorefractive and ferroelectric switching. Berlin: Springer-Verlag, 2008. 250 p.
2. Ferraro P., Grilli S., De Natale P. Ferroelectric crystals for photonic applications. Berlin: Springer-Verlag, 2009. 422 p.
3. Shur V.Y. // In: Handbook of advanced dielectric, piezoelectric and ferroelectric materials: synthesis, properties and applications. Cambridge: Woodhead Publ. Ltd, 2008. P. 622.
4. Голенищев-Кутузов А.В., Голенищев-Кутузов В.А., Калимуллин Р.И. Фотонные и фононные кристаллы. Формирование и применение в опто- и акустоэлектронике. М.: Физматлит, 2010. 145 с.
5. Herth P., Granzow T., Schaniel D. et al. // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 95. Art. № 067404.
6. Голенищев-Кутузов А.В., Голенищев-Кутузов В.А., Калимуллин Р.И., Семенников А.В. // ФТТ. 2017. Т. 59. № 2. С. 296; Golenishchev-Kutuzov A.V., Golenishchev-Kutuzov V.A., Kalimullin R.I., Semennikov A.V. // Phys. Sol. St. 2017. V. 59. № 2. P. 304.
7. Imlau M., Badorreck H., Merschjann C. // Appl. Phys. Rev. 2015. V. 2. Art. № 040606.
8. 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.
9. Кугель К.И., Хомский Д.И. // УФН. 1982. Т. 136. С. 621.
10. Toyoura K., Ohta M., Nakamura A., Matsunaga K. // J. Appl. Phys. 2015. V. 118. Art. № 064103.
11. Рабе К.М., Ан Ч.Г., Трискон Ж.-М. Физика сегнетоэлектриков: современный взгляд. М.: Бином, 2011. 443 с.
12. Sanson A., Zaltron A., Argiolas N. et al. // Phys. Rev. B. 2015. V. 91. Art. № 094109.
13. Сарычев М.Н., Жевстовских И.В., Аверкиев Н.С. и др. // ФТТ. 2019. Т. 61. С. 319; Sarychev M.N., Zhevstovskikh I.V., Averkiev N.S. et al. // Phys. Sol. St. 2019. V. 61. № 2. P. 180.
14. Khomskii D.I., Kugel K.I. // Phys. Rev. B. 2003. V. 67. P. 134401.
15. Schirmer O.F., Imlau M., Merschjann C., Schoke B. // J. Phys. Cond. Matt. 2009. V. 21. Art. № 123201.
16. Polinger V., Garcia-Fernandez P., Bersuker I.B. // Phys. B. 2015. V. 457. P. 296.
17. Messerschmidt S., Krampf A., Freytag F. et al. // J. Phys. Cond. Matt. 2019. V. 32. Art. № 065701.