

## СИНТЕЗ ЛЕГИРОВАННОЙ ЦИНКОМ ШИХТЫ ТАНТАЛАТА ЛИТИЯ В ТЕХНОЛОГИИ НОВЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

© М. Н. Палатников, С. М. Маслобоева\*, Л. Г. Арутюнян

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева — обособленное подразделение Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук»,  
184209, г. Апатиты, Академгородок, д. 26а  
\* E-mail: sofia\_masloboeva@mail.ru

Поступила в Редакцию 30 сентября 2019 г.  
После доработки 3 декабря 2019 г.  
Принята к публикации 14 декабря 2019 г.

*Разработан метод синтеза гомогенно легированной цинком шихты танталата лития ( $\text{LiTaO}_3$ ) из высокочистых танталсодержащих растворов, основанный на термической обработке цитратных литий-, тантал- и цинксодержащих прекурсоров. Продукты термолитиза исследованы методами термического, рентгенофазового анализа и инфракрасной спектроскопии поглощения. Определены оптимальные условия синтеза и концентрация цинка, при которых синтезированная шихта  $\text{LiTaO}_3:\text{Zn}$  монофазна. Путем сравнения со свойствами изоморфного соединения  $\text{LiNbO}_3$  ( $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ ) показаны преимущества разработанного метода синтеза и практически важные свойства, такие как высокая оптическая стойкость кристаллов  $\text{LiTaO}_3:\text{Zn}$  и низкая величина коэрцитивного поля, приобретаемые танталатом лития при легировании цинком. По разработанной авторами технологической схеме получены образцы шихты  $\text{LiTaO}_3:\text{Zn}$  различного состава, которые могут быть использованы как в технологии кристаллов  $\text{LiTaO}_3:\text{Zn}$ , так и при получении пьезоэлектрической керамики на основе легированного цинком танталата лития.*

Ключевые слова: синтез; танталат лития; шихта; гомогенное легирование; прекурсоры; оптическая прочность; электронная проводимость

DOI: 10.31857/S0044461820050047

Ниобат и танталат лития ( $\text{LiNbO}_3$  и  $\text{LiTaO}_3$ ) относятся к важнейшим сегнетоэлектрическим, оптическим, пьезоэлектрическим и пироэлектрическим материалам [1–4]. В целом ряде случаев использование  $\text{LiTaO}_3$ , в частности, в пироэлектрических, пьезоэлектрических и некоторых оптических устройствах предпочтительнее, чем  $\text{LiNbO}_3$  [1, 2].  $\text{LiNbO}_3$  и  $\text{LiTaO}_3$  являются ярко выраженными фазами переменного состава, состав конгруэнтного плавления которых существенно отличается от стехиометрического [1–4], что приводит к сильной собственной дефектности таких фаз, в частности, к появлению большого количества вакансий в катионной подрешетке [1–4]. Это предопределяет широкие возможности их легирования катионными примесями с одновре-

менной, в некоторых случаях радикальной, модификацией свойств. Так, поиск стойких к оптическому повреждению материалов инициировал интерес к исследованию легированных кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  и  $\text{LiTaO}_3$ . Исследования показали, что при высоких концентрациях нефоторефрактивных примесей (Me: Mg, Zn, Sc, In...) происходит радикальное подавление фоторефрактивного эффекта [3, 4]. Механизмы вхождения катионов Zn в структуру, как результат достаточно трудоемких исследований методами полнопрофильного анализа рентгенограмм (метод Ритвельда), хорошо изучены для  $\text{LiNbO}_3$  [5]. Для системы  $\text{LiTaO}_3:\text{Zn}$  механизмы вхождения катионов Zn в структуру являются предметом наших дальнейших исследований.

В то время как исследованию кристаллов  $\text{LiTaO}_3:\text{Mg}$  посвящено заметное количество публикаций [6–8], кристаллы  $\text{LiTaO}_3:\text{Zn}$  практически не исследовались. Но, по-видимому, предельная концентрация цинка без появления второй фазы подобна таковой для изоструктурного соединения — ниобата лития  $\sim 9.0$  мол%  $\text{ZnO}$  в расплаве [5].

В настоящее время задача получения легированных кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Me}$  и  $\text{LiTaO}_3:\text{Me}$  (Me: Mg, Zn, Sc...) высокой композиционной, оптической и структурной однородности и повышенной оптической прочности окончательно не решена. Поэтому актуальна разработка новых подходов к технологии получения легированной шихты  $\text{LiNbO}_3:\text{Me}$  и  $\text{LiTaO}_3:\text{Me}$  как для выращивания оптических кристаллов, так и для создания функциональной керамики. Так, в работе [9] было проведено сравнительное исследование оптической и структурной однородности легированных кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ , выращенных методом Чохральского из шихты, синтезированной с использованием гомогенно легированной шихты  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ , и кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ , выращенных из шихты, полученной методом твердофазного синтеза и легированной путем прямого добавления оксида магния в шихту перед наплавлением тигля. Приведенные в работе [9] результаты свидетельствуют о более высокой оптической и концентрационной однородности кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ , полученных с использованием гомогенного легирования, по сравнению с кристаллами  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ , выращенными при прямом добавлении оксида магния в шихту, полученную традиционным методом твердофазного синтеза.

В настоящее время разработаны несколько методов синтеза легированной шихты  $\text{LiNbO}_3$  [10–15], основным из которых является традиционный метод твердофазного синтеза [15], который далеко не всегда позволяет получать легированные кристаллы высокой оптической однородности. Синтез шихты  $\text{LiTaO}_3$  представлен лишь весьма ограниченным числом работ [14–16]. В связи с этим разработка методов получения гомогенно легированной различными примесями шихты  $\text{LiTaO}_3$  имеет важное научное и практическое значение.

Целью настоящего исследования являлась разработка нового метода синтеза гомогенно легированной цинком шихты  $\text{LiTaO}_3$ , определение условий, обеспечивающих получение монофазного продукта, а также подтверждение путем сравнения со свойствами изоморфного соединения  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  преимуществ метода синтеза  $\text{LiTaO}_3:\text{Zn}$  и приобретение им новых практически важных по сравнению с  $\text{LiTaO}_3$  свойств при легировании цинком.

## Экспериментальная часть

Легированную шихту танталата лития  $\text{LiTaO}_3:\text{Zn}$  синтезировали в соответствии с технологической схемой, аналогичной описанной в работе [10] для синтеза гомогенно легированной шихты  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ . В исследованиях были использованы высокочистые реактраты состава ( $\text{г} \cdot \text{л}^{-1}$ ):  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  — 91.97,  $\text{F}^-$  — 51.6, которые получены на стадии экстракционной переработки фторидно-серноокислых растворов, образуемых при разложении танталовых отходов [17]. В качестве экстрагента использован октанол-1.

Из высокочистого Ta-содержащего раствора (ре-экстракта) 25%-ным раствором  $\text{NH}_4\text{OH}$  (ос.ч.) осаждали гидроксид тантала до pH  $\sim 8$ –9. Осадок отфильтровывали на нутч-фильтре и далее репульпацией трехкратно промывали деионизированной водой от ионов аммония и фтора при соотношении твердой и жидкой фаз  $T:V_{\text{ж}} = 1:(3-5)$ . Подсушенный до влажности 60–70% при  $90^\circ\text{C}$  высокочистый гидроксид тантала смешивали при  $T:V_{\text{ж}} = 1:(1-2)$  с азотнокислыми растворами Zn и цитратным раствором Li заданных концентраций. Смесь перемешивали в течение 3 ч, после чего полученную пульпу упаривали до вязкого состояния, сушили при  $140^\circ\text{C}$  и прокачивали при  $\sim 1000$ – $1200^\circ\text{C}$  в течение 3 ч.

Растворы  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  готовили растворением в деионизированной воде  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (ос.ч.). Концентрацию Zn в шихте  $\text{LiTaO}_3$  варьировали в интервале 1.0–5 мас%. Цитрат лития  $\text{Li}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  получали из  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (ос.ч.) и раствора лимонной кислоты  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  (х.ч.). При этом концентрацию Li в растворе рассчитывали исходя из мольного отношения  $\text{Li}/\text{Ta} = 1.0$ .

Количественное содержание тантала в исходных растворах и шихте танталата лития (после ее перевода в раствор) определяли гравиметрическим методом, фторид-ионов — потенциометрическим на иономере ЭВ-74 с F-селективным электродом ЭВЛ-1МЗ. Фтор в легированной шихте танталата лития определяли методом пирогидролиза. Концентрацию неконтролируемых катионных примесей (Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Nb, Mo, Sn, Pb) в шихте  $\text{LiTaO}_3$  определяли методом спектрального анализа на приборе ДФС-13. Концентрацию легирующей примеси Zn — методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии на приборе Спектроскан МАКС-GV и методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) на спектрометре Optima 8300 ИСП-АЭС с предварительным переводом твердых образцов в раствор. Методом АЭС-ИСП определяли также содержание Li в шихте  $\text{LiTaO}_3$ .

Синхронный термический анализ (СТА), включающий одновременное проведение дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной термогравиметрии (ДТГ), осуществляли на синхронном анализаторе Netzsch STA 409 PC/PG в интервале температур 25–250°C при скорости нагрева образцов ~10 град·мин<sup>-1</sup> в воздушной атмосфере.

Рентгенофазовый анализ образцов проводили на дифрактометре ДРОН-2 со скоростью движения счетчика 2 град·мин<sup>-1</sup> (CuK<sub>α</sub>-излучение, графитовый монокроматор). Для идентификации фаз использовали базу данных JCPDS-ICDD 2002 (Международный центр дифракционных данных).

ИК-спектры образцов шихты LiTaO<sub>3</sub>:Zn исследовали в области 4000–400 см<sup>-1</sup> с использованием таблеток KBr на ИК-Фурье-спектрометре Nicolet 6700.

Легированные кристаллы LiNbO<sub>3</sub>:Zn были выращены из гомогенно легированной шихты, синтезированной в соответствии с технологической схемой, описанной в работе [10]. Кристаллы LiNbO<sub>3</sub>:Zn диаметром 40 мм и длиной цилиндрической части 35–40 мм были выращены в направлении (001) методом Чохральского из платиновых тиглей Ø 75 мм в воздушной атмосфере. Выращивание производилось на ростовых установках индукционного типа, оснащенных системой автоматического контроля диаметра кристалла. Скорость перемещения составляла 1.1 мм·ч<sup>-1</sup> и скорость вращения — 14 об·мин<sup>-1</sup>. Величина осевого градиента составляла ~1 град·мм<sup>-1</sup>. С целью снятия термоупругих напряжений выращенные кристаллы подвергались термической обработке при  $T = 1200^\circ\text{C}$  в течение 24 ч. Кристаллы были монодоменизированы методом высокотемпературного электродиффузионного отжига при охлаждении образцов со скоростью 20 град·ч<sup>-1</sup> в температурном интервале ~1240–890°C в условиях приложения электрического напряжения. Контроль степени монодоменичности осуществлялся методом анализа частотной зависимости электрического импеданса и путем определения величины статического пьезомодуля ( $d_{33\text{ст}}$ ) кристаллической були.

Образцы для исследования фотоиндуцированного рассеяния света (ФИРС) вырезали из монодоменизированных кристаллов LiNbO<sub>3</sub>:Zn в форме прямоугольных параллелепипедов (размеры ~8 × 7 × 6 мм), ребра которых совпадали по направлению с кристаллофизическими осями  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  ( $Z$  — полярная ось кристалла). Грани параллелепипедов тщательно полировались.

ФИРС возбуждалось лазером Nd:YAG (MLL-100) ( $\lambda_0 = 532.0$  нм,  $P = 160$  мВт). В экспериментах по

ФИРС лазерный луч направлен вдоль оси  $Y$ , а вектор напряженности  $E$  электрического поля лазерного излучения параллелен полярной оси  $Z$  кристалла. В такой геометрии рассеяния эффект фоторефракции проявляется наиболее ярко. Рассеянное кристаллом излучение падало на полупрозрачный экран, размещенный за кристаллом, и регистрировалось цифровой видеокамерой. На экране имелась метрическая линейка, при помощи которой определялся геометрический размер индикатрисы ФИРС. Исходя из геометрии эксперимента (расстояние от кристалла до экрана —  $b$ ), по формуле  $q = \arctg(a/b)$  рассчитывали угол рассеяния  $\theta$ . Поскольку форма индикатрисы рассеянного излучения может быть различной и многослойной, за крайнюю точку на картине ФИРС, по которой определяется угол рассеяния, принимали точку, в которой интенсивность рассеянного излучения падает на порядок.

Прецизионные измерения проводимости кристаллов LiNbO<sub>3</sub>:Zn выполняли двухэлектродным методом при приложении к образцам постоянного напряжения. Максимальная напряженность поля составляла 2.1 кВ·см<sup>-1</sup>. Методика электрофизических измерений при изменении температуры образца подробно приведена в [18]. Реальная чувствительность измерений составляет ~30 фА и лимитируется токами пироэлектрической природы (из-за нестабильности температуры образца) и нестабильностью источника высокого напряжения, которое прикладывается к исследуемому образцу. Для минимизации влияния электрических полей пироэлектрической природы и исключения пробоев на полярные поверхности образца наносился аквадаг, и эти дополнительные электроды соединялись между собой и заземлялись. Термостат и система регулирования температуры обеспечивали долговременную нестабильность температуры образца на уровне 0.3 К·ч<sup>-1</sup> и кратковременную — не более ±0.006 К·мин<sup>-1</sup>. Температура образца измерялась калиброванной дифференциальной термопарой медь-константан. Так как кристаллы LiNbO<sub>3</sub> обладают достаточно сильными пироэлектрическими свойствами [1–4], то для минимизации локальной переполяризации образца под действием пироэлектрического поля скорость изменения температуры образцов при разогреве и охлаждении ограничивали значением ~2 К·мин<sup>-1</sup>. Образцы для исследования проводимости имели ту же форму, размеры и ориентацию, что и образцы и для исследования ФИРС. Измерительные электроды наносили на предварительно шлифованные корундовым порошком соответствующие пары граней образца путем втирания индий-галлиевой эвтектики с последующим ее прижиганием при

$T \cong 450$  К. Для исключения влияния поверхностной проводимости за счет адсорбции паров  $H_2O$  перед проведением экспериментов свободные от электродов поверхности обезжировали и обезвоживали, после чего образец прогревали и выдерживали при температуре порядка 430 К в течение 3 ч. После охлаждения в термостат вносился обезвоженный силикагель.

### Обсуждение результатов

Предварительные опыты по синтезу шихты  $LiTaO_3:Zn$  показали, что примесь цинка нельзя вводить в виде  $ZnO$  непосредственно в режкстракт, так как при концентрации в растворе  $2.5 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$   $Zn$  и выше возрастает степень перехода ионов  $Zn^{2+}$  в фильтрат, получаемый после осаждения гидроксида тантала 25%-ным  $NH_4OH$ . Потери  $Zn$  в этом случае весьма значительны, что объясняется образованием комплексных ионов  $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$  или  $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ . В связи с этим примесь цинка вводили в соответствии со схемой, приведенной в работе [10], смешивая высококачественный гидроксид тантала с азотнокислым раствором  $Zn(NO_3)_2$  с заданной концентрацией цинка.

Установлено, что после стадии смешения раствора  $Li_3C_6H_5O_7$  и  $Zn(NO_3)_2$  с гидроксидом тантала необходимо упаривание образующейся пульпы. В противном случае при ее фильтрации образуется фильтрат с высоким содержанием лития. При этом потери  $Li$  могут составлять до  $\sim 70\%$ .

На термограммах осадка, высушенного при  $90^\circ C$ , видно, что на начальном этапе (до  $T \sim 150\text{--}200^\circ C$ ) происходит удаление воды, а также оксидов азота

из гидроксидного остатка, и образуются цитратные комплексы металлов (рис. 1). Авторы [19] предполагают, что схема разложения лимонной кислоты, описанная в [20], должна быть свойственна и цитратам металлов. На рис. 1 хорошо видно, что в области температур  $\sim 200\text{--}500^\circ C$  наблюдаются два значительных экзотермических эффекта, которые можно объяснить протеканием сложных процессов, связанных с разложением комплексов и окислением выделяющихся цитраконового и изомерного ему итаконового ангидридов. В диапазоне температур до  $\sim 500^\circ C$  происходит основная потеря массы, которая составляет  $\sim 36\%$ . В результате разложения комплексов возможно образование оксидов металлов и карбоната лития. При температуре выше  $\sim 500^\circ C$  начинается кристаллизация  $LiTaO_3$ , которая на кривой дифференциально-термического анализа (ДТА) фиксируется в виде экзотермического эффекта при  $\sim 557^\circ C$  (рис. 1). Образование  $LiTaO_3$  при этой температуре подтверждается данными РФА. Процесс сопровождается потерей массы, связанной с удалением  $CO_2$ . Потеря массы практически отсутствует лишь при температуре выше  $\sim 1100^\circ C$ .

Методом РФА не представляется возможным доказать наличие карбоната лития в продуктах термолитиза, полученных при прокаливании цитратного остатка при разных температурах. Однако этот факт был установлен путем анализа ИК-спектров (рис. 2). На спектрах солей карбоновых кислот отсутствуют интенсивные полосы в области  $\sim 1700 \text{ см}^{-1}$ , относящиеся преимущественно к валентным колебаниям двойных связей  $C=O$ -групп  $-COOH^-$ , но имеются по-

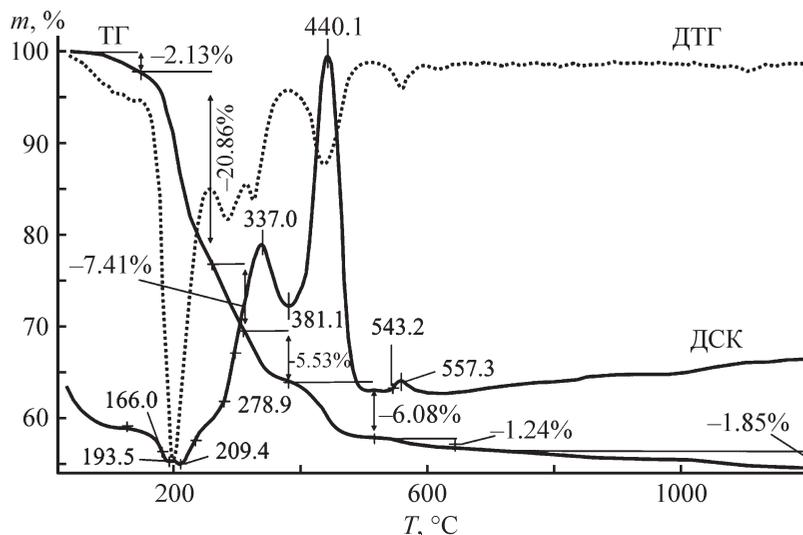


Рис. 1. Синхронный термический анализ танталсодержащего остатка с примесью цинка. Концентрация цинка в  $LiTaO_3:Zn = 2.2 \text{ мас}\%$ .

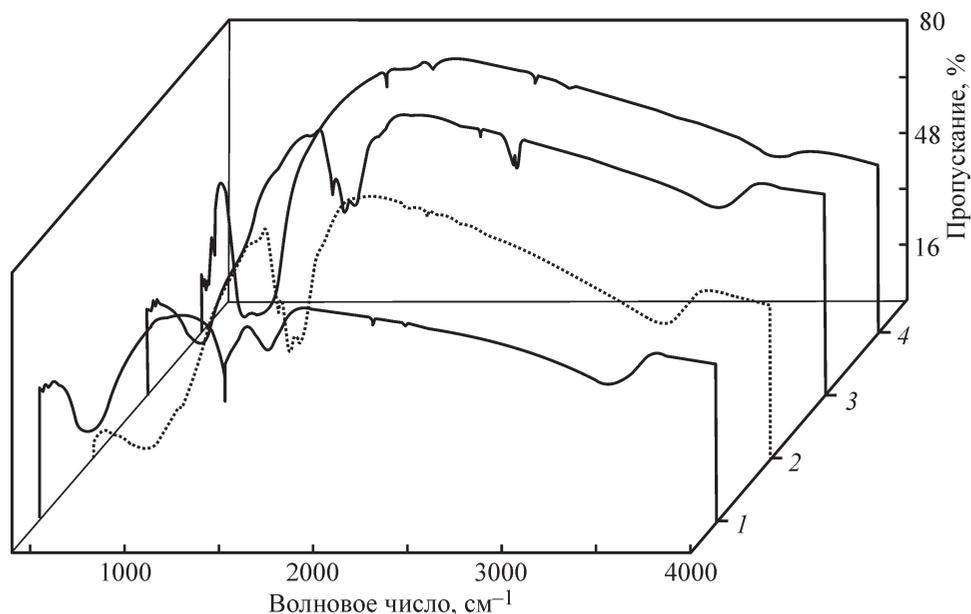


Рис. 2. ИК-спектры цитратного танталосодержащего остатка, прокаленного при разных температурах.

$T$  (°C): 1 — 380, 2 — 500, 3 — 550, 4 — 850.

лосы в области  $\sim 1300$ – $1400$  и  $\sim 1550$ – $1610$   $\text{cm}^{-1}$ , относящиеся соответственно к симметричным и антисимметричным валентным колебаниям ионизированных групп  $-\text{COO}^-$  [21] (рис. 2). В образце, выдержанном при  $\sim 380^\circ\text{C}$ , фиксируются полосы поглощения при  $\sim 1384$  и  $1618$   $\text{cm}^{-1}$ , подтверждающие присутствие в нем группы  $-\text{COO}^-$ .

При  $500^\circ\text{C}$  эти полосы сохраняются, но появляется полоса поглощения  $\sim 1434$   $\text{cm}^{-1}$ , относящаяся к группе  $\text{CO}_3^{2-}$  [21], что в свою очередь свидетельствует об образовании карбоната лития в интервале температур  $\sim 380$ – $500^\circ\text{C}$  (рис. 2). Аналогичные полосы ( $\sim 1444$  и  $1502$   $\text{cm}^{-1}$ ) имеют место на ИК-спектрах и при  $\sim 550^\circ\text{C}$ . Однако в этом случае доля карбонат-иона увеличивается, а карбоксила значительно уменьшается. При температурах  $\sim 850^\circ\text{C}$  и выше эти полосы не наблюдаются (рис. 2). Доказательством образования карбоната лития в области температур  $\sim 500$ – $550^\circ\text{C}$  является также наблюдаемое в микроскоп МБС-1 образование пузырьков  $\text{CO}_2$  при действии на образцы соляной кислоты.

РФА образцов цитратного остатка, прокаленных при различных температурах на воздухе с концентрацией легирующей примеси в танталате лития  $\sim 2.2$  мас% Zn, показал, что после прокалики при  $\sim 380$  и  $500^\circ\text{C}$  продукт остается рентгеноаморфным, при  $\sim 550^\circ\text{C}$  на фоне аморфного продукта фиксируется образование фазы  $\text{LiTaO}_3$  (карточка 88-0290), при выдержке остатка в течение 1 ч при  $\sim 850^\circ\text{C}$ , а также при  $\sim 1000^\circ\text{C}$  (рис. 3, кривая 2) наряду с фазой

$\text{LiTaO}_3$  обнаруживается фаза  $\text{ZnO}$  (карточка 79-2205). Установлено, что  $\text{ZnO}$  присутствует в образцах  $\text{LiTaO}_3:\text{Zn}$  при его концентрациях  $\sim 2.2$  мас% Zn и выше в интервале температур прокаливания  $\sim 800$ – $1000^\circ\text{C}$ . С увеличением содержания Zn количество фазы  $\text{ZnO}$  увеличивается, что прослеживается по возрастанию пиков на дифрактограммах (рис. 3, кривые 2–4). Лишь прокалывание образца  $\text{LiTaO}_3:2.2$  мас% Zn при  $\sim 1200^\circ\text{C}$  позволяет получить монофазный продукт. В то же время для образца  $\text{LiTaO}_3:1.0$  мас% Zn монофазность достигается уже при  $\sim 1000^\circ\text{C}$  (рис. 3, кривая 1).

Дифрактограммы исследованных в работе образцов  $\text{LiTaO}_3:\text{Zn}$  (концентрация цинка  $\leq 2.2$  мас%) соответствовали дифрактограмме  $\text{LiTaO}_3$  с пространственной группой симметрии  $R_3cH$ . Типичные дифрактограммы образцов  $\text{LiTaO}_3:\text{Zn}$  были подобны с незначительным перераспределением интенсивностей при изменении концентрации цинка. Такая ситуация подобна ситуации для  $\text{LiNbO}_3$ . Так, общая упрощенная схема замещений в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  такова: вначале цинк вытесняет катионы ниобия из идеальных литиевых позиций структуры с уменьшением общего числа литиевых вакансий по сравнению с кристаллами конгруэнтного состава; затем с повышением концентрации цинка после некоего переходного периода цинк начинает замещать катионы ниобия в ниобиевых позициях идеальной структуры [4]. Вообще, влияние концентрации легирующего катиона на свойства кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  носит скач-

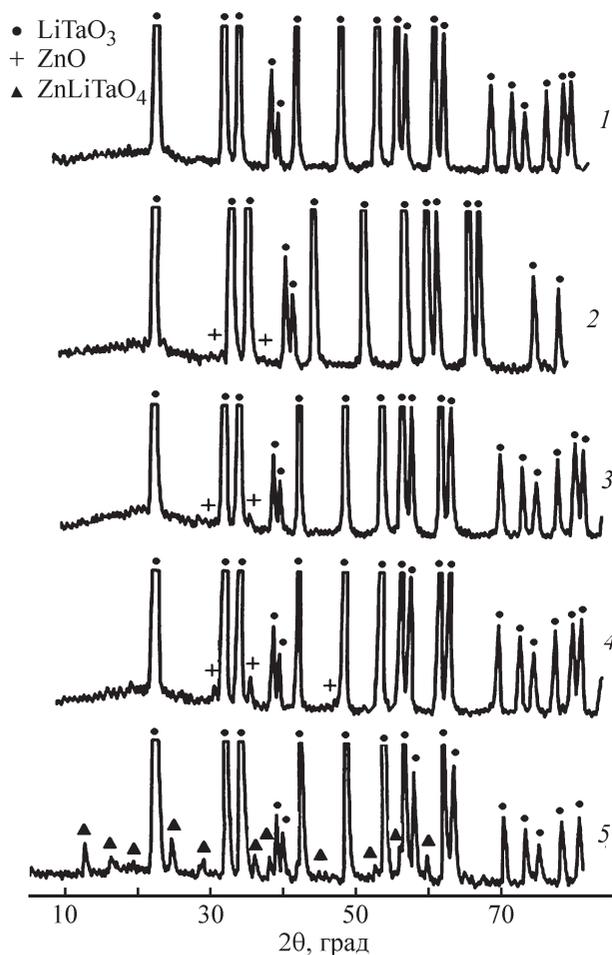


Рис. 3. Дифрактограммы образцов цитратного танталосодержащего остатка, полученных при  $1000^{\circ}\text{C}$  с концентрацией Zn 1.0 (1), 2.2 (2), 3.5 (3), 5.0 (4) и 5.0 мас% (5) при  $\sim 1200^{\circ}\text{C}$ .

кообразный характер [4], что определяется терминном «концентрационный порог». Наиболее сильное снижение эффекта фоторефракции наблюдается как раз при превышении в легированном кристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  основного концентрационного порога, при котором существенно изменяются структура расплава и механизм вхождения легирующих катионов в структуру кристалла. При этом осуществляется

такая перестройка структуры кристалла, при которой пространственная группа симметрии его элементарной ячейки не изменяется даже при концентрациях легирующих добавок, превышающих пороговые значения [4]. Основной концентрационный порог при  $\sim 6.8$  мол% ZnO в расплаве кроме аномалий физико-химических характеристик сопровождается также существенными аномалиями структурных параметров и проявляет многие признаки структурного фазового перехода [4, 5]. Тем не менее все перестройки структуры в интервале концентраций  $\sim 0$ –9.0 мол% ZnO в расплаве происходят в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  в рамках одной пространственной группы ( $R_{3cH}$ ). Отсутствие структурного фазового перехода с изменением пространственной группы симметрии кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  и  $\text{LiTaO}_3:\text{Zn}$  в области основного концентрационного порога и выше, по-видимому, обусловлено высокой собственной дефектностью нестехиометрических фаз переменного состава —  $\text{LiNbO}_3$  и  $\text{LiTaO}_3$ .

В образцах  $\text{LiTaO}_3:\text{Zn}$  с концентрацией Zn  $\sim 5.0$  мас%, прокаленных при  $\sim 1200^{\circ}\text{C}$  (в отличие от образцов  $\text{LiTaO}_3:\text{Zn}$  с меньшими концентрациями цинка, рис. 3 кривые 1–4), на дифрактограмме (рис. 3, кривая 5) фиксируются пики, характерные для соединения  $\text{ZnLiNbO}_4$  (карточка 89-879), которое, по-видимому, изоструктурно фазе  $\text{ZnLiTaO}_4$ , при этом остальные рефлексы этой фазы идут в наложении с рефлексами, относящимися к основной фазе  $\text{LiTaO}_3$ .

Легирующая примесь цинка при выбранных условиях проведения экспериментов по синтезу шихты  $\text{LiTaO}_3:\text{Zn}$  в соответствии с погрешностью используемых методов анализа практически количественно переходит в  $\text{LiTaO}_3$  (см. таблицу).

Кристаллы  $\text{LiTaO}_3$  изоморфны по отношению к кристаллам  $\text{LiNbO}_3$  [1, 2]. В связи с этим кристаллы ниобата и танталата лития обладают сходным типом дефектной структуры и практически одинаково изменяют свои характеристики при легировании [1–4]. В то же время кристаллы  $\text{LiNbO}_3$  выращиваются при гораздо более низкой температуре и изучены в ли-

Концентрация легирующей примеси Zn в шихте  $\text{LiTaO}_3:\text{Zn}$

Заданная концентрация Zn, мас%	Концентрация Zn по данным рентгенофлуоресцентного анализа, мас%	Концентрация Zn по данным атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой, мас%
1	0.96	1.08
2.2	2.19	2.06
3.5	3.61	3.56
5	5.28	5.17

температуре значительно шире, чем кристаллы  $\text{LiTaO}_3$ . Как следует из вышесказанного, при высоких концентрациях нефоторефрактивных примесей происходит радикальное подавление фоторефрактивного эффекта в кристаллах  $\text{LiNbO}_3$  [4, 5]. Картины ФИРС легированного кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  практически не изменяются во времени (рис. 4, а), т. е. даже при мощности возбуждающего излучения 160 мВт фоторефрактивный отклик отсутствует, поскольку индикатриса ФИРС не раскрывается, а наблюдается почти идеальное круговое рассеяние на статических структурных дефектах. При этом угол рассеяния  $\theta$  составляет не более  $3^\circ$ . Качественно подобные картины ФИРС наблюдаются для всех кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ , выращенных из расплава в интервале концентраций примеси  $\sim 4\text{--}9$  мол%  $\text{ZnO}$  в расплаве [4, 5]. Таким образом, фоторефрактивный эффект в легированных высокими концентрациями примеси кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  практически подавлен.

Для номинально чистых кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  характерен сильный фоторефрактивный отклик и наблюдается раскрытие индикатрисы ФИРС с появлением спекл-структуры (рис. 4, б). В отличие от кругового рассеяния, наблюдавшегося для кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  (рис. 4, а), здесь наблюдается рассе-

яние света не только на статических структурных дефектах, но и на дефектах, наведенных лазерным излучением, причем показатель преломления в пространственной области расположения этих дефектов изменен под действием лазерного излучения. При этом рассеянный свет ФИРС интерферирует с возбуждающим лазерным излучением, формируя сложную картину минимумов и максимумов интенсивности (спекл-структуру). Для кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  наблюдается трехслойная спекл-структура картины ФИРС (рис. 4, б). Она существенно видоизменяется с течением времени: индикатриса ФИРС из округлой формы (первые секунды возбуждения ФИРС) раскрывается приблизительно в течение 60 с и со временем (600 с) приобретает вид асимметричной «восьмерки», ориентированной вдоль полярной оси кристалла (рис. 4, б). В положительном направлении полярной оси, совпадающем с направлением вектора спонтанной поляризации, развивается больший «лепесток» восьмерки, а в отрицательном — меньший. Таким образом, для номинально чистых кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  наблюдается отчетливый фоторефрактивный отклик и соответственно заметная деструкция лазерного луча. Логично полагать, что легирование кристаллов  $\text{LiTaO}_3$  нефоторефрактивными примесями ( $\text{Mg}$ ,  $\text{Zn}$

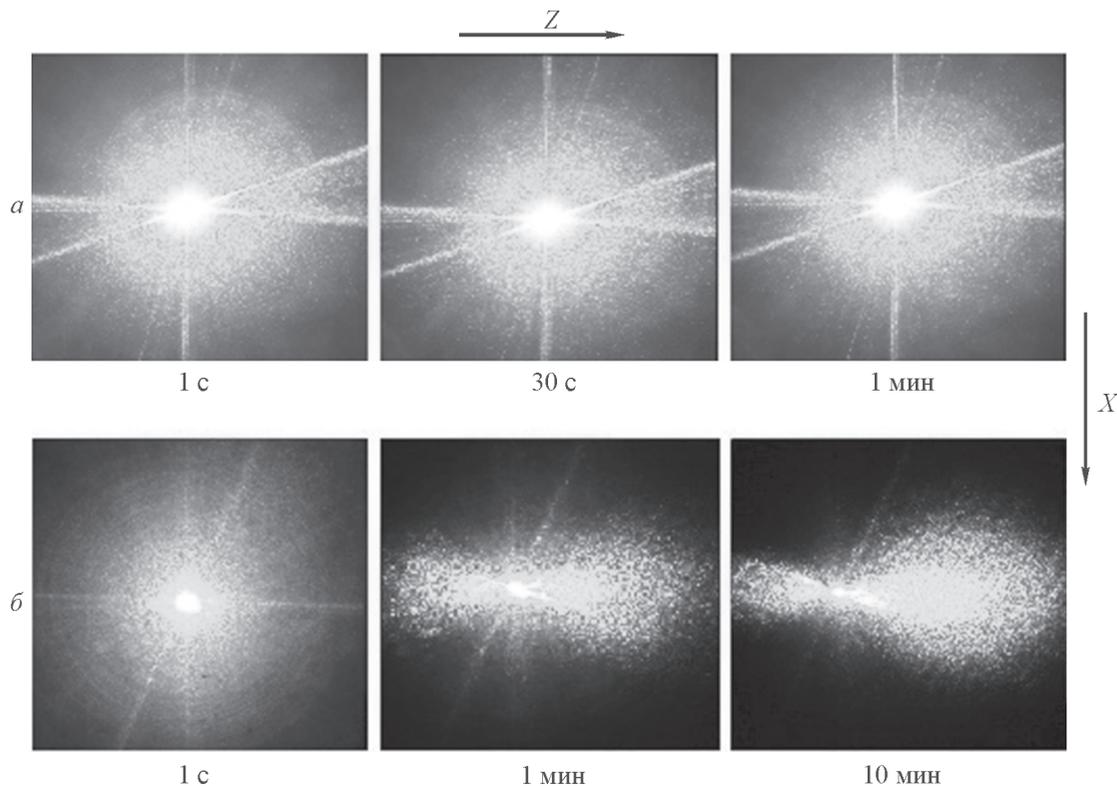


Рис. 4. Характерные временные зависимости картины фотоиндуцированного рассеяния света легированного кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  (а) и номинально чистого кристалла  $\text{LiNbO}_3$  (б),  $\lambda = 532$  нм,  $P = 160$  мВт.

и др.), как и в изоморфных им кристаллах  $\text{LiNbO}_3$ , радикально повысит их оптическую стойкость, что позволит существенно расширить область практических приложений этих кристаллов в интегральной, нелинейной и лазерной оптике.

На температурных зависимостях удельной электрической проводимости  $\sigma_{dc}(T)$  кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  наглядно видно (рис. 5), что они хорошо описываются законом Аррениуса для смешанной ионно-электронной проводимости:

$$\sigma(T) = \sigma_i + \sigma_e = \left[ \frac{A}{T} \exp\left(-\frac{E_{a1}}{k_0 T}\right) + B \exp\left(-\frac{E_{a2}}{k_0 T}\right) \right], \quad (1)$$

где первый член описывает ионный, второй — электронный вклад;  $k_0$  — постоянная Больцмана;  $A$  и  $B$  — параметры, пропорциональные объемной концентрации и подвижности первого и второго типа носителей:  $A = \mu_i N_i |e| = N_i |e|^2 D_i^0 / k_0$ ,  $\mu_i$  — подвижность ионов,  $N_i$  — их объемная концентрация,  $D_i^0$  — коэффициент диффузии;  $B = \mu_e N_{\text{eff}} |e|$ ,  $\mu_e$  — подвижность электронов,  $N_{\text{eff}}$  — эффективная объемная концентрация электронных ловушек;  $E_{a1}$  и  $E_{a2}$  — соответствующие энергии активации для высокотемпературного (ионного) и низкотемпературного (электронного) участков зависимости проводимости.

Расчеты согласно (1) дают следующие значения энергий активации: высокотемпературная —  $E_{a1} = 1.21 \pm 0.01$  и низкотемпературная —  $E_{a2} = 0.31 \pm 0.05$  эВ. Для кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  такие значения  $E_{a2}$  характерны для прыжковой электронной

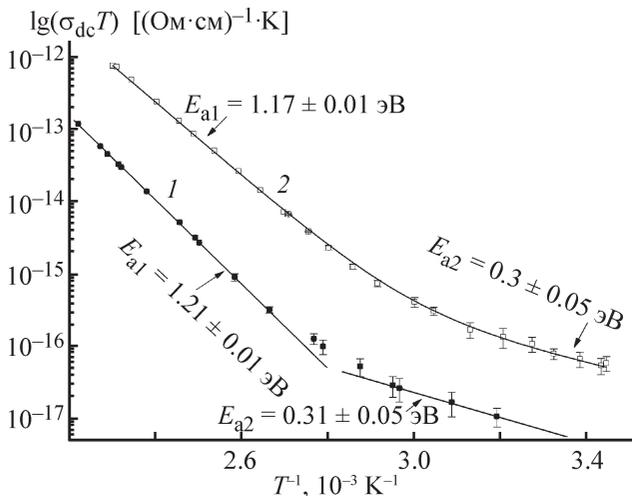


Рис. 5. Характерные температурные зависимости удельной проводимости по постоянному току  $\sigma_{dc}$ . 1 — легированного кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ , 2 — номинально чистого кристалла  $\text{LiNbO}_3$ .

проводимости по примесным центрам, а значения  $E_{a1}$  — для ионной проводимости по литию [4, 22]. Помимо кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  для сравнения в интервале температур  $\sim 310\text{--}450$  К была исследована также электрическая проводимость номинально чистых конгруэнтных кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ : для образца  $\text{LiNbO}_3 - E_{a1} = 1.17 \pm 0.01$  и  $E_{a2} = 0.30 \pm 0.05$  эВ.

Отчетливо видно, что электронный (поляронный или примесный прыжковый) вклад в электрическую проводимость легированных нефоторефрактивными примесями кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  существенно меньше, чем у номинально беспримесного образца кристалла  $\text{LiNbO}_3$  (рис. 5). При этом для кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  наблюдается падение проводимости почти в 20 раз по сравнению с кристаллом  $\text{LiNbO}_3$ .

Уменьшение проводимости вблизи  $T_{\text{комн}}$  связано с принципиальной перестройкой структуры кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  при высоких концентрациях цинка. Так, в номинально чистых кристаллах  $\text{LiNbO}_3$  основные акцепторные центры (переходные металлы, антиструктурные дефекты  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ ) действуют как ловушки электронов [4]. Например, может происходить перезарядка ионов железа  $\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$  или образование поляронов при захвате электронов антиструктурными дефектами  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ , и, таким образом, они участвуют в прыжковой электронной или поляронной проводимости кристалла  $\text{LiNbO}_3$ . В сильнолегированных кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ , например, катионы  $\text{Fe}^{3+}$  локализируются в Nb-позициях [23]. Очевидно, что центр  $[\text{Fe}^{3+}_{\text{Nb}}]^{2-}$  не может быть электронной ловушкой и участвовать в электронной проводимости. В то же время такие ловушки электронов, как антиструктурные дефекты  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ , в легированных кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  попросту практически отсутствуют [4]. Таким образом, электронная компонента проводимости  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  при сравнительно низких температурах существенно ниже, чем у номинально чистого  $\text{LiNbO}_3$  (рис. 5).

Такое снижение проводимости особенно важно в технологии функциональной акустоэлектронной и пьезоэлектрической керамики. Это связано с тем, что существенное снижение низкотемпературной электронной проводимости керамики позволяет более эффективно провести ее поляризацию и тем самым значительно улучшить акустические и пьезоэлектрические свойства. Следует ожидать, что легирование цинком  $\text{LiTaO}_3$ , вносящее изменения в электронную подсистему, по аналогии с легированием изоструктурного ему  $\text{LiNbO}_3$  радикально понизит низкотемпературную ( $T \leq 450$  К) электронную проводимость керамики  $\text{LiTaO}_3:\text{Zn}$ . Это в свою очередь позволит более эффективно провести ее поляризацию и тем

самым значительно улучшить акустические и пьезоэлектрические свойства керамики  $\text{LiTaO}_3:\text{Zn}$ .

### Выводы

При исследовании синтеза гомогенно легированной цинком шихты танталата лития с использованием цитратных прекурсоров, содержащих литий, тантал и цинк, показано, что технологический режим получения монофазной шихты  $\text{LiTaO}_3:\text{Zn}$  напрямую зависит от концентрации цинка. Так, при концентрации  $[\text{Zn}] \approx 1$  мас% для этого необходимо прокаливание гомогенной смеси прекурсоров при  $\sim 1000^\circ\text{C}$ , а для концентрации  $[\text{Zn}] \approx 2.2$  мас% — при  $\sim 1200^\circ\text{C}$ . При концентрации  $[\text{Zn}] \approx 5.0$  мас% гомогенно легированная шихта  $\text{LiTaO}_3:\text{Zn}$  не становится монофазной даже при более высокой температуре прокаливания.

Полученные результаты могут служить основой промышленной технологии получения новых оптических материалов на основе кристаллов  $\text{LiTaO}_3:\text{Zn}$  с повышенной оптической стойкостью, высокой оптической и концентрационной однородностью, а также новых функциональных керамических акустоэлектронных и пьезоэлектрических материалов на основе танталата лития с улучшенными акустическими и пьезоэлектрическими характеристиками.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### Информация об авторах

Палатников Михаил Николаевич, д.т.н.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9686-0563>

Маслобоева Софья Михайловна, к.т.н.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9954-8479>

Арутюнян Лариса Геннадьевна,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5145-764X>

### Список литературы

- [1] Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы / Пер. с англ. под ред. В. В. Леманова и Г. А. Смоленского. М.: Мир, 1981. С. 619–673 [Lines M. E., Glass A. M. Principles and applications of ferroelectrics and related materials. Oxford: Clarendon Press, 1977. <https://doi.org/10.1093/acprof:oso/9780198507789.001.0001>].
- [2] Кузьминов Ю. С. Ниобат и танталат лития — материалы для нелинейной оптики. М.: Наука, 1975. С. 45–216.
- [3] Кузьминов Ю. С. Электрооптический и нелинейно-оптический кристалл ниобата лития. М.: Наука, 1987. С. 100–252.
- [4] Volk T., Wohleke M. Lithium niobate. Defects, photorefractive and ferroelectric switching. Berlin: Springer, 2008. P. 9–212. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-70766-0>
- [5] Palatnikov M. N., Sidorov N. V., Manukovskaya D. V., Makarova O. V., Aleshina L. A., Kadetova A. V. Concentration threshold effect on properties of zink-doped lithium niobate crystals // J. Am. Ceram. Soc. 2017. V. 100. N 8. P. 3703–3711. <https://doi.org/10.1111/jace.14851>
- [6] Buzady A., Unferdorben M., Toth G., János Hebling Ja., Hajdara I., Kovács L., Pálfalvi L. Refractive index and absorption coefficient of undoped and Mg-doped lithium tantalate in the terahertz range // J. Infrared Millimeter Terahertz Waves. 2017. V. 38. N 8. P. 963–67. <https://doi.org/10.1007/s10762-017-0393-y>
- [7] Lee Kyu-S., Ko Do-Kye., Yu N. E. Temperature-dependent Sellmeier equation at terahertz frequency range for 1 mol % MgO-doped stoichiometric lithium tantalate // Japan. J. Appl. Phys. 2017. V. 56. N 4. 040303. <https://doi.org/10.7567/JJAP.56.040303>
- [8] Zhong X., Yin M., Lian M. Comparison of broadband second-harmonic generation in periodically poled stoichiometric lithium tantalate with different magnesium oxide doping concentrations // J. Optoelectron. Advanced Mater. 2016. V. 18. N 7–8. P. 613–617.
- [9] Palatnikov M. N., Birukova I. V., Masloboeva S. M., Makarova O. V., Manukovskaya D. V., Sidorov N. V. The search of homogeneity of  $\text{LiNbO}_3$  crystals grown of charge with different genesis // J. Crystal Growth. 2014. 386C. P. 113–118. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2013.09.038>
- [10] Маслобоева С. М., Палатников М. Н., Арутюнян Л. Г., Иваненко Д. В. Методы получения легированной шихты ниобата лития для выращивания монокристаллов // Изв. СПбГТИ (ТУ). 2017. № 38 (64). С. 34–43. <https://doi.org/10.15217/issn1998984-9.2017.38>
- [11] Маслобоева С. М., Сидоров Н. В., Палатников М. Н., Арутюнян Л. Г., Чуфырев П. Г. Синтез и исследование строения оксида ниобия(V), легированного катионами  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$  // ЖНХ. 2011. Т. 56. № 8. С. 1264–1268 [Masloboeva S. M., Sidorov N. V., Palatnikov M. N., Arutyunyan L. G., Chufyrev P. G. Niobium(v) oxide doped with  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Gd}^{3+}$  cations: Synthesis and structural studies // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. N 8. P. 1194–1198. <https://doi.org/10.1134/S0036023611080183>].
- [12] Палатников М. Н., Бирюкова И. В., Маслобоева С. М., Макарова О. В., Кравченко О. Э., Яничев А. А., Сидоров Н. В. Сравнение структуры и оптической однородности кристаллов  $\text{LiNbO}_3\langle\text{Mg}\rangle$ ,

- выращенных из шихты различного генезиса // Неорган. материалы. 2013. Т. 49. № 7. С. 765–770. <https://doi.org/10.7868/S0002337X13060080> [Palatnikov M. N., Biryukova I. V., Masloboeva S. M., Makarova O. V., Kravchenko O. E., Yanichev A. A., Sidorov N. V. Structure and optical homogeneity of LiNbO<sub>3</sub><Mg> crystals grown from different charges // Inorg. mater. 2013. V. 49. N 7. P. 715–720. <https://doi.org/10.1134/S0020168513060083>].
- [13] Маслобоева С. М., Елизарова И. Р., Кадырова Г. И., Арутюнян Л. Г. Синтез и свойства гомогенно легированных Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub><Dy> и шихты состава LiNbO<sub>3</sub><Dy> // Неорган. материалы. 2014. Т. 50. № 8. С. 867–873. <https://doi.org/10.7868/S0002337X14080132> [Masloboeva S. M., Elizarova I. R., Kadyrova G. I., Arutyunyan L. G. Synthesis and properties of homogeneously doped Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub><Dy> and a LiNbO<sub>3</sub><Dy> growth charge // Inorg. Mater. 2014. V. 50. N 8. P. 803–809. <https://doi.org/10.1134/S0020168514080135>].
- [14] Маслобоева С. М., Арутюнян Л. Г., Палатников М. Н. Новый подход к получению легированной шихты ниобата лития для выращивания монокристаллов // ЖНХ. 2018. Т. 63. № 4. С. 421–426. <https://doi.org/10.7868/S0044457X18040050> [Masloboeva S. M., Arutyunyan L. G., Palatnikov M. N. New approach to the preparation of doped lithium niobate batches for single crystal growth // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. N 4. P. 449–454. <https://doi.org/10.1134/S0036023618040137>].
- [15] Палатников М. Н., Сидоров Н. В., Калинин В. Т. Сегнетоэлектрические твердые растворы на основе оксидных соединений ниобия и тантала: синтез, исследование структурного упорядочения и физических характеристик. СПб: Наука, 2001. С. 29–54.
- [16] Маслобоева С. М., Елизарова И. Р., Арутюнян Л. Г., Калинин В. Т. Синтез и исследование шихты танталата лития, легированной редкоземельными элементами // ДАН. 2015. Т. 460. № 4. С. 427–431. <https://doi.org/10.7868/S0869565215040143> [Masloboeva S. M., Elizarova I. R., Arutyunyan L. G., Kalinnikov V. T. Synthesis and study of a lithium tantalate charge doped with rare-earth elements // Dokl. Phys. Chem. 2015. V. 460. N 2. P. 37–41. <https://doi.org/10.1134/S0012501615020037>].
- [17] Маслобоева С. М., Дубошин Г. Н., Арутюнян Л. Г. Исследования получения гептафтортанталата калия из фторидно-сернокислых растворов // Вестн. МГТУ. 2009. Т. 12. № 2. С. 279–285.
- [18] Yatsenko A. V., Pritulenko A. S., Evdokimov S. V., Palatnikov M. N., Sidorov N. V. Specific features of electrical conductivity of LiTaO<sub>3</sub> and LiNbO<sub>3</sub> crystals in the temperature range of 290–450 K // Phys. Solid State. 2015. V. 57. N 8. P. 1547–1550. <https://doi.org/10.1134/S1063783415050339>
- [19] Фарбун И. А., Романова И. В., Териковская Т. Е., Дзанашивили Д. И., Кириллов С. А. Комплексообразование при синтезе оксида цинка из цитратных растворов // ЖПХ. 2007. Т. 80. № 11. С. 1773–1778 [Farbun A., Romanova I. V., Terikovskaya T. E., Dzanashvili D. I., Kirillov S. A. Complex formation in the course of synthesis of zinc oxide from citrate solutions // Russ. J. Appl. Chem. 2007. V. 80. N 11. P. 1798–1803. <https://doi.org/10.1134/S1070427207110031>].
- [20] Werde K. V., Mondelaers D., Vanhoyland G., Nelis D., Van Bael M. K., Mullens J., Van Poucke L. C., Van der Veken B., Desseyn H. O. Thermal decomposition on the ammonium zinc acetate cetrate precursor for aqueous chemical solution depositions of ZnO // J. Mater. Sci. 2002. V. 37. N 1. P. 81–88. <https://doi.org/10.1023/A:1013141723764>
- [21] Харитонов Ю. Я., Алиханова З. М. Инфракрасные спектры поглощения некоторых комплексных соединений уранила с остатками оксикислот // Радиохимия. 1964. Т. 6. № 6. С. 702–704.
- [22] Niitsu G. T., Nagata H., Rodrigues A. C. M. Electrical properties along the X and Z axes of LiNbO<sub>3</sub> wafers // J. Appl. Phys. 2004. V. 95. P. 3116–3123. <https://doi.org/10.1063/1.1647263>
- [23] Huixian F., Jinke W., Huafu W., Shiyong H., Yunxia X. EPR studies of Fe<sup>3+</sup> in Mg-doped LiNbO<sub>3</sub> crystals // J. Phys. Chem. Solids. 1990. V. 51. N 5. P. 397–400. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(90\)90173-D](https://doi.org/10.1016/0022-3697(90)90173-D)