

Оптические аномалии в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$

© Н.В. Сидоров, Л.А. Бобрева, Н.А. Теплякова[¶], М.Н. Палатников, О.В. Макарова

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева
Федерального исследовательского центра „Кольский научный центр Российской академии наук“,
184209 Апатиты, Мурманская обл., Россия

[¶] e-mail: tepl_na@chemy.kolasc.net.ru

Поступила в редакцию 01.03.2019 г.

В окончательной редакции 01.03.2019 г.

Принята к публикации 16.05.2019 г.

В кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (0.19–5.91 mol.% MgO) с увеличением концентрации Mg обнаружены перестройки в дефектной структуре и связанные с ними оптические аномалии, носящие пороговый характер. Показано, что при концентрации Mg, близкой к первому концентрационному порогу при ~ 3.0 mol.% MgO, увеличивается оптическая однородность кристаллов. При приближении концентрации Mg ко второму концентрационному порогу обнаружен существенный сдвиг (\sim на 50 cm^{-1} по сравнению с другими кристаллами) всего спектра ИК поглощения в области валентных колебаний OH-групп в высокочастотную область, резкое снижение количества протонов и скачкообразное смещение края поглощения в коротковолновую область. Показано, что сдвиг обусловлен тем, что вблизи концентрационного порога при 5.5 mol.% MgO все точечные дефекты Nb_{Li} вытеснены катионами Mg, и в дальнейшем катионы Mg занимают только позиции катионов Li и Nb идеальной стехиометрической структуры, формируя точечные дефекты Mg_{Li} и Mg_{Nb} .

Ключевые слова: монокристалл ниобата лития, дефекты, лазерная коноскопия, фотоиндуцированное рассеяние света, ИК спектроскопия, оптическая спектроскопия.

DOI: 10.21883/OS.2019.09.48203.93-19

Введение

Номинально чистые и легированные магнием нелинейно оптические монокристаллы ниобата лития (LiNbO_3) нашли широкое применение как функциональные материалы в различных устройствах электронной техники. Ниобат лития — фаза переменного состава с широкой областью гомогенности на фазовой диаграмме [1,2]. Кристаллы любого состава характеризуются глубоко дефектной структурой [2–4]. В чистом конгруэнтном кристалле LiNbO_3 ($R = \text{Li}/\text{Nb} = 0.946$) существует около 6 mol.% точечных дефектов Nb_{Li} (катионы Nb^{5+} , расположенные в позициях катионов Li^+ идеальной структуры стехиометрического состава ($R = 1$)), являющихся глубокими электронными ловушками, существенно влияющими на фоторефрактивные свойства [2,3]. Кроме дефектов Nb_{Li} существуют многочисленные дефекты в виде мелких ловушек электронов [2–4]. Кроме того, кристаллы LiNbO_3 , выращенные в воздушной атмосфере, всегда содержат OH-группы, образующие комплексы с различными точечными дефектами катионной подрешетки [3,5]. Наличие OH-групп в структуре кристалла LiNbO_3 заметно влияет на его физические характеристики: повышает проводимость и эффект фоторефракции (optical damage), понижает величину коэрцитивного поля [3,5].

Концентрационное влияние легирующих катионов на состояние дефектности и физические характеристики кристалла LiNbO_3 , как правило, носит пороговый (скачкообразный) характер [2]. В частности, в кристалле

$\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ наиболее сильное подавление фоторефракции происходит скачком при превышении концентрации магния выше второго (основного) концентрационного порога при ~ 5.5 mol.% MgO [2]. Большие концентрации легирующих добавок приводят к кардинальному изменению состояния дефектности монокристалла, к его высокой структурной и оптической неоднородности. Причины столь сильных изменений в области концентрационных порогов в настоящее время не выяснены. Ясно только, что эти изменения связаны с изменением механизма вхождения легирующей добавки в структуру кристалла. В этой связи для создания высокосовершенных нелинейно-оптических материалов на основе монокристалла ниобата лития актуальны систематические исследования тонких особенностей структуры кристалла во взаимосвязи с изменением его физических характеристик в широком интервале концентраций легирующей добавки, включая пороговые значения.

В настоящей работе методами лазерной коноскопии, фотоиндуцированного рассеяния света (ФИРС), ИК спектроскопии в области валентных колебаний OH-групп, оптической спектроскопии выполнены сравнительные исследования дефектности, оптической и структурной однородности серии монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (0.19–5.91 mol.% MgO). Диапазон концентраций магния в исследованных кристаллах захватывает два концентрационных порога (при ~ 3.0 и 5.5 mol.% MgO), в области которых происходит кардинальное изменение упорядочения структурных единиц катионной подрешетки и системы водо-

родных связей. ИК спектры поглощения в области валентных колебаний ОН-групп кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (0.19–5.91 mol.% MgO) исследовались нами ранее в работах [6–8].

Методика эксперимента

Выращивание кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (0.19–5.91 mol.% MgO) производилось в воздушной атмосфере по единой технологии из конгруэнтного расплава методом Чохральского на модернизированной установке „Кристалл-2“, оснащенной системой автоматического контроля диаметра кристалла [9]. Использовалась гранулированная шихта конгруэнтного состава (48.6 mol.% Li_2O) с высокой насыпной плотностью, полученная методом синтеза-грануляции [10]. Оксид магния тщательно перемешивали с шихтой ниобата лития и загружали непосредственно в тигель. С целью снятия термоупругих напряжений выращенные кристаллы подвергались термической обработке при 1200°C в течение 24 h. Концентрацию магния в кристалле определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии (спектрометр ICPS-9000).

Монодоменизация кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ проводилась посредством высокотемпературного электродиффузионного отжига (ВТЭДО) путем приложения постоянного тока при охлаждении образцов со скоростью 20 grades/hour в температурном интервале от ~ 1240 до 890°C . Контроль степени монодоменичности осуществлялся методом анализа частотной зависимости электрического импеданса и путем определения величины статического пьезомодуля ($d_{333\text{ст}}$) кристаллической були.

Образцы для исследований вырезались из монодоменированных кристаллов в форме прямоугольных параллелепипедов (размеры $\sim 8 \times 7 \times 6$ mm), ребра которых совпадали по направлению с кристаллофизическими осями X, Y, Z (Z — полярная ось кристалла). Грани параллелепипедов тщательно полировались.

Регистрация ИК спектров производилась с помощью спектрометра IFS 66 v/s фирмы Bruker, спектров оптического поглощения — с помощью спектрофотометра СФ-256 УВИ. Особенности экспериментальных исследований кристаллов методами ФИРС и лазерной коноскопии подробно описаны в работе [11].

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены коноскопические картины серии кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (0.19–5.91 mol.% MgO), полученные при разной мощности лазерного излучения ($P = 1$ и 90 mW). Из рис. 1 (1, 2) видно, что при малых концентрациях магния (0.19 и 0.48 mol.% MgO) и при концентрации магния, близкой к первому пороговому значению (3.02 mol.% MgO, рис. 1, 6), наблюдаются коноскопические картины, соответствующие одноосному

кристаллу высокого оптического качества. При приближении концентрации магния ко второму пороговому значению (5.91 mol.% MgO) на коноскопических картинах появляются размытость изображения и аномалии, указывающие на ухудшение оптического качества кристаллов (рис. 1, 8). Для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (1.53, 1.65, 2.13, 5.29, 5.91 mol.% MgO) присутствуют значительные аномалии в виде дополнительных интерференционных полос как в области „мальтийского“ креста, так и на ветвях „мальтийского“ креста (рис. 1). Для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5.29, 5.91 mol.% MgO), кроме того, наблюдаются незначительные признаки аномальной оптической двуосности, выражающиеся в незначительной деформации „мальтийского“ креста в горизонтальном (рис. 1, 7) и вертикальном (рис. 1, 8) направлениях, что соответствует направлению деформации оптической индикатрисы кристаллов. Обнаруженные аномалии свидетельствуют о скачкообразном изменении оптической неоднородности кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$, имеющей минимум при первом концентрационном пороге (~ 3.0 mol.% MgO) и максимум при втором концентрационном пороге (~ 5.5 mol.% MgO) и возникающей вследствие неравномерного вхождения и изменения характера вхождения легирующей добавки в структуру кристалла с увеличением концентрации.

На рис. 2 представлены зависимости картин ФИРС от времени облучения кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (0.19–5.91 mol.%) лазером мощностью 160 мВт ($p \sim 6.29$ W/cm², $\lambda_0 = 532$ нм). Видно, что с увеличением времени облучения для кристаллов с малым содержанием магния 0.19–1.65 mol.% (рис. 2, 1–4), а также при концентрации магния, близкой к первому порогу (3.02 mol.% MgO, рис. 2, 6), наблюдается незначительная деформация центрального слоя картин ФИРС, что свидетельствует о низком эффекте фоторефракции. Для кристаллов с содержанием магния 2.13, 5.29, 5.91 mol.% индикатриса ФИРС не раскрывается, а наблюдается только круговое рассеяние на статических структурных дефектах. В работе [12] показано, что 3.0 mol.% MgO достаточно для полного вытеснения дефектов Nb_{Li} из структуры кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ и за счет этого практически полного подавления фоторефрактивного эффекта. Из рис. 2 видно также, что при концентрации магния, близкой ко второму порогу (~ 5.5 mol.% MgO), рассеивающая способность кристаллов значительно увеличивается, что обусловлено увеличением композиционной неоднородности кристаллов.

Общие закономерности вхождения легирующих „нефоторефрактивных“ металлических добавок (Me) в структуру конгруэнтного кристалла исследованы в работах [2,3,13–16]. При малых концентрациях легирующие катионы Me сначала вытесняют основные точечные дефекты катионной подрешетки Nb_{Li} . При этом уменьшается число вакантных кислородных октаэдров, и происходит упорядочение структурных единиц катионной подрешетки, что проявляется в уменьшении ширины линий

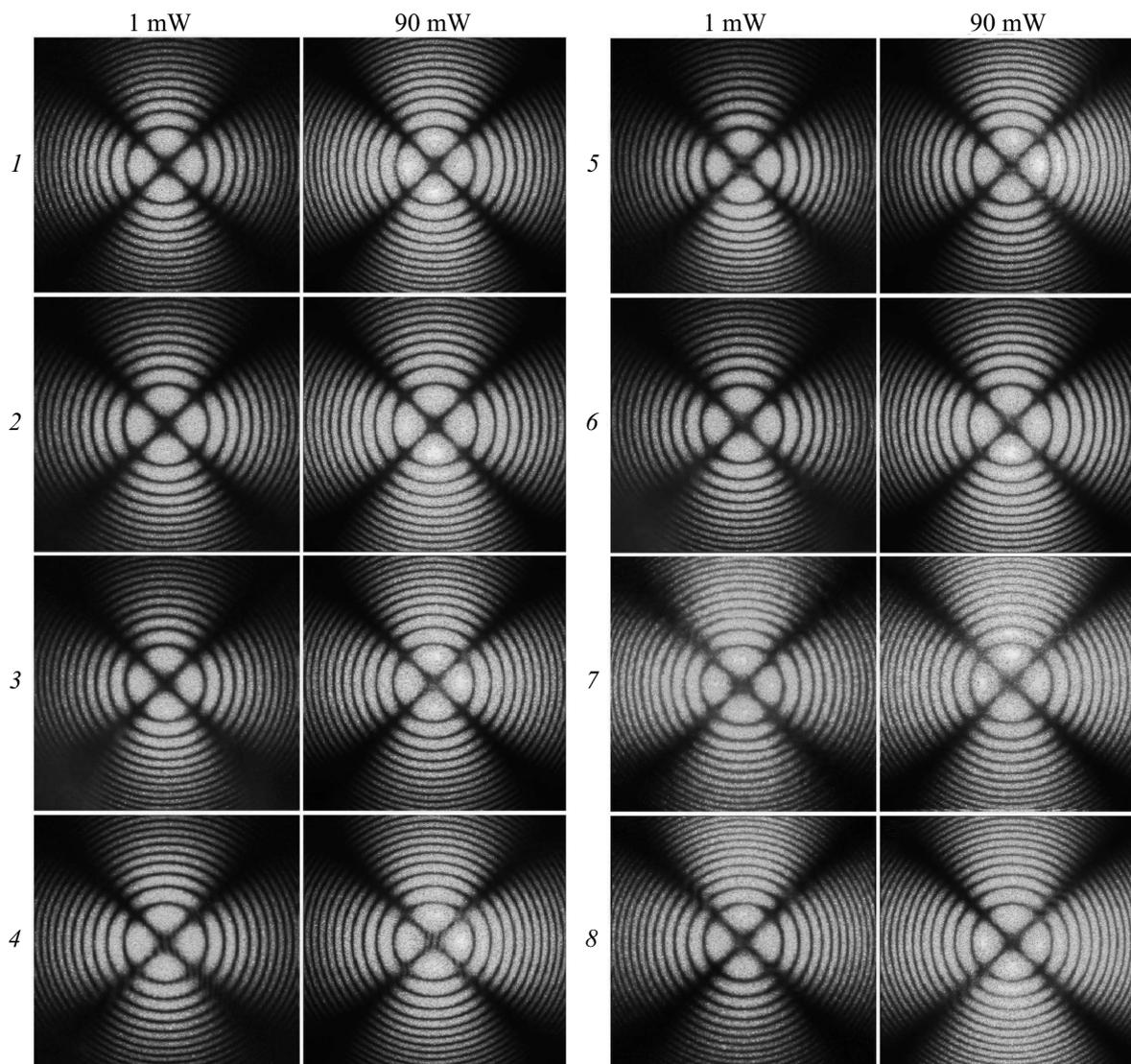


Рис. 1. Коноскопические картины кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$: 1 — $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (0.19 mol. MgO), 2 — $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (0.48), 3 — $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (1.53), 4 — $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (1.65), 5 — $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (2.13), 6 — $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (3.02), 7 — $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5.29), 8 — $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5.91). $\lambda = 532 \text{ nm}$. $P = 1.90 \text{ mW}$.

в спектре комбинационного рассеяния света [2,14,15]. В дальнейшем с повышением концентрации легирующей добавки происходит замещение катионами Me катионов Li^+ и Nb^{5+} , расположенных в позициях идеальной (стехиометрической) структуры, и разупорядочение катионной подрешетки при одновременном „возмущении“ кислородных октаэдров, особенно сильное в области концентрационных порогов [2,15–17]. При этом наличие точечных дефектов Mg_{Li} приводит к „возмущению“ кислородных октаэдров вследствие уменьшения длины связи $\text{Mg}-\text{O}$ и расстояния между катионом Mg^{2+} и соседним катионом Nb^{5+} по оси Z [17,18]. В то же время точечный дефект Mg_{Nb} , наоборот, приближается к соседнему катиону Li^+ . Вследствие этого расстояние между катионами Mg^{2+} и Li^+ сокращается [18]. Такие существенные локальные искажения кристаллической

решетки могут повлиять на электронную структуру, особенности локализации водородных связей и оптические свойства кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$.

В работе [18], используя расчеты из первых принципов (*ab initio*) и модель литиевых вакансий [2,19], были исследованы изменения в тонких особенностях структуры (в том числе в электронной структуре), вызванных легированием конгруэнтного кристалла LiNbO_3 катионами Mg^{2+} . Было показано, что величины энергий образования собственных и примесных точечных дефектов Nb_{Li} , V_{Li} , Mg_{Li} и Mg_{Nb} в кристалле существенно зависят от ширины запрещенной зоны. Ширина запрещенной зоны в конгруэнтном кристалле $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ равна 3.72 eV [20]. В легированных кристаллах LiNbO_3 ширина зоны зависит от вида и концентрации легирующей добавки и находится в пределах 3.2–3.9 eV [20]. Со-

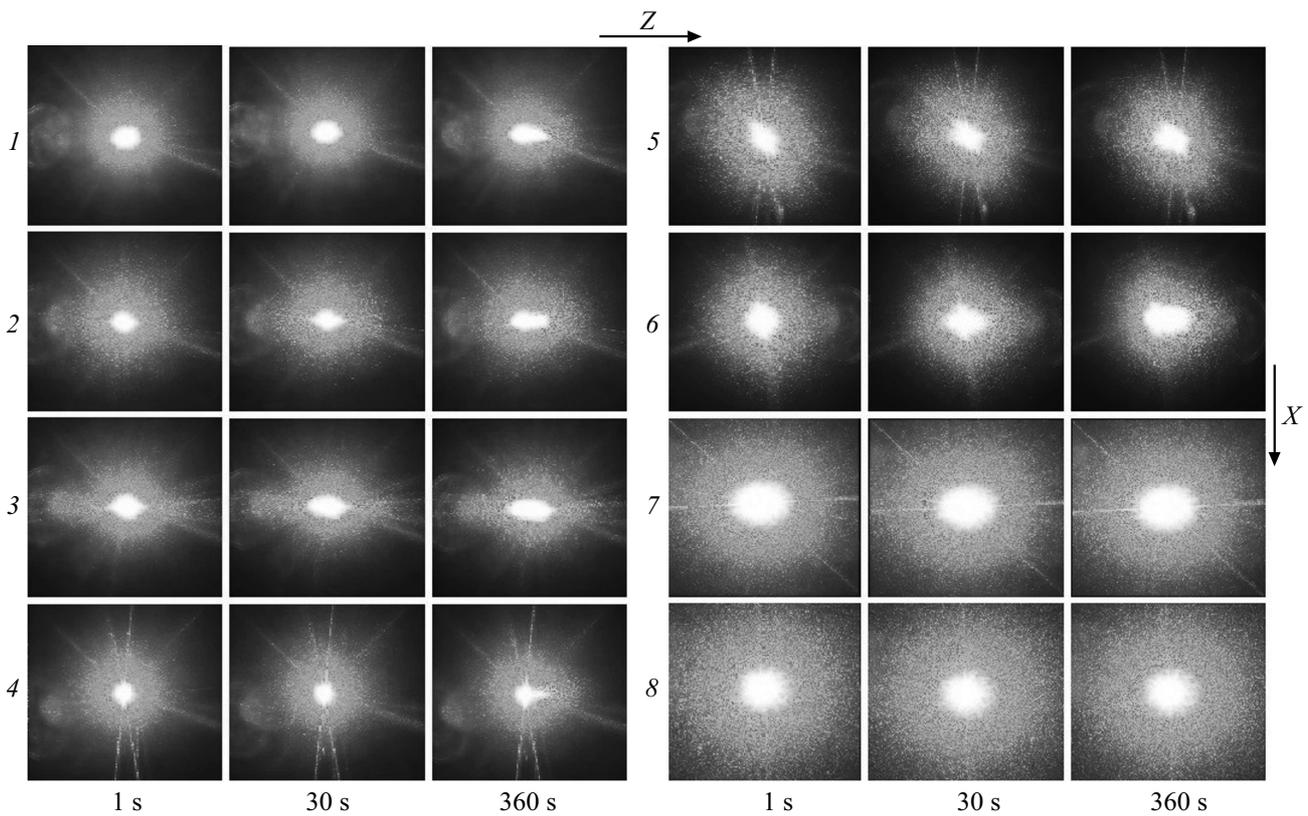


Рис. 2. Картины ФИРС кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$: 1 — $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (0.19 mol.%MgO), 2 — $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (0.48), 3 — $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (1.53), 4 — $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (1.65), 5 — $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (2.13), 6 — $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (3.02), 7 — $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5.29), 8 — $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5.91). $\lambda = 532 \text{ nm}$. $P = 160 \text{ mW}$.

гласно данным [18], в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ в пределах запрещенной зоны (в диапазоне 3.2–3.9 eV) энергия образования точечных дефектов Nb_{Li} и Mg_{Li} положительна, т.е. образование этих точечных дефектных центров в кристалле затруднено. При этом дефекты Nb_{Li} не могут формировать энергетические уровни даже вблизи дна запрещенной зоны. В то же время образование дефектных центров Mg_{Nb} и V_{Li} наиболее предпочтительно вблизи потолка запрещенной зоны. Образование дефектов V_{Li} , Mg_{Li} и Mg_{Nb} можно считать равновероятным в диапазоне энергии $\sim 2.0\text{--}2.32 \text{ eV}$ [18]. Таким образом, расчеты из первых принципов [18] подтверждают выводы работ [13–17], а также результаты микроанализа [21,22] о том, что магнию энергетически выгодно занимать сначала позиции дефектов Nb_{Li} и только потом занимать позиции лития, образуя дефект Mg_{Li} . При этом в запрещенной зоне должна уменьшаться плотность локальных состояний, связанных с дефектами Nb_{Li} , что приводит к сужению запрещенной зоны, что действительно наблюдается экспериментально [20].

Особенности вхождения легирующей добавки магния в кристалл LiNbO_3 уверенно проявляются в изменении края фундаментального оптического поглощения. С повышением структурного совершенства кристалла LiNbO_3 край фундаментального оптического поглощения должен смещаться в коротковолновую сторону

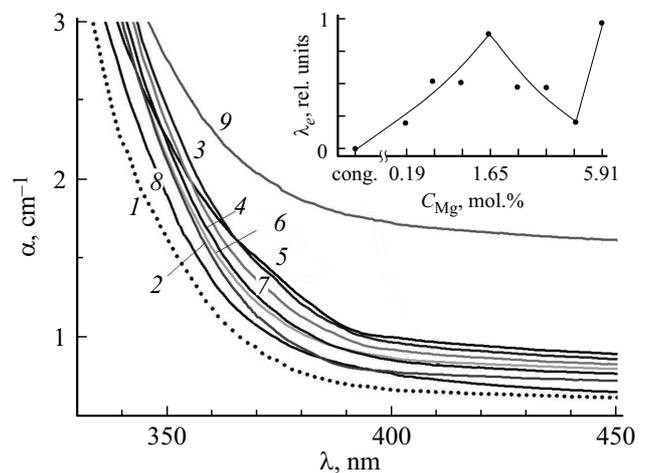


Рис. 3. Спектры поглощения кристаллов: 1 — LiNbO_3 , 2 — $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (0.19 mol.% MgO), 3 — $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (0.48), 4 — $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (1.53), 5 — $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (1.65), 6 — $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (2.13), 7 — $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (3.02), 8 — $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5.29), 9 — $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5.91). На вставке приведена зависимость края фундаментального оптического поглощения (λ_e) от концентрации магния.

ну [2,3,23]. На рис. 3 приведены спектры оптического поглощения (а на вставке к рис. 3 — зависимость

положения края фундаментального поглощения от концентрации магния) номинально чистого конгруэнтного кристалла LiNbO_3 и серии кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (0.19–5.91 mol.% MgO). Спектры всех кристаллов в видимой области не имеют явно выраженных полос поглощения и практически идентичны, за исключением края фундаментального поглощения. Из рис. 3 (вставка) видно, что увеличение концентрации магния в кристалле приводит к скачкообразному смещению края поглощения как в коротковолновую, так и в длинноволновую области. Причем максимумы смещения в длинноволновую область наблюдаются при концентрациях магния 1.65 и 5.91 mol.% MgO. То есть первый максимум не совпадает со значением первого концентрационного порога при ~ 3.0 mol.% MgO. В то же время между концентрационными порогами (в диапазоне концентраций 2.13–5.29 mol.% MgO) наблюдается аномалия — смещение края поглощения в коротковолновую область, что, вероятно, обусловлено увеличением композиционной однородности кристалла.

В работе [23], используя данные о крае фундаментального оптического поглощения, были предложены эмпирические формулы для оценки величины отношения Li/Nb в кристаллах ниобата лития чистых или легированных MgO в концентрации, меньшей пороговой (5.5 и 1.8 mol.% для конгруэнтного и стехиометрического кристалла соответственно),

$$\frac{\text{Li}}{\text{Nb}} = 1 - \left(\frac{\lambda_{20} - 301.5}{81.29} \right)^2, \quad (1)$$

и легированных MgO в концентрации, превышающей пороговую,

$$\frac{\text{Li}}{\text{Nb}} = 4.887 - 0.013\lambda_{20}, \quad (2)$$

где λ_{20} — край фундаментального оптического поглощения.

По формуле (1) в качестве примера для кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (4.83 mol.% MgO) мы рассчитали отношение Li/Nb , а также концентрацию собственных дефектов в кристалле: $\text{Li}/\text{Nb} = 0.986$, $C(V_{\text{Li}}) = 0.94$ mol.% и $C(\text{Nb}_{\text{Li}}) = 0.23$ mol.%. Согласно приведенным расчетам, кристалл $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (4.83 mol.% MgO) с концентрацией магния, приближающейся ко второму концентрационному порогу, по соотношению Li/Nb , количеству Nb_{Li} и V_{Li} приближается к кристаллу стехиометрического состава.

Изменения в положении края фундаментального поглощения обусловлены изменением в электронной структуре вследствие изменений при легировании положения в кристаллической решетке основных (Li^+ , Nb^{5+} , O^{2-}) и легирующих (Mg^{2+}) катионов и возникающих при этом „возмущениях“ кислородных октаэдров O_6 . Такие изменения оказывают влияние на энергию электронных переходов из заполненных $2p$ -орбиталей O^{2-} на пустые $4d$ -орбитали Nb^{5+} [24]. В результате происходит уменьшение плотности локальных состояний,

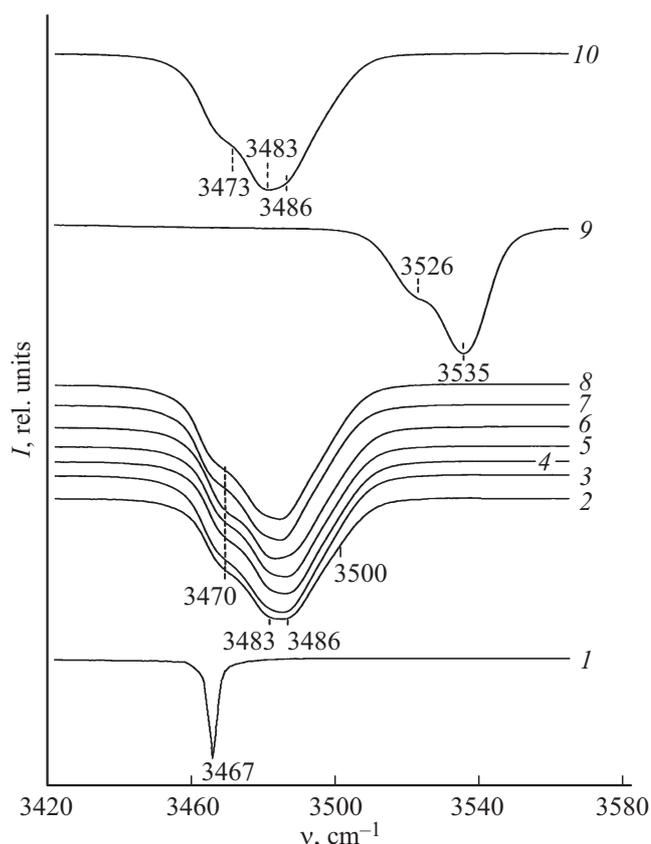


Рис. 4. Спектры ИК поглощения кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ в области валентных колебаний OH-групп: 1 — LiNbO_3 stoich, 2 — LiNbO_3 cong, 3 — $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (0.19 mol.% MgO), 4 — $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (0.48), 5 — $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (1.53), 6 — $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (1.65), 7 — $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (2.13), 8 — $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (3.02), 9 — $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5.29), 10 — $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5.91).

связанных с точечными дефектами Nb_{Li} , V_{Li} , Mg_{Li} и Mg_{Nb} вблизи дна зоны проводимости. Кроме того, эти точечные дефекты в структуре кристалла LiNbO_3 образуют комплексные дефекты с OH-группами, уверенно проявляющиеся в спектре ИК поглощения в области валентных колебаний OH-групп [5]. Концентрация OH-групп в кристалле может быть определена из спектра ИК поглощения по методу Клавира [25]. Результаты расчета для исследованных кристаллов представлены в таблице. Полученные значения концентрации OH-групп показывают, что в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ концентрация OH-групп выше, чем в конгруэнтном кристалле, за исключением кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5.29 mol.% MgO). Эти различия могут обуславливать более высокие электропроводность и скорость термической фиксации голограмм в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ по сравнению с кристаллом LiNbO_3 [2,3].

На рис. 4 приведены спектры ИК поглощения в области 3420–3550 cm^{-1} монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (0.19–5.91 mol.% MgO). Там же для сравнения приведены спектры кристаллов LiNbO_3 cong и стехиометрического кристалла высокой степени структурного со-

Значения частот (ν, cm^{-1}), ширин (S, cm^{-1}) и интенсивностей ($I, \text{rel. units}$) линий в ИК спектрах поглощения и концентрации ОН-групп ($C(\text{OH}^-), \text{cm}^{-3}$) в кристаллах $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$, $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$, $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (0.19–5.91 mol.% MgO) при $t = 25^\circ\text{C}$

$\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$ [26]			$\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$			$\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (0.19)			$\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (0.48)			$\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (1.53)		
ν	I	S	ν	I	S	ν	I	S	ν	I	S	ν	I	S
3467		< 3	3470	0.120	16.4	3470	0.120	16.4	3469	0.115	15.5	3470	0.110	16.2
			3483	0.190	24.8	3483	0.176	23.6	3483	0.203	22.6	3482	0.212	20.8
			3486	0.230	27.1	3486	0.240	25.9	3486	0.245	25.7	3486	0.226	25.1
$C(\text{OH}^-), \text{cm}^{-3}$														
			$3.26 \cdot 10^{17}$			$6.10 \cdot 10^{17}$			$5.85 \cdot 10^{17}$			$5.86 \cdot 10^{17}$		
$\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (1.65)			$\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (2.13)			$\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (3.02)			$\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5.29)			$\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5.91)		
ν	I	S	ν	I	S	ν	I	S	ν	I	S	ν	I	S
3469	0.140	15.9	3466	0.153	14.3	3466	0.159	15.6	3526	0.150	12.1	3469	0.126	15.7
3482	0.220	22.2	3480	0.190	23.2	3480	0.200	23.7	3535	0.290	11.3	3483	0.304	21.0
3486	0.209	25.2	3484	0.230	25.7	3484	0.279	24.5				3485	0.268	25.2
$C(\text{OH}^-), \text{cm}^{-3}$														
$8.50 \cdot 10^{17}$			$5.30 \cdot 10^{17}$			$5.90 \cdot 10^{17}$			$2.76 \cdot 10^{17}$			$7.80 \cdot 10^{17}$		

вершенства (кривая I), исследованного в работе [26]. В таблице приведены значения параметров линий в ИК спектрах поглощения. В спектрах кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ и серии кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (0.19–5.91 mol.% MgO) в области валентных колебаний водородных связей при концентрациях магния до концентрационного порога при 5.5 mol.% MgO проявляются три интенсивные полосы поглощения одинаковой поляризации с частотами 3470 (ν_1), 3483 (ν_2), 3486 (ν_3) cm^{-1} и слабая полоса с частотой $\sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ (ν_4), что свидетельствует о разных позициях групп OH^- в кристалле и о разных значениях квазиупругих постоянных связей $\text{O}-\text{H}$ в вакантных октаэдрах и в октаэдрах, занятых основными (Li^+ , Nb^{5+}) и легирующими катионами Mg^{2+} . Вблизи концентрационного порога (5.29 mol.% MgO) наблюдается существенный сдвиг (на $\sim 50 \text{ cm}^{-1}$) всего спектра ИК поглощения в области валентных колебаний ОН-групп в высокочастотную область, свидетельствующий об увеличении квазиупругих постоянных водородных связей (рис. 4, кривая 9). При этом в спектре наблюдаются только две полосы поглощения с частотами 3526 и 3555 cm^{-1} . При этом ширина линий значительно уменьшается, особенно линии с частотой 3555 cm^{-1} (в 2 раза, таблица), по сравнению с другими кристаллами $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ и конгруэнтным кристаллом. После прохождения пороговой концентрации 5.5 mol.% MgO в спектре кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5.91 mol.% MgO) сдвиг частот по отношению к конгруэнтному кристаллу отсутствует, и наблюдаются, как и в спектре конгруэнтного кристалла, три полосы поглощения с частотами 3473 (ν_1), 3483 (ν_2), 3486 (ν_3), 3500 (ν_4) cm^{-1} (рис. 4, кривая 10).

При прохождении первого концентрационного порога ($\sim 3.0 \text{ mol.}\% \text{ MgO}$) в спектрах наблюдаются менее значительные изменения (рис. 4, таблица).

Обнаруженные изменения в спектрах можно объяснить следующим образом. Как известно [2,3,26], при концентрациях ниже первого порога магний вытесняет дефекты $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$, формируя дефекты Mg_{Li}^+ [2,3]. При этом новых комплексных дефектов $\text{Mg}_{\text{Li}}^+-\text{OH}$ не возникает, поскольку дефекты Mg_{Li}^+ положительно заряжены по отношению к кристаллической решетке и не способны притягивать протоны [5,26]. Это подтверждается видом ИК спектра поглощения: полоса поглощения ν_1 , соответствующая валентным колебаниям ОН-групп в комплексе $\text{OH}-V_{\text{Li}}$, не изменяет своего положения (рис. 4). Таким образом, ИК спектры поглощения в области валентных колебаний водородных связей кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ при концентрациях ниже первого порога будут идентичны ИК спектрам номинально чистого конгруэнтного кристалла, что действительно наблюдается экспериментально (рис. 4, кривые 1–8).

Ситуация кардинально изменяется при концентрациях магния вблизи второго концентрационного порога при $\sim 5.29 \text{ mol.}\% \text{ MgO}$. При превышении концентрации магния выше второго концентрационного порога все структурные точечные дефекты Nb_{Li} будут вытеснены катионами Mg^{2+} , и в дальнейшем катионы Mg^{2+} начнут занимать позиции катионов Li^+ и Nb^{5+} идеальной стехиометрической структуры, формируя точечные дефекты Mg_{Li} и Mg_{Nb} . При этом количество связанных с этими дефектами вакантных октаэдров и комплексных дефектов ($V_{\text{Li}}-\text{OH}$, $\text{Mg}-\text{OH}-\text{Mg}$) будет существенно

уменьшаться для сохранения электронейтральности кристалла. Отрицательно заряженный дефект Mg_{Nb}^{3-} будет притягивать протоны. Таким образом, произойдет формирование комплексного дефекта $Mg_{Li}^+ - Mg_{Nb}^{3-} - OH$. Появление данных тонких особенностей дефектной структуры должно привести к уменьшению энергии водородных связей, увеличению величины соответствующих квазиупругих постоянных, что приведет к увеличению частоты валентного колебания водородной связи (рис. 4, кривая 9). Кроме того, надо принять во внимание и указанный ранее факт, что значения постоянных элементарной ячейки кристаллов $LiNbO_3:Mg$ возрастают с ростом концентрации магния [2,16]. Причем наибольшее расширение кристаллической решетки происходит в направлении полярной оси. Эти изменения в структуре приводят к увеличению расстояний O—O-связи и „возмущению“ кислородных октаэдров, что уверенно проявляется в спектре комбинационного рассеяния света [17].

Заключение

В кристаллах $LiNbO_3:Mg$ (0.19–5.91 mol.% MgO) с увеличением концентрации магния обнаружены существенные перестройки в дефектной структуре и оптические аномалии, носящие пороговый характер. При прохождении первого концентрационного порога (~ 3.0 mol.% MgO), согласно данным ФИРС и лазерной коноскопии, наблюдается увеличение оптической однородности. При этом в ИК спектрах в области валентных колебаний водородных связей не наблюдается существенных изменений. Показано, что это обусловлено тем, что при концентрациях ниже первого порогового значения магний вытесняет дефекты Nb_{Li}^{4+} , формируя дефекты Mg_{Li}^+ и V_{Li}^- . Протоны образуют комплексные дефекты с V_{Li}^- , как и в конгруэнтном кристалле, поэтому изменения квазиупругих постоянных связей O—H и соответственно частоты валентных колебаний водородной связи в ИК спектре не происходит. При приближении ко второму концентрационному порогу при 5.29 mol.% MgO обнаружен существенный сдвиг (на ~ 50 cm^{-1} по сравнению с конгруэнтным кристаллом) всего спектра ИК поглощения в области валентных колебаний OH-групп в высокочастотную область. При этом в спектре наблюдаются только две значительно более узкие полосы поглощения с частотами 3526 и 3555 cm^{-1} , а количество протонов уменьшается в 2–3 раза по сравнению с другими кристаллами $LiNbO_3:Mg$. Показано, что сдвиг обусловлен тем, что при концентрациях магния выше второго концентрационного порога все структурные точечные дефекты Nb_{Li} вытеснены катионами Mg, и в дальнейшем катионы Mg занимают только позиции катионов Li и Nb идеальной стехиометрической структуры, формируя точечные дефекты Mg_{Li} и Mg_{Nb} . При этом происходит увеличение квазиупругих постоянных связей O—H и увеличение частоты соответствующих валентных колебаний водородной связи. Кроме того, приближение

концентрации магния ко второму пороговому значению (5.29 mol.% MgO) приводит к скачкообразному смещению края фундаментального оптического поглощения в коротковолновую область. После концентрационного порога 5.5 mol.% MgO край фундаментального оптического поглощения смещается в длинноволновую область, по данным лазерной коноскопии и ФИРС значительно возрастает оптическая неоднородность, а в ИК спектре сдвиг частот по отношению к конгруэнтному кристаллу отсутствует, и наблюдаются, как и в спектре конгруэнтного кристалла, полосы поглощения с частотами 3473, 3483, 3486, 3500 cm^{-1} . Очевидно, в структуре кристаллов $LiNbO_3:Mg$ с концентрацией Mg больше порогового значения опять начинают появляться дефекты Nb_{Li} .

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Кузьминов Ю.С. Электрооптический и нелинейно-оптический кристалл ниобата лития. М.: Наука, 1987. 262 с.
- [2] Сидоров Н.В., Волк Т.Р., Маврин Б.Н., Калинин В.Т. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны. М.: Наука, 2003. 255 с.
- [3] Volk T., Wohlecke M. Lithium Niobate. Defects, Photorefractive and Ferroelectric Switching. Berlin: Springer, 2008. 250 p.
- [4] Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Макарова О.В., Бирюкова И.В. Фундаментальные аспекты технологии сильно легированных кристаллов ниобата лития. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2017. 241 с.
- [5] Cabrera J.M., Olivares J., Carrascosa M., Rams J., Müller R., Diéguez E. // Adv. Phys. 1996. V. 45. N 5. P. 349. doi 10.1080/00018739600101517
- [6] Сидоров Н.В., Теплякова Н.А., Палатников М.Н., Бобрева Л.А. // ЖПС. 2017. Т. 84. № 4. С. 521.
- [7] Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Бобрева Л.А., Новикова Н.Н. // Неорг. матер. 2017. Т. 53. № 7. С. 727. doi 10.7868/S0002337X17070107; Sidorov N.V., Palatnikov M.N., Bobreva L.A., Novikova N.N. // Inorg. Mater. 2017. V. 53. N 7. P. 713. doi 10.1134/S0020168517070172
- [8] Сидоров Н.В., Бобрева Л.А., Палатников М.Н. // Опт. и спектр. 2017. Т. 123. № 2. С. 246. doi 10.7868/S0030403417080244; Sidorov N.V., Bobreva L.A., Palatnikov M.N. // Opt. Spectr. 2017. V. 123. N 2. P. 258. doi 10.1134/S0030400X17080215
- [9] Palatnikov M.N., Birukova I.V., Masloboeva S.M., Makarova O.V., Manukovskaya D.V. Sidorov N.V. // J. Cryst. Growth. 2014. V. 386. P. 113. doi 10.1016/j.jcrysgro.2013.09.038
- [10] Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Бирюкова И.В., Щербина О.Б., Калинин В.Т. // Персп. матер. 2011. № 2. С. 93.
- [11] Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Яничев А.А., Габайн А.А., Макарова О.В., Пикль О.Ю. // Кристаллогр. 2014. Т. 59. № 5. С. 794. doi 10.7868/S0023476114050178; Sidorov N.V., Palatnikov M.N., Yanichev A.A., Gabain A.A., Makarova O.V., Pikul' O.Y. // Cryst. Rep. 2014. V. 59. N 5. P. 724. doi 10.1134/S1063774514050162

- [12] Kong Y., Zhang W., Xu J., Yan W., Liu H., Xie X., Li X., Shi L., Zhang G. // *Infrared Phys. Technology*. 2004. V. 45. P. 281. doi 10.1016/j.infrared.2003.12.001
- [13] Аникьев А.А., Сидоров Н.В., Серебряков Ю.А. // *ЖПС*. 1992. Т. 56. № 4. С. 670.
- [14] Sidorov N.V., Serebryakov Yu.A. // *Vib. Spectrosc.* 1994. V. 6. N 2. P. 215. doi 10.1016/0924-2031(94)85008-9
- [15] Сидоров Н.В., Яничев А.А., Палатников М.Н., Габайн А.А. // *Опт. и спектр.* 2014. Т. 116. № 2. С. 281. doi 10.7868/S0030403414010206; Sidorov N.V., Yanichev A.A., Palatnikov M.N., Gabain A.A. // *Opt. Spectrosc.* 2014. V. 116. N 2. P. 281. doi 10.1134/S0030400X14010202
- [16] Китаева Г.Х., Кузнецов К.А., Наумова И.И., Пенин А.Н. // *Квант. электрон.* 2000. Т. 30. № 8. С. 732; Kitaeva G.Kh., Kuznetsov K.A., Naumova I.I., Penin A.N. // *Quant. Electronics*. 2000. V. 30. N 8. P. 726. doi 10.1070/QE2000v030n08ABEH001799
- [17] Сидоров Н.В., Палатников М.Н. // *Опт. и спектр.* 2016. Т. 121. № 6. С. 907. doi 10.7868/S0030403416120229; Sidorov N.V., Palatnikov M.N. // *Opt. Spectrosc.* 2016. V. 121. N 6. P. 842. doi 10.1134/S0030400X16120225
- [18] Li Ya., Li L., Cheng X., Zhao X. // *J. Phys. Chem. C*. 2017. V. 121. P. 8968. doi 10.1021/acs.jpcc.7b01274
- [19] Donnerberg H., Tomlinson S.M., Catlow C.R.A., Schirmer O.F. // *Phys. Rev. B*. 1989. V. 44. P. 11909. doi 10.1103/PhysRevB.40.11909
- [20] Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Теплякова Н.А., Сюй А.В., Киле Е.О., Штарев Д.С. // *Неорг. матер.* 2018. Т. 54. № 6. С. 611. doi 10.7868/S0002337X18060106; Sidorov N.V., Palatnikov M.N., Teplyakova N.A., Syuy A.V., Kile E.O., Shtarev D.S. // *Inorg. Mater.* 2018. V. 54. N 6. P. 581. doi 10.1134/S0020168518060134
- [21] Grabmaier B.C., Wersing W., Koestler W. // *J. Cryst. Growth*. 1991. V. 110. P. 339. doi 10.1016/0022-0248(91)90269-B
- [22] Iyi N., Kitamura Y., Kimura S., Furukawa Y., Sato M. // *J. Solid State Chem.* 1995. V. 118. P. 148. doi 10.1006/jssc.1995.1323
- [23] Саллум М.И., Грунский О.С., Маньшина А.А., Тверьянович А.С., Тверьянович Ю.С. *Изв. РАН. Сер. хим.* 2009. Т. 73. № 11. С. 2162.
- [24] Malovichko G., Grachev V., Schirmer O. // *Appl. Phys. B*. 1999. V. 68. N 5. P. 785. doi 10.1007/s003400050705
- [25] Klauer S., Wöhlecke M., Kapphan S. // *Phys. Rev. B*. 1992. V. 45. P. 2786. doi 10.1103/PhysRevB.45.2786
- [26] Lengyel K., Peter A., Kovacs L., Corradi G., Palfavi L., Hebling J., Unferdorben M., Dravecz G., Hajdara I., Szaller Zs., Polgar K. // *Appl. Phys. Rev.* 2015. V. 2. P. 040601. doi 10.1063/1.4929917