

02

Определение стехиометрии, концентрации ОН-групп и точечных дефектов в кристаллах ниобата лития по ИК спектрам поглощения

© Н.А. Теплякова, Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева
Федерального исследовательского центра „Кольский научный центр РАН“,
184209 Апатиты, Мурманская обл., Россия
e-mail: n.tepliakova@ksc.ru

Поступила в редакцию 20.03.2020 г.

В окончательной редакции 21.04.2020 г.

Принята к публикации 28.04.2020 г.

По ИК спектрам поглощения в области валентных колебаний ОН-групп рассчитаны концентрация примесных ОН-групп, отношение Li/Nb, а также концентрация точечных дефектов Nb_{Li}^{4+} и V_{Li}^- в кристаллах $LiNbO_3$ стехиометрического и конгруэнтного составов, а также в кристаллах, легированных магнием и цинком в концентрациях, близких к пороговым. Обнаружена корреляция в поведении полос в ИК спектрах поглощения сильно легированных кристаллов $LiNbO_3:Mg$ и $LiNbO_3:Zn$ с поведением линии спектра комбинационного рассеяния, отвечающей валентным мостиковым колебаниям атомов кислорода в октаэдре NbO_6 вдоль полярной оси.

Ключевые слова: кристалл ниобата лития, легирование, ИК спектроскопия поглощения, комбинационное рассеяние света.

DOI: 10.21883/OS.2020.08.49708.85-20

Введение

Нелинейно-оптические, электрические и фоторефрактивные свойства монокристалла ниобата лития ($LiNbO_3$) во многом определяются присутствием в структуре точечных, а также комплексных дефектов, обусловленных наличием водородных связей. При этом состояние дефектности кристалла существенно зависит от стехиометрии (отношения Li/Nb) и наличия легирующих добавок. Многие физические свойства кристалла $LiNbO_3$ (величина коэрцитивного поля, положение фундаментального края оптического поглощения, стойкость к повреждению оптическим излучением и др.) могут быть улучшены путем изменения состояния дефектности его структуры. Кроме того, считается, что некоторые свойства сильно легированных магнием кристаллов ниобата лития, когда концентрация легирующего элемента близка к пороговому значению, смещаются к свойствам кристаллов стехиометрического состава (Li/Nb = 1), т.е. тоже определяются отношением Li/Nb [1,2]. Этот факт является важным, поскольку стехиометрические кристаллы обладают более низким значением коэрцитивного поля по сравнению с конгруэнтными кристаллами (Li/Nb = 0.946), что делает их перспективными для создания материалов для преобразования лазерного излучения на периодически поляризованных доменах микронных и субмикронных размеров [3].

В кристаллической решетке конгруэнтного кристалла $LiNbO_3$, согласно модели компенсации Li-вакансий [2], присутствует ~ 1 mol% точечных дефектов Nb_{Li}^{4+} (избыточные катионы Nb^{5+} , расположенные в позициях катионов Li^+ идеальной структуры стехиометрического

состава (Li/Nb = 1)), и ~ 4 mol% точечных дефектов V_{Li} . В структуре идеального стехиометрического кристалла точечных дефектов Nb_{Li}^{4+} и соответственно дефектов V_{Li}^- нет. Наличие точечных дефектов Nb_{Li} , являющихся глубокими электронными ловушками, существенно влияет на фоторефрактивные свойства как номинально чистых, так и легированных кристаллов $LiNbO_3$ [2,4]. Кроме дефектов Nb_{Li} , существуют многочисленные дефекты в виде мелких ловушек электронов [1,2,4]. В кристаллах $LiNbO_3$, выращенных в атмосфере воздуха, всегда присутствуют протоны и атомы водорода в количестве $10^{16} - 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, связанные с атомами кислорода октаэдра O_6 водородными связями. Наличие атомов водорода в структуре приводит к образованию комплексных дефектов типа V_{Li} -ОН, Nb_{Li} -ОН [4-6]. Присутствие ОН-групп играет важную роль в формировании вторичной структуры и физических характеристик кристалла: повышает низкотемпературную проводимость, понижает эффект фоторефракции и величину коэрцитивного поля [4-6].

Оценить отношение Li/Nb в кристалле $LiNbO_3$ и концентрацию имеющихся в нем точечных дефектов (Nb_{Li} и V_{Li}) можно, определив положение края фундаментального оптического поглощения [7]. Концентрация ОН-групп может быть определена из ИК спектра поглощения в области частот валентных колебаний ОН-групп по методу Клавира [8]. Локализация атомов водорода в структуре кристалла возможна в нескольких позициях. Соответственно в ИК спектре поглощения кристалла будут проявляться несколько линий в области частот валентных колебаний ОН-групп. При уменьшении числа

возможных позиций атомов водорода в структуре кристалла соответственно уменьшается и число линий в спектре ИК поглощения, соответствующих валентным колебаниям ОН-групп. Этот факт позволяет определить стехиометрию (отношение Li/Nb) кристалла LiNbO_3 , в том числе и для окрашенных кристаллов, имеющих полосы поглощения в оптическом спектре в области края фундаментального поглощения, вследствие чего для таких кристаллов определение стехиометрии по положению края фундаментального оптического поглощения затруднено.

В настоящей работе, используя подход, изложенный выше, по ИК спектрам поглощения в области частот валентных колебаний водородных связей исследовано влияние состава кристалла на отношение Li/Nb, концентрацию точечных дефектов Nb_{Li} и V_{Li} , концентрацию ОН-групп и характер комплексных дефектов, связанных с ОН-группами в кристаллах LiNbO_3 , легированных цинком и магнием ($\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (3.02, 5.29, 5.91 mol% MgO), $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (4.54, 4.68, 6.50 mol% ZnO)). Результаты исследований сравнивались с результатами, полученными для номинально чистых кристаллов LiNbO_3 стехиометрического ($\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$) и конгруэнтного ($\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$) составов. Кристаллы, легированные цинком и магнием при концентрациях, близких к второму пороговому значению (7.0 и 5.5 mol% ZnO и MgO соответственно) с низкими эффектом фоторефракции и коэрцитивным полем, перспективны как нелинейно-оптические материалы для преобразования лазерного излучения, в том числе на периодически поляризованных доменах [2–4].

Методика эксперимента

Выращивание кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$, $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (3.02, 5.29, 5.91 mol% MgO), $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (4.54, 4.68, 6.50 mol% ZnO) 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 (цинка) 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 (цинка) в кристалле определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии (спектрометр ICPS-9000). Кристаллы $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$ выращивались из расплава с ~ 58.6 mol% Li_2O . Более подробно выращивание номинально чистых и сильно легированных кристаллов описано в работе [1]. Монодоменизация кристаллов осуществлялась методом высокотемпературного электродиффузионного отжига при охлаждении образцов со скоростью 20 degrees/h в

температурном интервале от ~ 1240 – 890°C в условиях приложения постоянного электрического напряжения. Контроль степени монодоменичности осуществлялся методом анализа частотной зависимости электрического импеданса и путем определения статического пьезомодуля ($d_{333\text{ст}}$) кристаллической були. Образцы для исследования вырезались из монодоменизированных кристаллов в форме прямоугольных параллелепипедов, ребра которых совпадали по направлению с кристаллофизическими осями X, Y, Z (Z — полярная ось кристалла). Грани параллелепипедов тщательно полировались. Регистрация спектров ИК поглощения производилась в вакууме с помощью спектрометра IFS 66 v/s фирмы Bruker. Обработка ИК спектров и расчеты параметров полос проводились с помощью программ Bomem Grammes V. 2.03, LabSpec 5.5, Origin 8.1.

Результаты и их обсуждение

На рисунке приведены спектры ИК поглощения исследованных монокристаллов LiNbO_3 в области 3420 – 3550 cm^{-1} , в которой проявляются валентные колебания ОН-групп. В табл. 1 приведены значения параметров спектральных линий. Видно, что спектры всех кристаллов заметно различаются. В ИК спектре поглощения кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$ наблюдаются три полосы с частотами 3465, 3480 и 3488 cm^{-1} (рисунок). Причем ширина полос в спектре кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$ существенно меньше, чем в спектрах других кристаллов (табл. 1). Считается, что полоса с частотой 3465 – 3466 cm^{-1} является характерной для стехиометрического кристалла высокой степени структурного совершенства, в структуре которого существует только одна позиция атома водорода [11,12].

В работах [11,12] показано, что с приближением структуры кристалла LiNbO_3 к высокосовершенной структуре стехиометрического состава, для которой Li/Nb = 1 и отсутствуют точечные дефекты в виде рядом стоящих одноименных катионов, происходит уменьшение ширины линии с частотой 3466 cm^{-1} при одновременном уменьшении интенсивностей и ширины полос с частотами 3480 и 3488 cm^{-1} . В ИК спектре поглощения идеального стехиометрического кристалла вообще не должно наблюдаться полос поглощения, связанных с ОН-группами [13]. В ИК спектре реального высокоупорядоченного стехиометрического кристалла, полученного по технологии НТТССГ (high temperature top speed solution growth) из расплава конгруэнтного состава с использованием флюса K_2O , наблюдается только одна узкая полоса ($S = 3\text{ cm}^{-1}$) с частотой 3466 cm^{-1} [11,12].

В работах [14,15] показано, что отношением интенсивностей линий с частотами 3480 и 3465 cm^{-1} ($I_{\text{rel}} = I_{3480}/I_{3465}$) практически линейно уменьшается с ростом отношения $R = \text{Li/Nb}$. При $I_{\text{rel}} = 0$ интенсивность линии с частотой 3480 cm^{-1} равна нулю, т.е. эта линия в спектре отсутствует. Исследование интен-

Таблица 1. Значения частот (ν , cm^{-1}), ширины (S , cm^{-1}) и интенсивностей (I , rel. units) линий в ИК спектрах поглощения в кристаллах LiNbO_3 разного состава при $t = 25^\circ\text{C}$

$\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$			$\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$			$\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (3.02)			$\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (4.54)		
ν	I	S	ν	I	S	ν	I	S	ν	I	S
3465	0.25	6.44	3467	0.04	10.22	3467	0.13	12.85	3469	0.19	17.40
3480	0.17	7.77	3483	0.18	23.08	3481	0.28	19.02	3483	0.30	16.66
3488	0.06	10.19	3486	0.34	27.85	3490	0.18	18.16	3492	0.18	16.48
3498	0.01	9.37	3490	0.06	12.51	3499	0.11	16.35			
$\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (4.68)			$\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5.29)			$\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5.91)			$\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (6.50)		
ν	I	S	ν	I	S	ν	I	S	ν	I	S
3469	0.07	17.35	3526	0.15	11.47	3467	0.19	13.50	3469	0.07	16.87
3483	0.12	14.97	3533	0.19	9.763	3483	0.37	17.37	3483	0.21	17.33
3489	0.08	16.95	3541	0.04	11.71	3485	0.24	15.70	3491	0.07	12.99
3500	0.06	15.45				3499	0.44	16.14	3502	0.02	12.33
3527	0.08	9.03							3520	0.04	12.73

сивностей линий позволяет с меньшей погрешностью (0.01 mol% Li_2O), по сравнению с другими методами, определить величину R [14,15]. В то же время, например, определение концентрации Li_2O по температуре Кюри дает погрешность не менее 0.1 mol% Li_2O . Для кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$, исследованного в данной работе, величина $I_{\text{rel}} = I_{3480}/I_{3465} = 0.78$, что дает значение $R = \text{Li}/\text{Nb} = 0.98$. Это отличается от данных, полученных в работах [16,17] методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), согласно которым при $R = 1$ в спектре КРС кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$ отсутствует малоинтенсивная линия с частотой 120 cm^{-1} , соответствующая двухчастичным состояниям акустических фононов $A_1(\text{TO})$ -типа симметрии с суммарным волновым вектором, равным нулю. Отличия могут быть обусловлены тем, что линия в спектре КРС с частотой 120 cm^{-1} чувствительна непосредственно только к изменению отношения $R = \text{Li}/\text{Nb}$ (что автоматически учитывает все дефекты, точечные и комплексные), а полоса с частотой 3466 cm^{-1} в спектре ИК поглощения чувствительна к концентрации только комплексных дефектов OH_{Li} . По этой причине значение R , определенное по ИК спектрам поглощения, будет меньше значения R , определенного по спектрам КРС. Отметим, что метод определения R по спектру ИК поглощения неприменим к легированным кристаллам (например, к кристаллам $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5.29 mol% MgO и др.)), в спектре которых нет полос поглощения в области $3465\text{--}3466$ и 3480 cm^{-1} (рисунок, кривая б).

Отношение Li/Nb с малой погрешностью (до 0.01 mol%) можно рассчитать также из значения края фундаментального поглощения [7], однако для этого эксперимент необходимо проводить на тонких пластинах (0.5–1 mm) кристаллов LiNbO_3 . Кроме того, исследуемые кристаллы не должны иметь полос поглощения в области самого края фундаментального поглощения, как это имеет место, например, в кристаллах, легированных

катионами Fe, Cu и др. В работе [7], используя данные о крае фундаментального оптического поглощения, были предложены эмпирические формулы для оценки отношения Li/Nb в номинально чистых кристаллах LiNbO_3 (1) или кристаллах, легированных магнием (2),

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

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

где λ_{20} — край фундаментального оптического поглощения, соответствующий длине волны при коэффициенте поглощения $\alpha = 20 \text{ cm}^{-1}$.

Зная величину Li/Nb , можно рассчитать концентрацию точечных дефектов в кристалле LiNbO_3 . Согласно модели компенсации Li-вакансий [2], концентрацию точечных дефектов $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ и V_{Li}^- (mol%) в кристаллической решетке номинально чистых кристаллов LiNbO_3 можно рассчитать [7] по формулам

$$C(V_{\text{Li}}) = \left(\frac{4 - 4\text{Li}/\text{Nb}}{5 + \text{Li}/\text{Nb}} \right) 100, \quad (3)$$

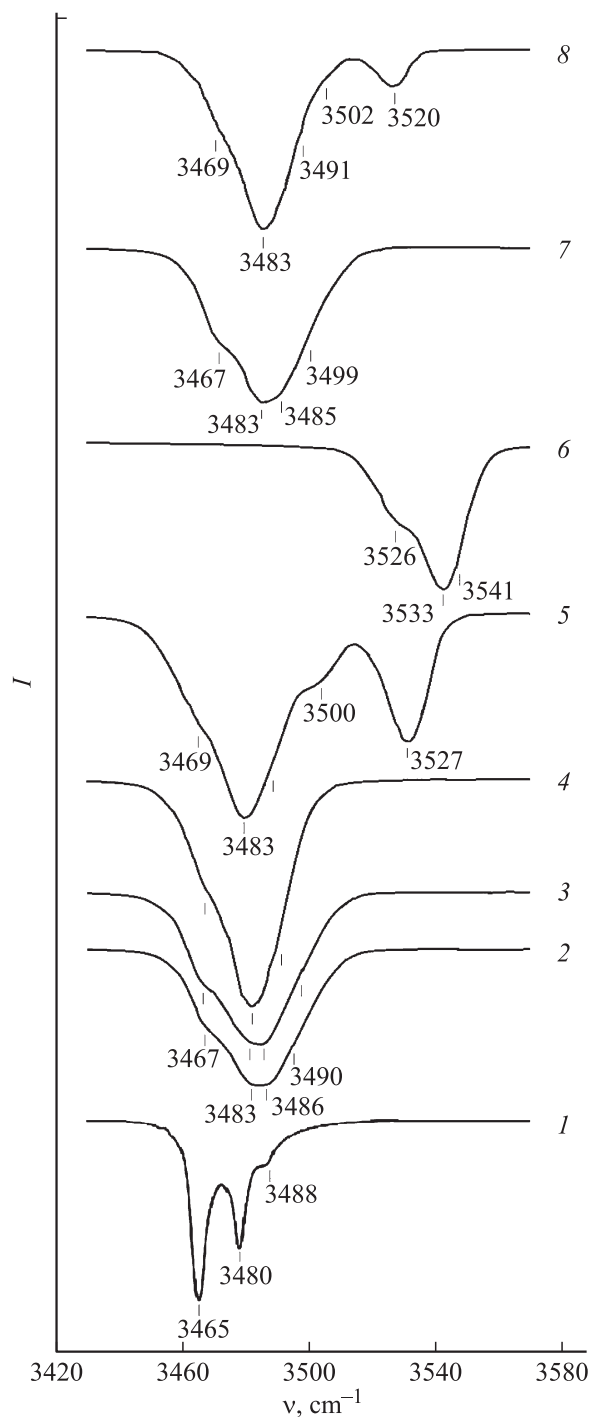
$$C(\text{Nb}_{\text{Li}}) = \frac{C(V_{\text{Li}})}{4}. \quad (4)$$

Для кристаллов, легированных магнием, при концентрациях, превышающих пороговую (5.5 и 1.8 mol% MgO для конгруэнтного и стехиометрического кристалла соответственно) справедливы формулы

$$C(V_{\text{Li}}) = 1/2(1 - \text{Li}/\text{Nb})100, \quad (5)$$

$$C(\text{Nb}_{\text{Li}}) = 0. \quad (6)$$

Авторы [7] исходят из предположения, что в структуре сильно легированных кристаллов нет точечных



Спектры ИК поглощения кристаллов LiNbO_3 в области валентных колебаний OH-групп: 1 — $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$, 2 — $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$, 3 — $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (3.02 mol% MgO), 4 — $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (4.54 mol% ZnO), 5 — $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (4.68), 6 — $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5.29), 7 — $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5.91), 8 — $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (6.50).

дефектов Nb_{Li} , однако, согласно данным рентгеноструктурного анализа [18], в структуре сильно легированного кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ при концентрации 4.54 mol% ZnO нет точечных дефектов Nb_{Li} , но при даль-

нейшем увеличении концентрации цинка (кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ 4.76–5.19 mol% ZnO) дефекты Nb_{Li} вновь появляются [18].

Для определения по ИК спектрам поглощения отношения Li/Nb в кристаллах, имеющих полосы поглощения непосредственно в области края фундаментального поглощения, в работе [7] была предложена следующая методика. Для спектра каждого кристалла были вычислены отношения интегральной интенсивности полосы с максимумом при 3466 cm^{-1} ($A_{\text{int,II}}$) к общей интегральной интенсивности ИК спектра поглощения ($A_{\text{int,I}}$): $A_{\text{int,II}}/A_{\text{int,I}} = \int \alpha_1(\nu) d\nu / \int \alpha(\nu) d\nu$, где $\alpha(\nu)$ — коэффициент поглощения в зависимости от длины волны (cm^{-1}). На основании построенной зависимости отношений $A_{\text{int,II}}/A_{\text{int,I}}$ от ранее полученных по краю фундаментального поглощения значений Li/Nb можно определить отношения Li/Nb для случаев, когда кристаллы легированы фотохромными или фоторефрактивными примесями, поглощающими в видимой и УФ областях спектра [7]. Очевидно, эту методику определения отношения Li/Nb можно применить и для других кристаллов LiNbO_3 , например для образцов толщиной $> 1\text{ mm}$, для которых невозможно измерить край фундаментального оптического поглощения λ_{20} . В настоящей работе исследованные образцы имели разную толщину ($Z = 4\text{--}10\text{ mm}$). Результаты наших расчетов отношения Li/Nb (определенного по ИК спектру поглощения по методике [7]) и концентрации точечных дефектов $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ и V_{Li}^- в исследованных кристаллах LiNbO_3 представлены в табл. 2.

Из рисунка видно, что ИК спектры кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$, а также легированных магнием и цинком кристаллов LiNbO_3 значительно отличаются от ИК спектра кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$. Инфракрасные спектры кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ и кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (3.02 mol% MgO), $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (4.54 mol% ZnO) в области первой пороговой концентрации легирующего элемента ($\sim 4.0\text{ mol\% ZnO}$ и 3 mol\% MgO [1,2,19]) представляют собой размытую полосу поглощения, состоящую из нескольких компонентов одинаковой поляризации с частотами 3467 (ν_1), 3483 (ν_2), 3486 (ν_3) cm^{-1} и слабой полосы с частотой $\sim 3490\text{ cm}^{-1}$ (ν_4). Полосу с частотой 3480–3485 cm^{-1} считают характерной для конгруэнтного кристалла и относят к валентным колебаниям комплекса $V_{\text{Li}}\text{-OH}$ [20]. Так как в идеальной структуре кристалла LiNbO_3 стехиометрического состава нет дефектов Nb_{Li} , то нет и дефектов V_{Li} . Это значит, что в ИК спектре не должно быть полосы с частотой 3480–3485 cm^{-1} , что действительно подтверждается экспериментально [11,12].

В структуре конгруэнтного кристалла присутствует $\sim 1\text{ mol\%}$ дефектов Nb_{Li} и $\sim 4\text{ mol\%}$ дефектов V_{Li} [2]. При легировании конгруэнтного кристалла катионами Zn и Mg будет происходить вытеснение из структуры дефектов Nb_{Li} , при этом вследствие сохранения зарядовой нейтральности катионной подрешетки в целом будет изменяться количество дефектов V_{Li} [2,4]. Эти изменения

структуры можно проследить по ИК спектрам поглощения. В структуре кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (3.02 mol% MgO) присутствуют дефекты Nb_{Li} и V_{Li} [2], и в ИК спектре, как и для кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$, в области $3480\text{--}3486\text{ cm}^{-1}$ наблюдается две полосы поглощения (рисунок). В спектре кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (4.54 mol% ZnO) в области $3480\text{--}3486\text{ cm}^{-1}$ уверенно наблюдается только одна асимметричная полоса поглощения (рисунок, кривая 4). По результатам полнопрофильного рентгеноструктурного анализа в структуре кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (4.54 mol% ZnO) нет дефектов Nb_{Li} , но при дальнейшем увеличении концентрации Zn дефекты Nb_{Li} вновь появляются [18], и в ИК спектре присутствует уже несколько полос поглощения (рисунок, кривая 5).

Из рисунка видно, что ИК спектры поглощения кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ значительно различаются по количеству линий, их интенсивностям и значениям частот. Видно, что спектр кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5.29 mol% MgO) в целом существенно (\sim на 50 cm^{-1}) сдвинут в высокочастотную область и представлен тремя сильно перекрывающимися полосами с частотами 3526 , 3535 и 3541 cm^{-1} (рисунок). Однако при дальнейшем увеличении содержания магния до 5.91 mol% ИК спектр в целом смещается обратно в низкочастотную область и приобретает вид, характерный для спектра кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$. По аналогии с кристаллом $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ можно предположить, что в структуре кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5.29 mol% MgO) нет дефектов Nb_{Li} и V_{Li} , а в структуре кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5.91 mol% MgO) дефекты Nb_{Li} и V_{Li} снова появляются.

В то же время изменения ИК спектра при увеличении содержания цинка носят совершенно другой характер (рисунок, кривые 5, 8). В области $3465\text{--}3489\text{ cm}^{-1}$ в спектре не происходит исчезновение полос, характерное для кристаллов, легированных магнием, но при этом в высокочастотной области появляются дополнительные полосы поглощения с частотой $3520\text{--}3527\text{ cm}^{-1}$ (рисунок, кривые 5, 8). Такие различия в спектрах кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ очевидно обусловлены разным характером вхождения примесей Mg и Zn в структуру кристалла ниобата лития. Вхождение Mg имеет „поэтапный“ (скачкообразный) характер — сначала магний полностью вытесняет дефекты Nb_{Li} и только затем он начинает замещение атомов Li и Nb. При вхождении цинка в структуру кристалла вытеснение им дефектов Nb_{Li} и замещение атомов Li и Nb идут одновременно. Причем процесс замещения носит плавный характер [2]. Необходимо отметить, что полосы поглощения в высокочастотной области ($3520\text{--}3535\text{ cm}^{-1}$) относятся к колебаниям комплексов $\text{Me}_{\text{Nb}}\text{--OH}_{\text{Li}}$ (Me — легирующий катион), причем в работе [11] показано, что значение смещения ИК спектра в высокочастотную область зависит от валентности легирующего металла: чем меньше валентность, тем слабее водородная связь, тем больше частота соответствующего ОН-колебания.

Из спектра ИК поглощения можно рассчитать концентрацию ОН-групп по методу Клавира [8] по формуле

$$C(\text{OH}) = \frac{A_{\text{int,I}}}{(\ln 10)a_{\text{OH}}}, \quad (7)$$

где $C(\text{OH})$ — концентрация дефектов ОН в образце (cm^{-3}), $A_{\text{int,I}}$ — общая интегральная интенсивность ИК спектра в области валентных колебаний ОН-групп: $A_{\text{int,I}} = \int \alpha(\nu)d\nu$, где $\alpha(\nu)$ — коэффициент поглощения в зависимости от длины волны, cm^{-1} , a_{OH} — интенсивность поглощения иона, равная $(9.125 \pm 1.369) \cdot 10^{-18}\text{ cm}$ [8,21].

Результаты расчета представлены в табл. 2. Так как исследованные кристаллы имели разную толщину ($Z = 4\text{--}10\text{ mm}$), то результаты расчета концентрации ОН-групп были нормированы на толщину образцов. Из табл. 2 видно, что в легированных кристаллах при концентрации легирующего элемента вблизи второго концентрационного порога (кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5.29 mol% MgO) и $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (4.68 и 6.50 mol% ZnO)) количество ОН-групп минимальное. Оно меньше, чем количество ОН-групп в кристалле $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$. Уменьшение количества связанных ОН-групп, вероятно, приводит к увеличению количества свободных протонов в сильно легированных кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, что может обуславливать более высокие электропроводность и скорость термической фиксации голограмм в этих кристаллах по сравнению с кристаллом $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ [2,4], а также снижение эффекта фоторефракции.

В работе [22] методом компьютерного моделирования был проведен анализ возможных позиций атомов водорода в стехиометрических кристаллах ниобата лития. Показано, что все гипотетические позиции атомов водорода, расположенные в середине О—О-связей (как в идеальной бездефектной структуре, так и в структуре, в которой присутствуют дефекты V_{Li}) в ближайшей окрестности дефекта V_{Li} являются неустойчивыми и должны быть исключены из дальнейшего рассмотрения. При этом позиция атома водорода на оси c не подтвердилась. Анализ возможных траекторий перемещения атомов водорода в структуре кристалла LiNbO_3 показывает, что атом водорода в стехиометрической структуре ассоциирован только с одним из ионов кислорода в верхнем кислородном треугольнике октаэдра NbO_6 . При этом ориентация дипольного момента ОН-группы несколько отличается от направления короткой О—О-связи. Таким образом, образование водородной связи приводит не только к кардинальному изменению волновых функций внешних электронных орбиталей иона кислорода и параметров его электронной поляризуемости, но и к сильному искажению всего октаэдра NbO_6 [22]. Такие изменения структуры кристаллов можно исследовать по спектрам КРС в области $850\text{--}900\text{ cm}^{-1}$, отвечающей валентным мостиковым колебаниям атомов кислорода В—О—В (В — Nb или легирующий металл) в октаэдре

Таблица 2. Отношение Li/Nb (определенное по ИК спектру поглощения), общая интегральная интенсивность ИК спектра в области валентных колебаний OH-групп ($A_{\text{int,I}}$), интегральная интенсивность полосы с частотой 3466–3469 cm^{-1} ($A_{\text{int,II}}$), толщина (d) кристаллов вдоль оси Z, концентрация OH-групп (C_{OH}^-) и точечных дефектов $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ и V_{Li}^- в кристаллах ниобата лития разного состава при $t = 25^\circ\text{C}$

Кристалл	d , mm	Li/Nb	$C(\text{Nb}_{\text{Li}})$, mol%	$C(V_{\text{Li}}^-)$, mol%	$A_{\text{int,I}}$	$A_{\text{int,II}}$	$A_{\text{int,II}}/A_{\text{int,I}}$	C_{OH}^- , cm^{-3}
LiNbO_3 cong	4	0.946	0.91	3.63	6.860	0.513	0.075	$8.15 \cdot 10^{16}$
LiNbO_3 stoich	4	1.000	0	0	3.380	1.952	0.578	$4.03 \cdot 10^{16}$
$\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (3.02)	4	0.970	0.5	2.01	12.580	2.424	0.189	$1.50 \cdot 10^{17}$
$\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (4.54)	10	0.950	0	2.50	12.829	1.346	0.105	$6.11 \cdot 10^{16}$
$\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (4.68)	10	0.975	0	1.25	7.018	1.450	0.207	$3.34 \cdot 10^{16}$
$\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5.29)	10	—	0	—	5.826	—	—	$2.77 \cdot 10^{16}$
$\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5.91)	10	0.972	0	1.40	16.459	3.170	0.193	$7.83 \cdot 10^{16}$
$\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (6.50)	10	0.970	0	1.50	7.137	1.346	0.189	$4.00 \cdot 10^{16}$

NbO_6 вдоль полярной оси [2]. В работе [2] при исследовании спектров КРС кристаллов LiNbO_3 разного состава было показано, что в спектрах номинально чистых и легированных небольшим количеством примесей (в частности, 0.062–3.5 mol% MgO и 0.23 mol% ZnO) в области 850–900 cm^{-1} наблюдается только одна линия, ширина которой зависит от величины Li/Nb. При увеличении содержания в структуре кристаллов легирующего элемента (3.5–4.5 mol% MgO [2] и 2.27–5.84 mol% ZnO [2,18]) в области 850–900 cm^{-1} , наблюдаются две линии с частотами 873 и $\sim 900 \text{ cm}^{-1}$. То есть характер мостиковой связи В–О–В определяется не только жесткостью ее мостиков В–О, но и положением катионов В (В — Nb или легирующий металл) в октаэдрах. Двухмодовое поведение линии в области 850–900 cm^{-1} обусловлено тем, что катионы Nb или легирующего металла в разных октаэдрах расположены в разных позициях, концентрация их достаточно велика, и они слабо взаимодействуют между собой [2]. Изменения в спектрах КРС в области валентных мостиковых колебаний сильно легированных кристаллов LiNbO_3 коррелируют с изменениями, наблюдающимися в ИК спектрах (рисунок, кривые 5, 6, 8). Это подтверждает результаты теоретической работы [22] и экспериментальных исследований [11,12], в которых показано, что атомы водорода в структуре кристалла LiNbO_3 образуют водородные связи с одним из ионов кислорода октаэдра NbO_6 , расположенным на полярной оси.

Заключение

Таким образом, по ИК спектрам поглощения в области валентных колебаний OH-групп рассчитана концентрация OH-групп, отношение $R = \text{Li}/\text{Nb}$, а также концентрация точечных дефектов $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ и V_{Li}^- в кристаллической решетке номинально чистых кристаллов LiNbO_3 стехиометрического и конгруэнтного составов, а также кристаллов, легированных магнием и цинком при концентрациях, близких к пороговым значениям. Показано, что, согласно нашим расчетам, величина R равна еди-

нице для стехиометрического кристалла (LiNbO_3 stoich), выращенного из расплава с $\sim 58.6 \text{ mol}\%$ Li_2O , а для конгруэнтного кристалла равна 0.946, что подтверждается фазовой диаграммой ниобата лития и хорошо совпадает с определением величины R по температуре Кюри. Расчет количества OH-групп показал минимальное содержание атомов водорода в легированных кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ при концентрации легирующего элемента вблизи второго концентрационного порога (5.5 mol% MgO и 7.0 mol% ZnO). При этом в сильно легированных кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ свободных протонов (вносящих вклад в проводимость) больше, чем в слабо легированных и номинально чистых кристаллах, что может обуславливать более высокие электропроводность, скорость термической фиксации голограмм и снижение эффекта фоторефракции. Наблюдается корреляция в поведении параметров полос в ИК спектрах поглощения сильно легированных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ и в поведении линии спектра КРС, отвечающей валентным мостиковым колебаниям атомов кислорода в октаэдре NbO_6 вдоль полярной оси. Это подтверждает результаты работ [11,12,22,23], в которых показано, что атомы водорода в кристалле LiNbO_3 образуют водородные связи с одним из ионов кислорода октаэдра NbO_6 , расположенным на полярной оси кристалла.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] 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.
- [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] Shur V.Ya., Akhmatkhanov A.R., Baturin I.S. // Appl. Phys. Rew. 2015. V. 2. N 4. P. 040604. doi.org/10.1063/1.4928591
- [4] Volk T., Wohlecke M. Lithium Niobate. Defects, Photorefractive and Ferroelectric Switching. Berlin: Springer, 2008. 250 p.
- [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] Kovacs L., Wöhlecke M., Jovanovic A., Polgar K., Kapphan S. // J. Phys. Chem. Sol. 1991. V. 52. N 6. P. 797. doi.org/10.1016/0022-3697(91)90078-E
- [7] 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; Salloum M.Y., Grunsky O.S., Man'shina A.A., Tver'yanovich A.S., Tver'yanovich Yu.S. // Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 2009. V. 58. P. 2228.
- [8] Klauer S., Wöhlecke M., Kapphan S. // Phys. Rev. B. 1992. V. 45. P. 2786. doi.org/10.1103/PhysRevB.45.2786
- [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] 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.org/10.1063/1.4929917
- [12] Polgar K., Peter A., Kovacs L., Corradi G., Szaller Zs. // J. Cryst. Growth. 1997. V. 177. N 3–4. P. 211. doi 10.1016/S0022-0248(96)01098-6
- [13] Gröne A., Kapphan S. // J. Phys. Chem. Sol. 1995. V. 56. N 5. P. 687. doi.org/10.1016/0022-3697(94)00184-7A
- [14] Dravecz G., Kovács L. // Appl. Phys. B. 2007. V. 88. N 2. P. 305. doi.org/10.1007/s00340-007-2704-9
- [15] Dravecz G., Kovács L., Peter A., Polgar K., Bourson P. // Phys. Stat. Sol. C. 2007. V. 4. N 3. P. 1313. doi.org/10.1002/pssc.200673733
- [16] Okamoto Y., Wang P.-C., Scott J.F. // Phys. Rev. B. 1985. V. 32. N 10. P. 6787. doi.org/10.1103/PhysRevB.32.6787
- [17] Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Калинин В.Т. // Опт. и спектр. 1997. Т. 82. № 1. С. 38.
- [18] Сидоров Н.В., Теплякова Н.А., Яничев А.А., Палатников М.Н., Макарова О.В., Алешина Л.А., Кадетова А.В. // Неорг. матер. 2017. Т. 53. № 5. С. 491. doi 10.7868/S0002337X17050177; Sidorov N.V., Teplyakova N.A., Yanichev A.A., Palatnikov M.N., Makarova O.V., Aleshina L.A., Kadetova A.V. // Inorg. Mater. 2017. V. 53. 5. P. 489. doi 10.1134/S002016851705017X
- [19] Palatnikov M.N., Biryukova I.V., Makarova O.V., Sidorov N.V., Efremov Y.V., Efremov I.N., Teplyakova N.A., Manukovskaya D.V. // Advanced Materials — Manufacturing, Physics, Mechanics and Applications / Ed. by Parinov I.A., Shun-Hsyung, Topolov V.Yu. Heidelberg, New York, Dordrecht, London: Springer, 2016. V. 175. P. 87–99. http://www.springer.com/gp/book/9783319263229
- [20] Iyi N., Kitamura K., Izumi F., Yamamoto J.K., Hayashi T., Asano H., Kimura S. // J. Sol. Stat. Chem. 1992. V. 101. N 2. P. 340. doi 10.1016/0022-4596(92)90189-3
- [21] Watanabe Y., Sota T., Suzukits K., Iyi N., Kimura S. // J. Phys.: Cond. Matter. 1995. V. 7. N 18. P. 3627. doi.org/10.1088/0953-8984/7/18/025
- [22] Евдокимов С.В., Яценко А.В. // Кристаллогр. 2003. Т. 48. № 4. С. 594; Yevdokimov S.V., Yatsenko A.V. // Cryst. Rep. 2003. V. 48. N 4. P. 542. doi 10.1134/1.1595175
- [23] Kong Y., Xu J., Zhang W., Zhang G. // J. Phys. Chem. Sol. 2000. V. 61. N 8. P. 1331. doi.org/10.1016/S0022-3697(99)00413-8