

06

Особенности повышения объемной концентрации водорода в кристаллах LiNbO_3

© А.В. Яценко, С.В. Ягунов, В.Ф. Шульгин, А.А. Яценко

Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского,
295007 Симферополь, Республика Крым, Россия
e-mail: yatsenko_av53@mail.ru

Поступило в Редакцию 29 июня 2024 г.

В окончательной редакции 30 октября 2024 г.

Принято к публикации 6 декабря 2024 г.

Исследованы особенности увеличения объемной концентрации водорода в кристаллах LiNbO_3 конгруэнтного состава с использованием ранее предложенного метода. После однократного проведения обработки кристалла LiNbO_3 конгруэнтного состава в адипиновой кислоте и последующего отжига во влажном воздухе при $T = 973$ К обеспечивается удовлетворительная неоднородность распределения водорода по объему образца размерами $5.9 \times 5.8 \times 5.8$ мм, которая должна существенно улучшиться при увеличении температуры отжига до 1023 К. Установлено, что проведение повторных обработок приводит к прогрессирующему увеличению объемной концентрации водорода в образце, однако этот процесс не является линейным за счет увеличения обратной диффузии водорода из поверхностно модифицированных слоев. Показано, что значение объемной концентрации водорода c_{H} влияет на структуру спектра ИК поглощения OH^- -групп в кристаллах LiNbO_3 конгруэнтного состава, причем при увеличении c_{H} повышается вероятность локализации ионов H^+ в неискаженных октаэдрах $\text{Nb}_{\text{Nb}}\text{O}_6$.

Ключевые слова: LiNbO_3 , водород, диффузия, ИК спектроскопия.

DOI: 10.61011/JTF.2025.04.60010.217-24

Введение

Сегнетоэлектрические кристаллы ниобата лития LiNbO_3 (LN) и танталата лития LiTaO_3 (LT) широко применяются в устройствах современной оптоэлектроники [1]. Нестехиометрия LN и LT, а также входящие в их состав примеси существенно влияют на многие физические свойства этих кристаллов, которые важны при изготовлении конкретных изделий на их основе. В частности, на основе LN выполняются узкополосные голографические интерференционные фильтры [2]. Для этого в кристалле (обычно это LN с примесью Fe) записывается объемная фазовая голограмма (ОФГ) с заданными параметрами, после чего проводится процедура ее термической фиксации [3], которая резко увеличивает время релаксации ОФГ и соответственно улучшает долговременную стабильность свойств фильтра.

Основную роль в процессе термической фиксации играют примесные ионы водорода H^+ [4], потому их объемная концентрация влияет на качество и стабильность ОФГ. Обзор основных методов увеличения объемной концентрации водорода в кристаллах LN приводится в [5]. Недавно был предложен и апробирован еще один метод [6], заключающийся в том, что на первом этапе образец LN на несколько часов помещается в нагретую кислоту с высокой температурой кипения (бензойная, адипиновая, стеариновая и т.п.). За счет проведения химического обмена ($\text{Li}^+ \leftrightarrow \text{H}^+$) на всех поверхностях образца образуются слои соединения $\text{H}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$, где $x \sim 0.7$ [7]. После этого образец проходит обычную

термохимическую обработку в атмосфере влажного воздуха или влажного кислорода при температурах более 873 К [8,9].

Было показано, что в результате ионы H^+ из приповерхностных слоев перераспределяются по всему объему образца, а значение их объемной концентрации составило $c_{\text{H}} = (15.7 \pm 2.1) \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ при толщине образца 2.7 мм, причем обратная диффузия ионов H^+ из образца не наблюдалась. На основании анализа полученных результатов измерения статической электрической проводимости и импеданса в [6] был сделан вывод о близком к однородному распределению водорода по объему образца в виде пластинки z -среза толщиной ~ 2.7 мм.

Это дает основание полагать, что при неоднократном проведении такой обработки одного и того же образца можно получить существенно большие значения c_{H} , чем другими методами. Помимо всего прочего, получение объемных образцов LiNbO_3 с большим значением c_{H} дает возможность проведения более корректных исследований локализации ионов H^+ в структуре LN методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) ядер ^1H , чем это было сделано ранее на поликристаллических образцах [10,11].

Отметим, что в настоящее время для измерения c_{H} обычно используется анализ ИК спектра поглощения OH^- -групп с применением калибровочного соотношения $A_{\text{int}}/c_{\text{H}} = (2.1 \pm 0.32) \cdot 10^{-17} \text{ cm}$, где A_{int} — интегральная интенсивность поглощения OH^- -групп [12]. Тем не менее это соотношение является оценочным и

не основано на точных измерениях c_H в образцах, для которых анализировались ИК спектры.

Хорошо известно, что спектральный состав ИК поглощения в кристаллах LN сильно зависит от нестехиометрии образца, что позволяет использовать этот метод для определения соотношения Li/Nb в образце [13,14]. Однако в изоструктурных LN кристаллах LT конгруэнтного состава после проведения протонного обмена также происходит трансформация спектров ИК поглощения [15]. Наличие такого эффекта было подтверждено в [16], где обсуждаются и его возможные причины.

Можно предположить, что подобный эффект может присутствовать и в кристаллах LN, так как подробный анализ спектров ИК поглощения OH^- -групп ранее выполнялся только для образцов со сравнительно низкой объемной концентрацией водорода [13,4].

Главной целью настоящей работы была проверка эффективности предложенного ранее метода увеличения объемной концентрации водорода в кристаллах LN при повторном проведении предложенной в [6] процедуры, а также дополнительный анализ неоднородности распределения ионов H^+ по объему образца.

Второй целью является исследование возможных трансформаций спектра ИК поглощения OH^- -групп при повышении содержания водорода в образцах ниобата лития конгруэнтного состава (CLN).

1. Образцы и методика эксперимента

В основной серии экспериментов по увеличению c_H использовался один и тот же монодоменизированный образец S1 номинально беспримесного CLN в виде пластинки полярного z -среза толщиной ~ 2.7 mm. Процедура увеличения объемной концентрации водорода выполнялась по предложенному ранее алгоритму [6]. На первом этапе выполнялся предварительный протонный обмен за счет погружения образца в адипиновую кислоту при температуре $T = 473$ K, где образец выдерживался в течение 5 h. Окончательная термохимическая обработка проводилась в атмосфере влажного воздуха при $T = 973$ K в течение 5 h. После выполнения оптических и ИК измерений этот цикл неоднократно повторялся для дальнейшего увеличения содержания водорода в образце.

Увеличения объемной концентрации H^+ можно было бы добиться и за счет увеличения времени обработки в адипиновой кислоте. Однако общее количество ионов H^+ (N), входящих в обрабатываемый образец, увеличивается в первом приближении по закону $N \propto \sqrt{t}$, где t — время обработки. Таким образом, для увеличения N в два раза время обработки увеличивается в четыре раза. При выбранном нами временном алгоритме обработки кристаллов за это же время можно провести две обработки в кислоте при последующих отжигах во влажном воздухе. При этом в течение первого отжига во влажном

воздухе уже происходит перераспределение первой „партии“ ионов H^+ по объему образца. Таким образом, после второго цикла обработки суммарное значение N будет таким же, но неравномерность распределения водорода по объему образца будет заведомо меньше при том же общем времени обработки кристалла.

Для исследования распределения водорода по объему кристалла был подготовлен образец S2 номинально беспримесного CLN с размерами $5.9 \times 5.8 \times 5.8$ mm, который прошел однократную обработку в таких же условиях, за исключением времени обработки в кислоте, которое составляло ~ 3 h.

Еще один образец S3 номинально беспримесного CLN размерами $5.9 \times 5.3 \times 5.7$ mm прошел отжиг в атмосфере насыщенного пара H_2O при $T = 773$ K в течение 5 h и давлении $\sim 10^5$ Pa по методике, использованной в [17].

Для анализа спектрального состава ИК поглощения OH^- -групп также использовались и другие номинально беспримесные кристаллы CLN с разными значениями c_H — включая образцы, не проходившие послеростовые термохимические обработки, и образцы, прошедшие процедуру увеличения содержания водорода по разным методикам, включая вышеописанную.

Предварительный протонный обмен в адипиновой кислоте проводился в муфельной печи SNOL 58/350, а финальная термохимическая обработка проходила в негерметичном трубчатом нагревателе с малым пространственным градиентом температуры. В рабочую область нагревателя подавался предварительно подогретый водяной пар. После проведения термохимической обработки полярные поверхности образца полировались до оптического качества и выполнялись оптические и ИК измерения. Далее этот цикл неоднократно повторялся.

Для регистрации коэффициента оптического поглощения в видимой области спектра и ИК спектров поглощения OH^- -групп использовалось то же оборудование, что и в предыдущей работе [6].

Хорошо известно, что в объеме кристаллов LiNbO_3 и LiTaO_3 ионы H^+ не могут быть локализованы в позициях ионов Li^+ , а существуют только в составе OH^- -групп [18], поэтому объемная концентрация ионов H^+ в объеме кристалла тождественно совпадает с объемной концентрацией OH^- -групп.

Анализ пространственного распределения OH^- -групп в образце проводился сканированием образца вдоль неполярных осей x и y в направлениях, проходящих через центр кристалла, узким (диаметр 0.7 mm) пучком неполяризованного ИК излучения, направленного вдоль полярной оси z кристалла. Схема этого эксперимента приведена на рис. 1.

2. Результаты и их обсуждение

После обработки образца CLN в кислоте с высокой температурой кипения на поверхности образуется соединение $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$, которое является многофазным,

причем тип фазы и соотношение между ними зависит от значения x [19]. В процессе высокотемпературного отжига во влажном воздухе происходит диффузия ионов H⁺ из поверхностных слоев вглубь образца с размыванием исходного концентрационного профиля и соответственно с резким уменьшением значения x в поверхностных слоях даже при сравнительно низких температурах отжига [20]. Это в результате приводит к разрушению „классических“ фаз H_{*x*}Li_{1-*x*}NbO₃ на поверхности, и после отжига образца во влажном воздухе регистрируются ИК спектры OH⁻-групп, характерные для „as grown“ кристаллов LiNbO₃, а другие компоненты не наблюдаются.

Результаты измерения интегральной интенсивности A_{int} ИК поглощения в области (3400–3600) см⁻¹ при сканировании образца S2 при перемещении пучка от нижней к верхней неполярной грани образца вдоль направления x приводятся на рис. 1. Сканирование образца S2 в направлении y , результаты которого приводятся на рис. 2, качественно и в пределах погрешности количественно соответствует данным, представленным на рис. 1.

Эти результаты свидетельствуют об изотропии подвижности ионов H⁺ в плоскости xu кристаллов CLN и на основании их анализа можно получить дополнительную информацию о диффузии ионов H⁺, и о достаточно хорошей однородности распределения водорода по объему кристалла.

Процесс диффузии водорода из приповерхностных слоев внутрь кристалла является диффузией из ограниченного источника. Ближайшим аналогом является процесс разгонки примеси в полупроводниках, который описывается функцией Гаусса:

$$c(x, t) = \frac{N}{\sqrt{\pi D(T)t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D(T)t}\right), \quad (1)$$

где N — плотность атомов примеси под единицей площади поверхности, неизменная в любой момент диффузии; x — глубина, соответствующая данной концентрации; $D(T)$ — коэффициент диффузии примеси; t — длительность процесса диффузии [21]. В свою очередь, коэффициент диффузии зависит от температуры и имеет следующий вид:

$$D(T) = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_0 T}\right),$$

где D_0 — константа, E_a — энергия активации, k_0 — постоянная Больцмана.

В процессе обработки кристаллов CLN в кислотах с высокой температурой кипения химически модифицированный слой соединения H_{1-*x*}Li_{*x*}NbO₃ образуется на каждой грани PELN (proton-exchanged lithium niobate) образца. Согласно [22], при одинаковых условиях обработки глубина химически модифицированного слоя у пластинок CLN x -среза (d_x) больше, чем у z -среза (d_z) — примерно в 1.15 раза. Аналогичный вывод был

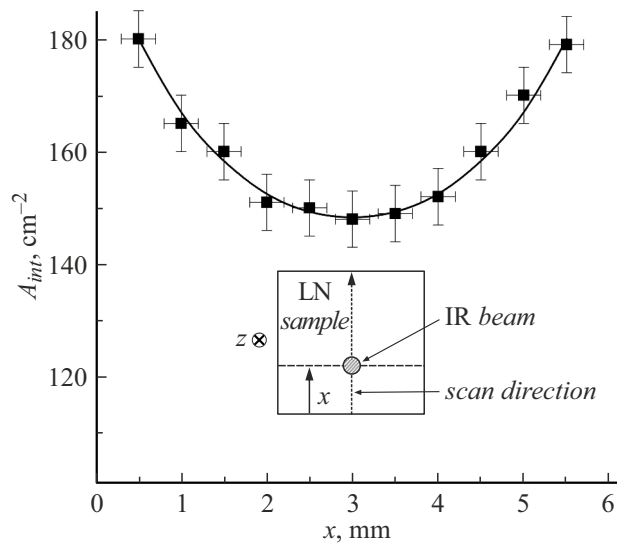


Рис. 1. Результаты ИК сканирования образца CLN в центральной плоскости вдоль направления x .

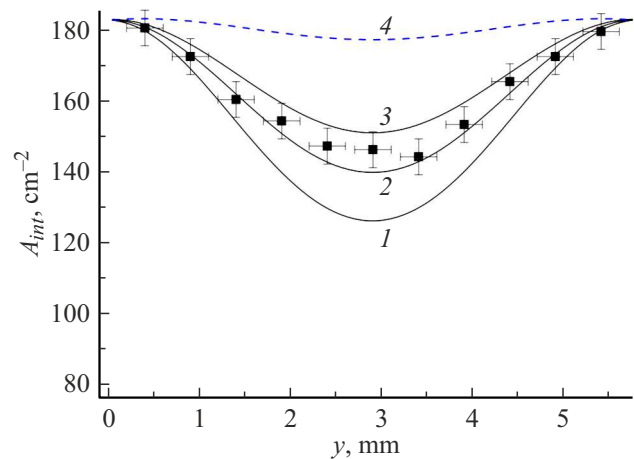


Рис. 2. Результаты ИК сканирования образца CLN в центральной плоскости вдоль направления y и результаты его моделирования при: 1 — $D_0 = 0.12$ см²/с, $T = 973$ К; 2 — $D_0 = 0.15$ см²/с, $T = 973$ К; 3 — $D_0 = 0.18$ см²/с, $T = 973$ К; 4 — $D_0 = 0.16$ см²/с, $T = 1023$ К.

сделан и в [23], где дополнительно было отмечено, что соотношение $\frac{d_x}{d_z}$ увеличивается при введении в кислоту некоторого количества солей лития (буферирование).

При отжиге образца PELN в атмосфере влажного воздуха идет диффузия водорода одновременно из трех поверхностно модифицированных пар граней, поэтому точное аналитическое решение такой задачи весьма проблематично. Однако очевидно, что вклад диффузии из полярных граней и из второй пары неполярных граней в первом приближении будет одинаковым для каждой экспериментальной точки на рис. 1 и 2.

Поэтому наблюдаемые изменения A_{int} , которые пропорциональны изменению средней объемной концен-

трации водорода c_H в освещаемой области кристалла, отвечают изменению вклада водорода, внедрившегося только с пары граней, нормаль к которым совпадает с направлением x (рис. 1), либо y (рис. 2). Следовательно, профиль распределения водорода вдоль направления сканирования $i = x, y$ можно представить следующим образом:

$$A_{int}(i) = A' + A_0 + \frac{N}{\sqrt{\pi D(T)t}} \left[\exp\left(-\frac{i^2}{4D(T)t}\right) + \exp\left(-\frac{(l_i - i)^2}{4D(T)t}\right) \right], \quad (2)$$

где l_i — длина соответствующей грани, t — время отжига кристалла, A_0 — вклад в интегральную интенсивность от диффузии водорода с других пар граней, A' — исходное значение A_{int} до протонной обработки, составлявшее для данного образца 41 см^{-2} .

В приближении изотропии диффузии ионов H^+ при помощи (2) можно промоделировать результаты ИК сканирования образца вдоль неполярных направлений. К сожалению информация о значении D ионов H^+ в CLN для температуры $T = 973 \text{ К}$, при которой проводился отжиг образцов во влажном воздухе, в литературе отсутствует. При этом анализ известных данных о диффузии водорода в CLN [9,24–29] показывает, что установленные ранее значения D_0 лежат в диапазоне $(1.4 \cdot 10^{-3} - 6) \text{ см}^2/\text{с}$, а значение энергии активации E_a варьируется от 0.98 до 1.24 eV. Поэтому моделирование проводилось при наиболее вероятном значении энергии активации подвижности ионов H^+ $E_a = 1.03 \text{ eV}$ [30] и вариации значений D_0 . Результаты моделирования ИК поглощения при сканировании образца в направлении y приводятся на рис. 2. Видно, что при $D_0 \cong 0.16 \text{ см}^2/\text{с}$ должно наблюдаться достаточно хорошее соответствие расчетных и экспериментальных данных. Естественно, что полученная комбинация значений D_0 и E_a является оценочной, так как в процессе моделирования был допущен ряд приближений, а сам процесс диффузии ионов H^+ в CLN требует отдельного дополнительного изучения.

Моделирование профиля ИК поглощения, выполненное при $E_a = 1.03 \text{ eV}$, $D_0 = 0.16 \text{ см}^2/\text{с}$, но для температуры отжига $T = 1023 \text{ К}$, показало, что в таких условиях должно обеспечиваться практически однородное распределение водорода в xy -плоскостях исследованного образца. Соответствующие результаты тоже приведены на рис. 2. Таким образом, при использовании данного метода увеличения объемного содержания водорода оптимальной температурой для отжига образца CLN во влажном воздухе является температура порядка 1023 К или выше.

Очевидно, что при изотропии диффузии ионов H^+ такая же картина наблюдалась бы и при исследовании профиля ИК поглощения вдоль оси z , что указывало бы на достаточно высокую однородность распределения

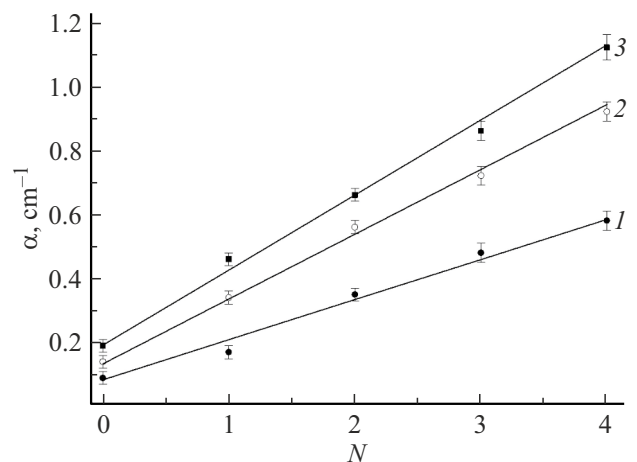


Рис. 3. Зависимости коэффициентов оптического поглощения от числа циклов обработки образца N при λ , nm: 1 — 635, 2 — 525, 3 — 465.

H^+ по объему образца. Однако, согласно некоторым данным, диффузия ионов H^+ в CLN существенно анизотропна и значения константы диффузии для полярного направления $(D_0)_z$ может быть примерно в (1.5–2) раза меньше, чем для неполярного $(D_0)_x$ [31] и это приведет к увеличению пространственной неоднородности распределения c_H . Но при выбранной нами геометрии образца S1 (размер по оси z в два раза меньше, чем у S2) в тех же условиях обработки однородность распределения H^+ по объему образца будет заведомо лучше, чем в образце S2 кубической формы.

На рис. 3 представлены результаты, иллюстрирующие изменение коэффициентов оптического поглощения одного и того же образца S1 в видимом диапазоне в зависимости от числа проведенных циклов обработки N . Эти результаты являются вполне предсказуемыми — причиной увеличения оптической плотности кристаллов НЛ в видимом диапазоне при отжиге во влажном воздухе является увеличение объемной концентрации вакансий кислорода V_0 c_{V_0} , за счет чего кристалл приобретает серый оттенок [9]. Очевидно, что при фиксированном парциальном давлении паров воды P_{H_2O} и фиксированной температуре отжига значение c_{V_0} должно линейно зависеть от времени отжига, т.е. количества циклов обработки, что и наблюдается в эксперименте. Дополнительно эти результаты свидетельствуют о том, что парциальное давление паров воды в каждом цикле отжига было приблизительно одинаковым.

На рис. 4 приведена зависимость интегральной интенсивности A_{int} спектра ИК поглощения OH^- -групп от числа циклов обработки N для образца толщиной $\sim 2.7 \text{ мм}$. В соответствии с калибровочным соотношением $A_{int}/c_H = (2.1 \pm 0.32) \cdot 10^{-17} \text{ см}$ [12], максимальное полученное значение $c_H = (24 \pm 4) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Очевидно, что при каждой последующей обработке кристалла в адипиновой кислоте толщина возникающих

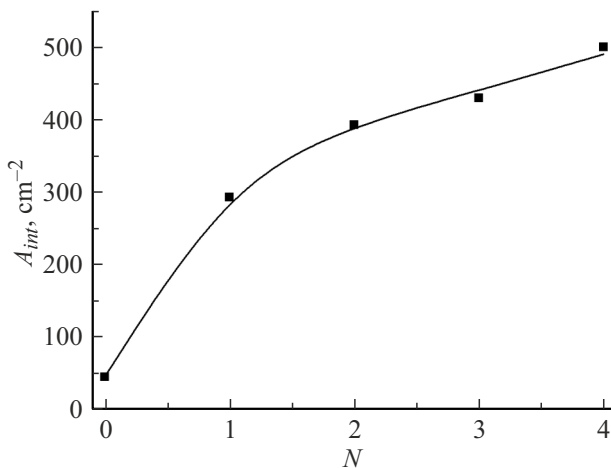


Рис. 4. Зависимость A_{int} спектра ИК поглощения OH^- -групп от числа циклов обработки одного и того же образца CLN.

поверхностных химически модифицированных слоев будет одинаковой. Тем не менее с каждым последующим циклом обработки в объем кристалла дополнительно входит все меньше и меньше ионов H^+ . Это свидетельствует о присутствии обратной диффузии водорода из химически модифицированных приповерхностных слоев кристалла на высокотемпературном этапе обработки кристалла и ее интенсификации по мере увеличения c_{H} .

Качественно процесс, представленный на рис. 4, напоминает зависимость A_{int} в CLN от времени при длительной термохимической обработке образца во влажном воздухе при $T = 1173 \text{ K}$ [8]. Согласно [9], этот процесс хорошо описывается вторым законом Фика для диффузии из неограниченного источника, причем предельное значение c_{H} сильно зависит от температуры проведения процесса [9] и, вероятно, от парциального давления паров H_2O .

О роли влияния парциального давления паров H_2O свидетельствует следующий эксперимент. На рис. 5 представлены спектры ИК поглощения OH^- -групп образца S3 до и после отжига в атмосфере чистых паров H_2O при $T = 773 \text{ K}$ в течение 5 h и давлении $\sim 10^5 \text{ Pa}$. Значение A_{int} при этом увеличилось от 43 до 88 cm^{-2} , что отвечает увеличению c_{H} в 2 раза. В то же время известно, что отжиг образца CLN в атмосфере влажного воздуха (парциальное давление паров H_2O не контролировалось) при такой же температуре $T = 773 \text{ K}$ в пределах погрешности не влияет на значение c_{H} [9], а отжиг CLN в атмосфере сухого кислорода или сухого воздуха при $T = 873 \text{ K}$ приводит к существенной потере образцом водорода [32].

Таким образом, увеличение парциального давления паров H_2O при отжиге CLN в атмосфере влажного воздуха должно повышать эффективность протонного обмена за счет уменьшения обратной диффузии водорода из образца в использованном нами процессе. Однако увеличение парциального давления паров H_2O также

приведет к прогрессирующей потере образцом кислорода и увеличению оптической плотности кристалла [17].

Дополнительную информацию об особенностях процесса протонного замещения в CLN можно получить из анализа спектрального состава ИК поглощения OH^- -групп. Более или менее однозначную декомпозицию этих спектров удается проводить только в кристаллах LN с составом, близким к стехиометрическому, когда все три основные компоненты спектра достаточно хорошо разрешены за счет уменьшения их ширины [14].

В кристаллах CLN спектр ИК поглощения состоит как минимум из трех слабо разрешенных линий [26,33] и его декомпозиция сопряжена с рядом проблем. Так как индивидуальная форма каждой спектральной компоненты исходно неизвестна, наиболее надежным методом является моделирование каждого экспериментального спектра. Форма каждой линии в общем случае описывается псевдо распределением Фойгта (pseudo Voigt, PV) [8], которое является линейной комбинацией распределения Лоренца $L(\bar{\nu})$ и распределения Гаусса $G(\bar{\nu})$:

$$PV(\bar{\nu}) = \eta L(\bar{\nu}) + (1 - \eta)G(\bar{\nu}),$$

где параметр η — меняется в пределах от 0 до 1, причем значения ширины линии на половинной высоте для распределений $L(\bar{\nu})$ и $G(\bar{\nu})$ могут быть разными. При этом может быть учтено как однородное, так и неоднородное уширение линий.

Точность аппроксимации можно оценить, рассматривая разностную функцию $\Delta\alpha(\bar{\nu}) = \alpha_{\text{exp}}(\bar{\nu}) - \alpha_{\text{calc}}(\bar{\nu})$ с использованием выражения

$$\mu = \frac{\sum_{i=1}^k |\Delta\alpha_i|}{\sum_{i=1}^k (\alpha_i)_{\text{exp}}}, \quad (3)$$

где $(\alpha_i)_{\text{exp}}$ — экспериментальное (без учета шумов) и $(\alpha_i)_{\text{calc}}$ — расчетное значение коэффициента ИК поглощения в i -й точке спектра на участке от 3405 до

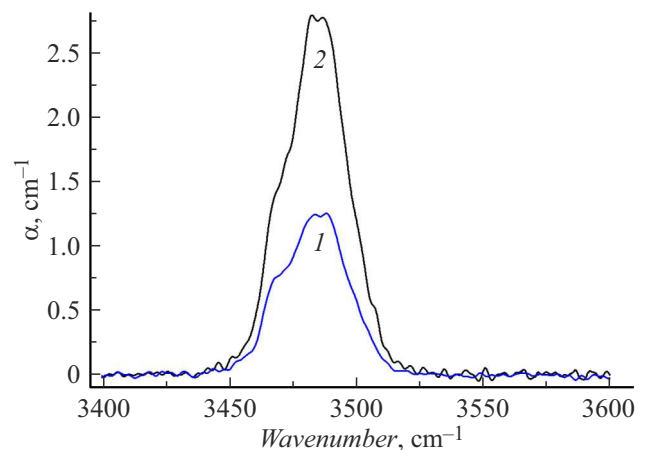


Рис. 5. ИК спектры поглощения образца CLN до (1) и после (2) термохимической обработки в атмосфере чистой H_2O при $T = 773 \text{ K}$.

Варианты декомпозиции (V1–V8) спектра ИК поглощения OH^- -групп одного из исследованных образцов CLN

variants	$\bar{\nu}_1 \text{ cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_2 \text{ cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_3 \text{ cm}^{-1}$	$A_1, \text{ cm}^{-2}$	$A_2, \text{ cm}^{-2}$	$A_3, \text{ cm}^{-2}$	K	$\mu, \%$
V1	3467.6	3480.6	3490.5	21.8	70.8	26.9	0.22	1.1
V2	3467.4	3480.6	3490.5	19.6	76.9	22.8	0.20	1.1
V3	3467.4	3480.8	3490.9	26.9	64.5	28	0.29	1.0
V4	3467.4	3480.6	3490.5	20.3	76.9	22.8	0.20	1.0
V5	3467.4	3480.6	3490.5	25.6	65.5	28.9	0.27	1.0
V6	3467.6	3480.2	3489.9	23.3	67.7	29.1	0.24	1.0
V7	3467.6	3480.0	3489.6	21.2	68.9	29.3	0.22	1.0
V8	3467.8	3480.2	3489.4	17.2	77.9	23.9	0.17	1.0
Среднее значение	3467.5 ± 0.2	3480.5 ± 0.3	3490.2 ± 0.5	22.0 ± 3.2	71.1 ± 5.4	26.5 ± 2.9	0.23 ± 0.03	1.0

3555 cm^{-1} . Такой подход ранее был успешно использован при анализе ИК спектров кристаллов НЛ разной стехиометрии [34].

В процессе моделирования выяснилось, что из-за сильного перекрытия второй и третьей компонент ИК спектра одинакового качества аппроксимации ($\mu \leq 1.0\%$) можно добиться при существенно отличающихся параметрах, характеризующих каждую линию спектра. В таблице приводятся возможные варианты декомпозиции ИК спектра одного из исследованных образцов. Там же приводятся и усредненные значения соответствующих параметров.

Как будет показано ниже, особый смысл приобретает соотношение $K = A_1/(A_2 + A_3)$, где A_1 , A_2 и A_3 — интегральные интенсивности первой, второй и третьей компоненты спектра соответственно. Типичные результаты декомпозиции ИК спектра этого же образца иллюстрируются рис. 6.

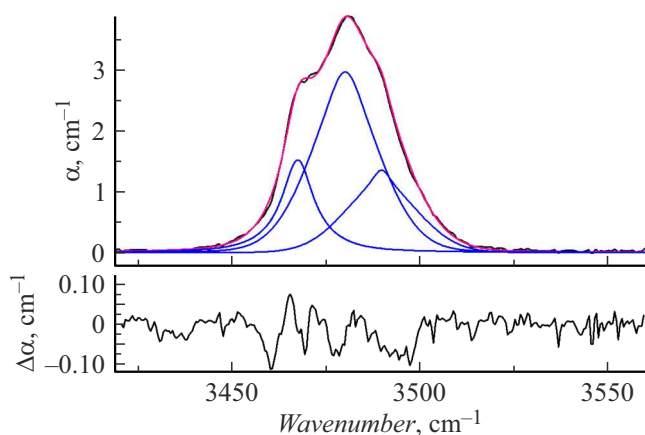


Рис. 6. Типичные результаты декомпозиции спектра ИК поглощения OH^- -групп одного из исследованных образцов.

Аналогичный анализ был проведен и для образцов с другим значением A_{int} и полученная зависимость K от A_{int} приведена на рис. 7. Видно, что результаты могут быть аппроксимированы линейной зависимостью $K = K_0 + bA_{int}$, где $K_0 = (0.184 \pm 0.011)$, $b = (11 \pm 3) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2$.

Линия, с максимумом на $\bar{\nu}_1 \approx 3467 \text{ cm}^{-1}$ присутствует в ИК спектре кристаллов LN любой стехиометрии [8,13,14] и, следовательно, отвечает OH^- -группам, ассоциированным с ионами кислорода, входящими в неискаженный октаэдр $\text{Nb}_{\text{Nb}}\text{O}_6$. Источниками линий со значениями волнового числа $\bar{\nu}_2 \approx 3480 \text{ cm}^{-1}$ и $\bar{\nu}_3 \approx 3490 \text{ cm}^{-1}$ являются OH^- -группы, ассоциированные с кислородными октаэдрами $\text{Nb}_{\text{Li}}\text{O}_6$ либо $\text{V}_{\text{Li}}\text{O}_6$, где V_{Li} — вакансия лития.

Введем в рассмотрение вероятности локализации иона H^+ (при его вхождении в состав кристалла) в октаэдре NbO_6 $w_1(c_1)$ и в двух других позициях: $w_2(c_2)$ и $w_3(c_3)$, где c_1 , c_2 и c_3 — объемная концентрация ионов H^+ в соответствующих позициях. Тогда связь между изменением интегральной интенсивности линий ИК спектра dA_1 , dA_2 и dA_3 за время dt в процессе перераспределения ионов H^+ из поверхностных слоев по объему кристалла может быть представлена таким выражением

$$\frac{dA_1}{dA_2 + dA_3} = \frac{w_1(c_1) \cdot (c_{\text{Nb}_{\text{Nb}}} - c_1)}{w_2(c_2) \cdot (c_{\text{Nb}_{\text{Li}}} - c_2) + w_3(c_3) \cdot (c_{\text{V}_{\text{Li}}} - c_3)}, \quad (4)$$

где $c_{\text{Nb}_{\text{Nb}}}$ — объемная концентрация ионов Nb^{5+} в регулярных позициях, $c_{\text{Nb}_{\text{Li}}}$ — объемная концентрация антиструктурных ионов Nb, $c_{\text{V}_{\text{Li}}}$ — объемная концентрация вакансий лития, $w_i(c_i)$ — вероятности локализации иона H^+ в соответствующих позициях.

Структурная формула CLN имеет вид $[\text{Li}_{1-5x}\text{Nb}_x\text{V}_{4x}][\text{Nb}]\text{O}_3$, где, согласно [35], $x \approx 0.0118$. Объем элементарной ячейки CLN при комнатной температуре составляет $V = 318.4 \text{ \AA}^3$ [36], следовательно,

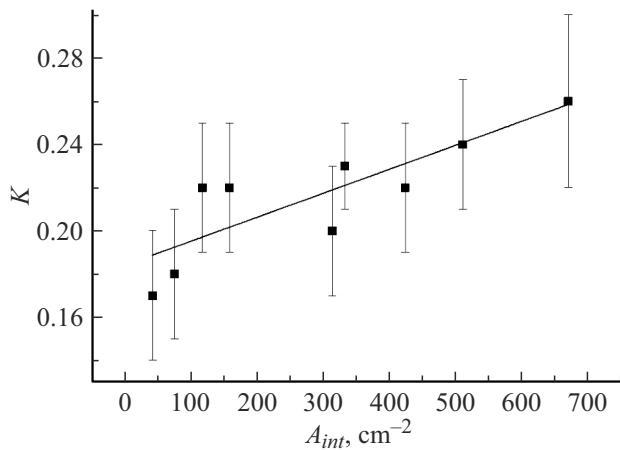


Рис. 7. Зависимость соотношения интегральных интенсивностей компонент K спектра ИК поглощения OH^- -групп в CLN от A_{int} .

$c_{\text{NbNb}} \cong 1.88 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, а $c_{\text{NbLi}} \cong 2.22 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Так как $c_{\text{V}_{\text{Li}}} = 4c_{\text{NbLi}}$, а величина c_{H} почти на порядок меньше, чем c_{NbLi} , выражение (4) можно упростить

$$\frac{dA_1}{dA_2 + dA_3} \cong \frac{w_1(c_1) \cdot c_{\text{NbNb}}}{[w_2(c_2) + 4 \cdot w_3(c_3)] \cdot c_{\text{V}_{\text{Li}}}} \cong 84 \frac{w_1(c_1)}{[w_2(c_2) + 4 \cdot w_3(c_3)]}. \quad (5)$$

Сохранение формы спектрального распределения ИК поглощения в процессе увеличения c_{H} будет выполняться при условии $dA_1 = K_0(dA_2 + dA_3)$, где K_0 — значение K при маленькой (начальной) концентрации водорода. В этом случае суммарная вероятность возникновения дополнительных OH^- -групп в дефектных октаэдрах NbLiO_6 , либо $\text{V}_{\text{Li}}\text{O}_6$ была бы в ~ 5 раз больше, чем в идеальных октаэдрах NbO_6 . Это связано, вероятно, с разными энергиями образования OH^- -групп в соответствующих позициях. Увеличение значения K с ростом c_{H} может свидетельствовать об уменьшении вероятности локализации ионов H^+ в искаженных октаэдрах NbLiO_6 по мере заполнения этих позиций.

Заключение

Установлено, что повторное проведение термохимических обработок кристаллов CLN по методике, предложенной в [6], приводит к прогрессирующему увеличению объемной концентрации ионов H^+ и позволяет получить высокую объемную концентрацию водорода в образце толщиной $\sim 2.7 \text{ mm}$. Однако этот процесс при второй и последующих обработках сопровождается потерей образцом существенной части водорода из химически модифицированных поверхностных слоев. Обратную диффузию водорода вероятно можно уменьшить увеличением парциального давления паров воды при второй и последующих термохимических обработках.

Делается вывод о возможности получения практически равномерного распределения ионов H^+ по объему образца CLN с размерами $\sim 6 \times 6 \times 3 \text{ mm}$ при температуре отжига во влажном воздухе около 1023 К.

Показано, что соотношение между интегральными интенсивностями компонент спектра ИК поглощения OH^- -групп и его форма в кристаллах CLN зависит от объемной концентрации водорода в образце, но не в такой степени, как в кристаллах CLT.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] T.R. Volk, M. Wöhlecke. *Lithium Niobate. Defects, Photorefraction and Ferroelectric Switching* (Springer, Berlin, 2008)
- [2] И.Ф. Канаев, В.К. Малиновский, Н.В. Суровцев. ФТТ, **42** (11), 2079 (2000). [I.F. Kanaev, V.K. Malinovskii, N.V. Surovtsev. *Phys. Solid State*, **42** (11), 2142 (2000). DOI: 10.1134/1.1324054]
- [3] K. Buse, S. Breer, K. Peithmann, S. Kapphan, M. Gao, E. Krätzig. *Phys. Rev. B*, **56**, 1225 (1997). DOI: 10.1103/PhysRevB.56.1225
- [4] H. Vormann, G. Weber, S. Kapphan, E. Krätzig. *Solid St. Commun.*, **40**, 543 (1981). DOI: 10.1016/0038-1098(81)90569-X
- [5] J.M. Cabrera, J. Olivares, M. Carrascosa, J. Rams, R. Müller, E. Diégues. *Adv. Phys.*, **45**, 349 (1996). DOI: 10.1080/00018739600101517
- [6] А.В. Яценко, С.В. Ягупов, В.Ф. Шульгин, А.А. Яценко. ЖТФ, **93** (5), 673 (2023). DOI: 10.21883/JTF.2023.05.55462.19-23 [A.V. Yatsenko, S.V. Yagupov, V.F. Shul'gin, A.A. Yatsenko. *Tech. Phys.*, **68** (5), 629 (2023). DOI: 10.1134/S1063784217070271]
- [7] A.A. Blistanov. *Crystals for Quantum and Nonlinear Optics*, 2nd ed. (MISIS Publisher, M., 2007)
- [8] T. Köhler, E. Mehner, J. Hanzig, G. Gärtner, H. Stöcker, T. Leisegang, D.C. Meyer. *J. Solid St. Chem.*, **244**, 108 (2016). DOI: 10.1016/j.jssc.2016.09.017
- [9] T. Köhler, E. Mehner, J. Hanzig, G. Gärtner, C. Funke, a Y. Joseph, T. Leisegang, H. Stöcker, D.C. Meyer. *J. Mater. Chem. C*, **9**, 2350 (2021). DOI: 10.1039/d0tc05236a
- [10] Y. Kong, J. Xu, W. Zhang, G. Zhang. *Phys. Lett. A.*, **250**, 211 (1998). DOI: 10.1016/S0375-9601(98)00688-4
- [11] M. Engelsberg, R.E. de Souza, L.H. Pacobahyba, G.C. do Nascimento. *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 359 (1995). DOI: 10.1063/1.114628
- [12] S. Klauer, M. Wöhlecke, S. Kapphan. *Phys. Rev. B*, **45**, 2786 (1992). DOI: 10.1103/physrevb.45.2786
- [13] K. Lengyel, A. Péter, L. Kovács, G. Corradi, L. Pálfalvi, J. Hebling, M. Unferdorben, G. Dravec, I. Hajdara, Z. Szaller, K. Polgár. *Appl. Phys. Rev.*, **2**, 040601 (2015). DOI: 10.1063/1.4929917
- [14] H. Chen, L. Shi, W. Yan, G. Chen, J. Shen, Y. Li. *Chin. Phys. B*, **18**, 2372 (2009). DOI: 10.1088/1674-1056/18/6/042
- [15] L. Shi, W. Yan, Y. Kong. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, **40**, 77 (2007). DOI: 10.1051/epjap:2007124

- [16] A.V. Yatsenko, S.V. Yagupov, M.N. Palatnikov, N.V. Sidorov, O.V. Palatnikova, V.F. Shul'gin. *Solid State Ionics*, **408**, 116508 (2024). DOI: 10.1016/j.ssi.2024.116508
- [17] A.V. Yatsenko, A.S. Pritulenko, S.V. Yevdokimov, D.Yu. Sugak, I.I. Syvorotka, Yu.D. Suhak, I.M. Solskii, M.M. Vakiv. *Solid St. Phenom.*, **230**, 233 (2015). DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.230.233
- [18] M. Wöhlecke, L. Kovács. *Critical Rev. Solid State Mater. Sci.*, **26** (1), 1 (2001). DOI: 10.1080/20014091104161
- [19] S.M. Kostritskii, S.V. Rodnov, Yu.N. Korkishko, V.A. Fedorov, O.G. Sevostyanov. *Ferroelectrics*, **440**, 47 (2012). DOI: 10.1080/00150193.2012.741943
- [20] J.M. Zavada, H.C. Casey, R.J. States, S.V. Novak, A. Loni. *J. Appl. Phys.*, **77**, 2697 (1995). DOI: 10.1063/1.358738
- [21] Б.И. Болтакс. *Диффузия в полупроводниках* (Физматгиз, М., 1961), [B.I. Boltaks. *Diffusion in semiconductors* (Academ. Press, NY., 1963)]
- [22] J. Rams, J.M. Cabrera. *J. Opt. Soc. Am. B*, **16** (3), 401 (1999). DOI: 10.1364/JOSAB.16.000401
- [23] S. Kapphan, A. Breitkopf. *Phys. Stat. Sol. (a)*, **133**, 159 (1992). DOI: 10.1002/pssa.2211330117
- [24] B.I. Sturman, M. Carrascosa, F. Agulló-López, J. Limeres. *Phys. Rev. B*, **57** (20), 12792 (1998). DOI: 10.1103/PhysRevB.57.12792
- [25] E.M. de Miguel-Sanz, M. Carrascosa, L. Arizmendi. *Phys. Rev. B*, **65**, 165101 (2002). DOI: 10.1103/PhysRevB.65.165101
- [26] W. Bollmann. *Phys. Stat. Sol. (a)*, **104**, 643 (1987). DOI: 10.1002/pssa.2211040215
- [27] L. Kovács, K. Polgár, R. Capelletti, C. Mora. *Phys. Stat. Sol. (a)*, **120**, 97 (1990). DOI: 10.1002/pssa.2211200107
- [28] L. Dörrer, P. Tüchel, E. Hüger, R. Heller, H. Schmidt. *J. Appl. Phys.*, **129**, 135105 (2021). DOI: 10.1063/5.0047606
- [29] C. Kofahl, L. Dörrer, H. Wulfmeier, H. Fritze, S. Ganschow, H. Schmidt. *Chem. Mater.*, **36**, 1639 (2024). DOI: 10.1021/acs.chemmater.3c02984
- [30] A.V. Yatsenko, S.V. Yevdokimov, A.A. Yatsenko. *Ferroelectrics*, **576**, 157 (2021). DOI: 10.1080/00150193.2021.1888274
- [31] W.X. Hou, T.C. Chong. *Ferroelectric Lett.*, **20**, 119 (1995). DOI: 10.1080/07315179508204292
- [32] H. Nagata, T. Sakamoto, H. Honda, J. Ichikawa, E.M. Haga, K. Shima, N. Haga. *J. Mater. Res.*, **11** (8), 2085 (1996). DOI: 10.1557/JMR.1996.0262
- [33] L. Kovács, M. Wöhlecke, A. Jovanović, K. Polgar, S. Kapphan. *J. Phys. Chem. Sol.*, **52** (6), 797 (1991). DOI: 10.1016/0022-3697(91)90078-E
- [34] A. Yatsenko, S. Yevdokimov, M. Palatnikov, N. Sidorov. *Ceramics*, **6**, 432 (2023). DOI: 10.3390/ceramics6010025
- [35] P. Lerner, C. Legras, J.P. Dumas. *J. Cryst. Growth*, **3** (4), 231 (1968). DOI: 10.1016/0022-0248(68)90139-5
- [36] N. Zotov, F. Frey, H. Boysen, H. Lehnert, A. Horsteiner, B. Strauss, R. Sonntag, H.M. Mayer, F. Guthof, D. Hohlwein. *Acta Cryst. B*, **51**, 961 (1995). DOI: 10.1107/S0108768195004216