

06

Особенности структуры и оптические свойства номинально чистых кристаллов LiNbO_3 , выращенных из шихты, содержащей V_2O_3

© Р.А. Титов, В.М. Воскресенский, Н.В. Сидоров, Н.А. Теплякова, 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

Поступило в Редакцию 29 апреля 2020 г.

В окончательной редакции 29 апреля 2020 г.

Принято к публикации 22 июня 2020 г.

Показано, что применение V_2O_3 в качестве флюса позволяет получать номинально чистые композиционно однородные кристаллы LiNbO_3 , обладающие повышенным упорядочением структурных единиц катионной подрешетки, близким к стехиометрическим кристаллам, повышенным сопротивлением лазерному излучению. Расчетами установлено, что элемент бор может встраиваться в грани кислородных тетраэдров кристаллической структуры LiNbO_3 . Следовые количества бора в структуре кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ в значительной степени подавляют образование точечных дефектов Nb_{Li} . В то же время бор заметно искажает кислородный каркас структуры кристалла LiNbO_3 и тем самым изменяет поляризуемость кислородных октаэдров, которая определяет нелинейно-оптические свойства кристалла.

Ключевые слова: кристалл ниобата лития, оксид бора, ИК-спектроскопия поглощения, комбинационное рассеяние света, компьютерное моделирование.

DOI: 10.21883/JTF.2021.01.50274.151-20

Введение

Кристаллы ниобата лития (LiNbO_3) стехиометрического ($R = \text{Li}/\text{Nb} = 1$) и близкого к стехиометрическому составов обладают низким значением напряженности коэрцитивного поля,¹ что делает их более перспективными материалами (по сравнению с конгруэнтными кристаллами ($R = 0.946$) для преобразования лазерного излучения на периодически поляризованных доменных структурах микронных и субмикронных размеров [1]. Однако стехиометрические кристаллы, традиционно выращиваемые из расплава $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{—Li}_2\text{O}$ с содержанием Li_2O 58.6 mol.% (LiNbO_3 stoich), характеризуются более высокими неоднородностью показателя преломления вдоль оси роста и эффектом фоторефракции (optical damage), чем кристаллы конгруэнтного состава (LiNbO_3 cong) [2], что во многих случаях делает их непригодными для изготовления оптических элементов. Добиться повышения оптической однородности и стойкости стехиометрических кристаллов LiNbO_3 к повреждению лазерным излучением в настоящее время возможно двумя способами. Стехиометрические и близкие к ним кристаллы LiNbO_3 высокой композиционной однородности, обладающие эффектом фоторефракции, близким к таковому в конгруэнтных кристаллах, можно вырастить из шихты конгруэнтного состава методом HTTSSG (High temperature top speed solution growth) с добавлением

~ 6 wt.% флюса K_2O (кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{K}_2\text{O}$) [3] или из шихты конгруэнтного состава с применением флюса V_2O_3 (кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{V}$) [4–8].

Подход к получению номинально чистых кристаллов LiNbO_3 с применением флюса V_2O_3 является сравнительно новым и малоисследованным. В этом направлении опубликовано лишь несколько работ [4–8]. Особенно мало информации о тонких особенностях структуры кристаллов (вторичной структуры). В то же время хорошо известно, что для кислородно-октаэдрических фаз переменного состава, к которым принадлежит и кристалл LiNbO_3 , особенности вторичной структуры, которая, в частности, обуславливает такое явление, как концентрационные пороги, часто оказывают кардинальное влияние на физические свойства [2,9,10]. В настоящее время не вполне ясно, какие именно особенности вторичной структуры кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{V}$ повышают их композиционную однородность и уменьшают эффект фоторефракции. С применением флюса V_2O_3 при определенных концентрациях V_2O_3 в шихте можно выращивать кристаллы высокой композиционной однородности (близкой к таковой для конгруэнтных кристаллов). В то же время по упорядочению структурных единиц катионной подрешетки кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{V}$ близки к кристаллу стехиометрического состава LiNbO_3 stoich, но обладают значительно меньшим эффектом фоторефракции [4–8]. Состав кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{V}$, полученных с применением флюса V_2O_3 , является промежуточным между конгруэнтным и стехиометрическим составом, т.е. $0.946 < R = \text{Li}/\text{Nb} < 1$. При этом, несмотря на высокое содержание V_2O_3 в

¹ Величина коэрцитивного поля в стехиометрическом кристалле LiNbO_3 составляет ~ 3 kV/mm, в конгруэнтном кристалле — ~ 223 kV/mm.

шихте (до $\sim 2.0 \text{ mol}\%$), концентрация бора в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{B} \lesssim 4 \cdot 10^{-5} - 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\% \text{ B}_2\text{O}_3$ [4–8]. То есть она находится на уровне следовых количеств для неконтролируемых примесей. Такие значения концентраций примеси на 3–4 порядка ниже пороговой концентрации легирующих металлических „нефоторефрактивных“ добавок, вызывающих аналогичное увеличение стойкости кристалла LiNbO_3 к повреждению лазерным излучением [2]. Существенно отметить то, что в спектре комбинационного рассеяния света (КРС) кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ было обнаружено значительное уширение линий, соответствующих колебаниям кислородного каркаса кристалла [5–7]. Этот факт свидетельствует о заметном искажении кислородного каркаса (октаэдров O_6) в кристаллах, выращенных с применением флюса B_2O_3 , по сравнению с кислородным каркасом номинально чистых кристаллов LiNbO_3 , полученных другими известными способами. Причина такого искажения в настоящее время также остается невыясненной.

По-видимому, влияние бора на физические свойства кристалла LiNbO_3 заключается в его способности быть активным комплексообразователем, формирующим в расплаве химически активные комплексы. Кроме того, вследствие малого ионного радиуса бор способен встраиваться в тетраэдрические пустоты кристалла LiNbO_3 , тем самым заметно искажая кислородные октаэдры структуры и, следовательно, изменяя их поляризуемость. В то же время металлические примеси (Mg , Zn , Gd , Sc , $\text{In} \dots$), обладающие существенно большим ионным радиусом, чем бор, могут встраиваться только в гораздо более крупные октаэдрические пустоты кристалла LiNbO_3 [2].

В настоящей работе рассмотрены некоторые особенности формирования вторичной структуры кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ и выполнено компьютерное моделирование электростатического взаимодействия точечных зарядов в структуре кристалла, содержащего малые концентрации элемента бора в составе группы $[\text{BO}_3]^{3-}$. Для подтверждения интерпретации результатов моделирования выполнены экспериментальные исследования тонких особенностей структуры кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ ($0.55 - 0.83 \text{ mol}\% \text{ B}_2\text{O}_3$ в шихте) методами спектроскопии КРС и ИК-спектроскопии поглощения, чувствительными к изменению взаимодействий между структурными единицами кристалла. Необходимо отметить, что спектроскопические характеристики атома водорода, неизбежно присутствующего в структуре кристаллов LiNbO_3 , выращенных в воздушной атмосфере, и связанного водородной связью с атомом кислорода октаэдров O_6 , чрезвычайно чувствительны к изменению кристаллического поля. По параметрам линий в спектре ИК-поглощения, соответствующих валентным колебаниям OH -групп, рассчитана концентрация OH -групп и точечных структурных дефектов (Nb_{Li} , V_{Li}). Результаты для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ сравнивались с результатами, полученными для номинально чистого стехиометрического ($\text{LiNbO}_3_{\text{stoich}}$) и конгруэнтного ($\text{LiNbO}_3_{\text{cong}}$) кри-

сталлов. Результаты наших более ранних исследований кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ приведены в работах [4–8].

1. Методика эксперимента

Кристаллы выращивались методом Чохральского в воздушной атмосфере на установке „Кристалл-2“, снабженной системой автоматического контроля диаметра кристалла. Использовалась оригинальная гранулированная шихта ниобата лития с высокой насыпной плотностью, синтезированная в ИХТРЭМС КНЦ РАН [11]. Легирование шихты бором осуществлялось методом прямого твердофазного легирования [10], суть которого заключается в твердофазном синтезе смеси Nb_2O_5 , Li_2CO_3 и H_3BO_3 с последующим получением гранулированной шихты в процессе прокаливания смеси в температурной области предплавления ($1240 - 1250^\circ\text{C}$). Содержание примесей в выращенном кристалле не превышало $0.5 - 1.0 \cdot 10^{-4} \text{ wt}\%$. Содержание бора в выращенных кристаллах также находилось на уровне следовых количеств $\sim 10^{-4} \text{ wt}\%$. Номинально чистые конгруэнтный и стехиометрический кристаллы LiNbO_3 выращивались из расплавов конгруэнтного состава ($R = 0.946$) и расплава с содержанием Li_2O равным $58.6 \text{ mol}\%$ соответственно.

Образцы для исследований имели форму параллелепипедов с ребрами, параллельными кристаллографическим осям X, Y, Z . Ось Z совпадала по направлению с полярной осью кристалла. Грани параллелепипедов тщательно полировались. Регистрация ИК-спектров производилась с помощью спектрометра IFS 66v/s фирмы Bruker. Спектры КРС возбуждались линией 514.5 nm аргонового лазера SpectraPhysics (модель 2018-RM) и регистрировались спектрографом T64000 производства фирмы HoribaJobinYvon с использованием конфокального микроскопа. Спектры регистрировались с разрешением 1.0 cm^{-1} . Обработка спектров производилась с использованием пакета программ HoribaLabSpec 5.0 и Origin 8.1. Точность определения частот, ширин и интенсивностей линий ± 1.0 , $\pm 3.0 \text{ cm}^{-1}$ и 5% соответственно.

Расчет суммарной энергии кулоновского взаимодействия точечных зарядов (U, eV) кислородно-октаэдрической структуры ниобата лития (Li^+ , Nb^{5+} , O^{2-}) с B^{3+} , рассматриваемым в sp^2 -гибридном состоянии в составе плоских треугольников $[\text{BO}_3]^{3-}$ был выполнен с использованием потенциала:

$$U = \frac{kq_1q_2}{r_{12}}, \quad (1)$$

где q_1 и q_2 — заряды в долях электрона, r_{12} — расстояние между центрами взаимодействующих зарядов [Å], k — константа, выражающаяся по формуле ($\text{eV} \cdot \text{Å}$):

$$k = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot 10^{-10}} = 14.41971, \quad (2)$$

где e — заряд электрона, ϵ_0 — диэлектрическая постоянная.

Рассмотренная нами система (кластер), состоящая из двух катионов Li^+ , двух катионов Nb^{5+} , одного катиона V^{3+} и двадцати анионов кислорода O^{2-} не является электронейтральной. Мы рассматриваем только кластер, состоящий из шести кислородных октаэдров O_6 , „вырванных“ из большой электронейтральной системы с целью изучения тенденции изменения энергии взаимодействия элемента V^{3+} с окружающим его фрагментом структуры кристалла LiNbO_3 в зависимости от позиционирования V^{3+} в тетраэдрических пустотах. Изучение взаимодействия бора в большем фрагменте структуры нецелесообразно, поскольку в рамках работы рассматривается электростатическое взаимодействие точечных зарядов, для которого характерно сильное уменьшение вклада энергии с расстоянием. Позиции катионов Li^+ и Nb^{5+} в октаэдрах соответствуют структуре сегнетоэлектрической фазы LiNbO_3 : литий смещен к нижней кислородной плоскости, ниобий — к верхней кислородной плоскости [2]. За основу расчетов были взяты структурные данные конгруэнтного кристалла LiNbO_3 [12]. В работе смоделированы два процесса. В первом случае рассчитывается энергия кулоновского взаимодействия элемента V^{3+} с фрагментом структуры конгруэнтного кристалла LiNbO_3 (6 октаэдров O_6). При этом координаты фрагмента структуры соответствуют координатам базиса ячейки, изменяющимся с ростом температуры, но с неизменными параметрами решетки: a и $c = 5.1489$ и 13.8631 Å соответственно [2]. Во втором случае рассчитывается энергия кулоновского взаимодействия элемента V^{3+} с тем же фрагментом структуры LiNbO_3 , но с различными параметрами решетки a и c . Для этого была произведена нормировка параметров ячейки по температуре 297 К [13]. По причине аналогичных результатов, полученных при моделировании в первом и втором случаях, в дальнейшем будут обсуждаться только данные эксперимента с постоянными параметрами a и c .

2. Результаты и их обсуждение

Разнообразие кристаллохимии оксидных соединений бора определяется возможностью существования атома в гибридизации двух видов: sp^2 - и sp^3 -, которым соответствуют $[\text{BO}_3]^{3-}$ треугольники и $[\text{BO}_4]^{5-}$ тетраэдры соответственно [14]. Кристаллический радиус V^{3+} равен 0.15 Å для В(III) и 0.25 Å — для В(IV) [15]. В основном состоянии атом бора обладает двумя вакантными p -орбиталями, благодаря которым посредством образования донорно-акцепторного взаимодействия координационное число бора может увеличиться с III до IV. Три угла тетраэдра $[\text{BO}_4]^{5-}$ заняты атомами и атомными группами, в то время как в четвертом углу электрическое поле имеет более высокую напряженность, что объясняет ярко выраженную способность соединений бора образовывать прочные молекулярные комплексы [16]. При sp^2 -гибридном состоянии атома бора образуются

плоские треугольные структуры $[\text{BO}_3]^{3-}$ со средними длинами связей $\langle \text{B-O} \rangle$ и $\langle \text{O-O} \rangle$ равными 1.351–1.403 и 2.08–2.52 Å соответственно [14]. Угол связи $\langle \text{O-B-O} \rangle$ лежит в диапазоне 114–126°, среднее значение составляет 120°. В случае, если угол $\langle \text{O-B-O} \rangle$ меньше 120°, формируется так называемая зонтичная форма, в которой атом бора находится над плоскостью кислородной тройки [14]. В случае тетраэдрической координации $[\text{BO}_4]^{5-}$ длины связей $\langle \text{B-O} \rangle$ в тетраэдре варьируются от 1.462 до 1.512 Å. При этом связь $\langle \text{O-O} \rangle$ равна 2.70 Å, а разброс значений углов $\langle \text{O-B-O} \rangle$ — от 104 до 115°, среднее значение угла $\sim 109.5^\circ$ [14]. В работе [17] отмечается, что борсодержащие тетраэдры могут быть как правильной, так и искаженной формы. В искаженных тетраэдрах одна из вершин может находиться на большем расстоянии от центра тетраэдра по сравнению с остальными (борацит — 1.78 Å против 1.39 Å; B_2O_3 — 2.05 Å против 1.55 Å), но чаще всего различие в длинах связей не столь существенно [18].

При „классическом“ механизме легирования кристалла LiNbO_3 происходит встраивание легирующего металла Me^{n+} в литиевый, ниобиевый или вакантный кислородные октаэдры. Причем распределение основных (Nb^{5+} и Li^+) и легирующих катионов по октаэдрам и механизм встраивания определяется особенностями и концентрацией легирующего катиона [2,9,10]. Основная роль легирующего металла проявляется в регулировании порядка чередования катионов вдоль полярной оси кристалла, а также в изменении концентрации глубоких и мелких ловушек электронов. В номинально чистом кристалле LiNbO_3 наиболее глубокими ловушками электронов являются точечные дефекты Nb_{Li} (катионы Nb, находящиеся в позициях катионов Li идеальной стехиометрической структуры), а также следовые количества многозарядных катионов переходных металлов Fe, Cu и др. [2].

Флюс V_2O_5 демонстрирует широкий спектр возможностей для регулирования тонких особенностей структуры и свойств монокристалла LiNbO_3 , оказывая влияние, прежде всего, на структуру и физико-химические особенности расплава, из которого выращивается кристалл. Вследствие малого ионного радиуса элемент бор не способен встраиваться в кислородные октаэдры O_6 кристалла LiNbO_3 . Но, проявляя свойства сильного комплексообразующего агента, элемент V^{3+} оказывает значительное влияние на ход твердофазного синтеза шихты и свойства расплава. Структурируя расплав и жестко связывая избыточный по отношению к литию ниобий, бор снижает концентрацию точечных дефектов Nb_{Li} и связанных с ними комплексных дефектов, обусловленных присутствием водородных связей, в структуре кристалла LiNbO_3 :В. При этом бор выравнивает и приближает к единице K_{Li} и K_{Nb} (коэффициенты распределения лития и ниобия в выращенном кристалле LiNbO_3 :В). Это приводит к упорядочению структурных единиц катионной подрешетки кристалла LiNbO_3 [4–8].

Кроме того, как химически активная комплексообразующая добавка элемент бор снижает содержание в расплаве неконтролируемых многозарядных металлических примесей [7], тем самым дополнительно повышая степень чистоты кристалла и понижая эффект фоторефракции.

Согласно квазитройной диаграмме состояния системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{B}_2\text{O}_3$, фаза LiNbO_3 не имеет области растворимости с бором и его соединениями в твердом состоянии [18]. Анализ квазидвойных диаграмм $\text{LiNbO}_3-\text{LiBO}_2$ и $\text{LiNbO}_3-\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, являющихся политермическими сечениями тройной фазовой диаграммы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{B}_2\text{O}_3$, показывают что термодинамические условия весьма благоприятны для получения из расплава $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ номинально чистого кристалла LiNbO_3 высокой степени структурного совершенства. Это обусловлено тем, что в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{B}_2\text{O}_3$ фаза ниобата лития является единственной кристаллизующейся фазой [18]. В процессе кристаллизации захват расплава происходит в строго ограниченной зоне, поэтому кристаллизоваться, в первую очередь, будут те комплексы, для которых характерна наименьшая солидусная температура. В процессе кристаллизации происходит истощение расплава комплексами, необходимыми для роста композиционно однородного кристалла. Одновременно будет происходить рост концентрации элемента бора в расплаве, и как следствие — снижение температуры кристаллизации и резкое увеличение вязкости расплава [8], что ограничивает долю расплава, пригодного для выращивания композиционно однородного кристалла без ростовых дефектов.

Стехиометрические кристаллы LiNbO_3 высокой композиционной однородности можно вырастить из расплава конгруэнтного состава методом HTTSSG путем добавления флюса K_2O на основе металла — калия (~ 6 wt.%) [19]. Вследствие большого ионного радиуса (1.38 Å) металлический элемент К не входит в структуру кристалла LiNbO_3 . При этом кристаллы $\text{LiNbO}_{3\text{ stoich}}:\text{K}_2\text{O}$ (6 mol.%) оказываются гораздо более композиционно и оптически однородными, чем кристаллы $\text{LiNbO}_{3\text{ stoich}}$, выращенные из шихты с избытком Li_2O — 56.8 mol.% [19]. Иная картина наблюдается в кристаллах, выращенных из шихты конгруэнтного состава, с использованием неметаллического флюса B_2O_3 . Неметаллический элемент бор характеризуется иными механизмами химической связи по сравнению с металлами. Обладая маленьким ионным радиусом (в отличие от K^+) и максимальной валентностью, равной четырем, элемент бор не способен входить в кислородные октаэдры O_6 кристалла LiNbO_3 . По этой причине остается открытым вопрос о пространственном расположении следовых количеств катионов бора в структуре кристалла. Есть стерические основания полагать, что элемент бор в следовых количествах может присутствовать в структуре кристалла LiNbO_3 в тетраэдрических пустотах. Для подтверждения этой гипотезы нами были выполнены расчеты электростатического взаимодействия точечных

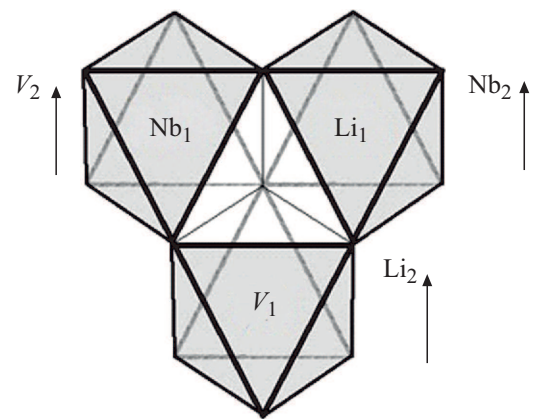


Рис. 1. Ниобиевый (Nb_1), литиевый (Li_1) и вакантный (V_1) кислородные октаэдры структуры кристалла LiNbO_3 , образующие тетраэдрическую пустоту. Второй слой кислородных октаэдров ($\text{Nb}_2, \text{Li}_2, \text{V}_2$) расположен выше.

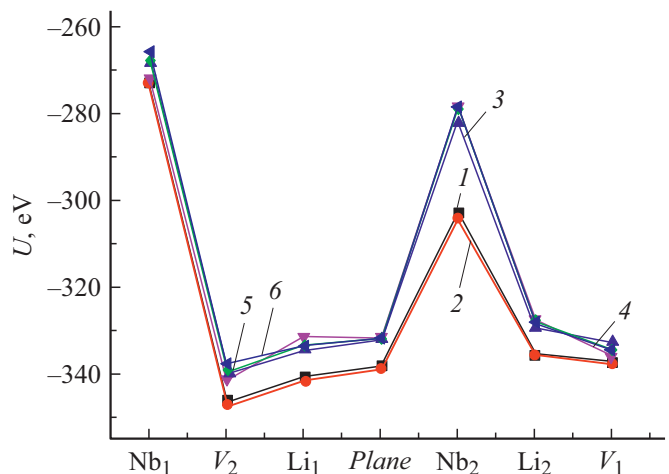


Рис. 2. Суммарная энергия кулоновского взаимодействия точечных зарядов в кластере, состоящем из двух катионов Li^+ , двух катионов Nb^{5+} , одного катиона B^{3+} и двадцати анионов кислорода O^{2-} . Пара $\text{Nb}_1-\text{B}^{3+}$ расположена в грани тетраэдра, граничащего с NbO_6 из первого слоя, пара V_1-B^{3+} расположена в грани тетраэдра, граничащего с вакантным октаэдром первого слоя, и т.д. при постоянных параметрах a и c . $T, K = 297$ (1), 523 (2), 773 (3), 1023 (4), 1273 (5), 1473 (6).

зарядов в структуре кристалла, содержащего малые концентрации элемента бора в составе группы $[\text{BO}_3]^{3-}$.

Фрагмент структуры (6 кислородных октаэдров), взятый для моделирования, представлен на рис. 1. Нами рассматривались 7 возможных расположений катиона бора: в центрах тетраэдрических граней первого и второго октаэдрических слоев, граничащих с соответствующими октаэдрами (литиевым, ниобиевым и вакантным), а также в плоскости кислородной тройки, разделяющей октаэдрические слои. При этом в расчетах не учитывалось замещение лития ниобием. Результаты расчетов представлены на рис. 2. Согласно рис. 2,

максимальное значение энергий для обоих случаев соответствует нахождению катиона бора в составе группы $[\text{BO}_3]^{3-}$, граничащей с ниобиевыми октаэдрами. Для остальных возможных расположений бора сумма энергии кулоновского взаимодействия значительно ниже, что может рассматриваться как теоретически возможное расположение катионов B^{3+} в структуре кристалла. Влияние бора, находящегося в тетраэдрической грани, на точечные заряды вне рассматриваемой системы нами не учитывалось, поскольку с расстоянием это влияние будет существенно уменьшаться. Необходимо отметить, что катион бора, встраиваясь в тетраэдрические пустоты структуры кристалла в процессе роста, привносит в систему избыточный положительный заряд. При этом для достижения минимума энергии системы бору будет выгодно занять позиции, прежде всего, в тетраэдрических пустотах, граничащих с литиевыми и с вакантными октаэдрами, либо кислородной плоскости, разделяющей кислородно-октаэдрические слои (рис. 2). Образование точечных дефектов Nb_{Li} при нахождении бора в тетраэдрической грани будет маловероятным, поскольку в данном случае это приведет к росту суммарной энергии из-за высокой локализации положительных зарядов. Таким образом, согласно расчетам, нахождение бора в структуре кристалла может препятствовать образованию глубокой ловушки электронов — Nb_{Li} , как минимум в пределах рассматриваемой нами системы. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в отличие от „металлического“ флюса K_2O , когда элемент калий не входит в структуру выращенного кристалла, „неметаллический“ флюс B_2O_3 оказывает заметное комплексное влияние на структурные особенности монокристаллов LiNbO_3 . Флюс B_2O_3 определенным образом структурирует расплав, изменяя микроскопические механизмы кристаллизации, и тем самым выравнивает и приближает к единице коэффициенты распределения K_{Li} и K_{Nb} . Кроме того, он уменьшает образование точечных дефектов Nb_{Li} , по меньшей мере, на количество катионов B^{3+} , встроившихся в тетраэдрические пустоты структуры, соответствующего концентрации бора в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ ($\sim 4 \cdot 10^{-4}$ mol.%).

Как показано выше, в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{B}_2\text{O}_3$ отсутствуют области гомогенности бора и его соединения с ниобатом лития, и единственной кристаллизующейся фазой должен быть только $\text{LiNbO}_3_{\text{cong}}$. Однако по причине связывания в расплаве соответствующего состава избытка ниобия бором происходит увеличение доли лития в структуре растущего кристалла, что приближает структуру кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ к структуре стехиометрического кристалла. Это подтверждают данные спектроскопии КРС и ИК-поглощения: ширины линий в спектрах КРС и ИК-поглощения кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ меньше соответствующих линий в спектре кристалла $\text{LiNbO}_3_{\text{cong}}$ и близки к таковым в спектре кристалла $\text{LiNbO}_3_{\text{stoich}}$ (см. таблицу). В то же время увеличение содержания лития дополнительно подтверждается расчетом концентрации Li_2O в выращенных кристаллах по

росту температуры Кюри для $\text{LiNbO}_3_{\text{cong}}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (0.83 mol.% B_2O_3 в шихте) — 1145 и 1189°C соответственно [20].

В кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{B}$, согласно данным спектроскопии КРС, наблюдается повышенное упорядочение структурных единиц катионной подрешетки [4–7]. При легировании конгруэнтного кристалла LiNbO_3 катионами металлов, входящими в кислородные октаэдры, также наблюдается повышенное упорядочение структурных единиц катионной подрешетки в определенном диапазоне концентраций легирующего элемента [2,21]. Однако в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ такое упорядочение не может быть обусловлено вхождением бора в октаэдры O_6 . Бор не входит в кислородные октаэдры, но, входя в малых количествах в тетраэдрические пустоты кристалла, согласно нашим расчетам, изменяет длины $\text{O}-\text{O}$ -связей, тем самым изменяя размеры кислородных октаэдров O_6 и распределение катионов Nb^{5+} и Li^+ по октаэдрам. Вследствие чего в кристалле устанавливается более энергетически выгодное распределение катионов по октаэдрам, при котором порядок расположения катионов вдоль полярной оси повышается. Действительно, анионная подрешетка структуры кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ оказывается более искаженной по сравнению с подрешеткой конгруэнтного кристалла [4–8]. При этом поляризуемость кислородных октаэдров, определяющая нелинейно-оптические свойства кристалла, изменяется. Этот факт уверенно проявляется в спектре КРС кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}$: линии с частотами 576 и 630 cm^{-1} , отвечающие соответственно дважды вырожденным $\text{E}(\text{TO})$ и полносимметричным $\text{A}_1(\text{TO})$ колебаниям атомов кислорода кислородных октаэдров O_6 , испытывают существенное уширение (в ~ 2 раза) по сравнению с аналогичными линиями в спектре кристаллов $\text{LiNbO}_3_{\text{stoich}}$ и $\text{LiNbO}_3_{\text{cong}}$ (см. таблицу). Этот факт может свидетельствовать о том, что следовое содержание бора, находящегося в тетраэдрических пустотах кристалла, оказывает сильное влияние на кислородный каркас кристалла LiNbO_3 , аналогично тому, которое происходит при существенно более высоких концентрациях металлических элементов Zn^{2+} , Mg^{2+} [2,8,9,21]. Плавное увеличение ширины линий, отвечающих колебаниям атомов кислорода кислородных октаэдров в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ и более резкое их увеличение в спектре кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}$, возможно объяснить следующим: тетраэдрические пустоты структуры кристалла LiNbO_3 выступают в качестве своеобразного „буфера“, т. е. выступают в качестве пустот, компенсирующих деформационные изменения кислородного каркаса структуры [22]. Они компенсируют собой различные влияния на анионную подрешетку, в том числе и искажение кислородных октаэдров из-за наличия в них катионов металлов (Zn , Mg и др.). В случае с кристаллами $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ часть тетраэдров получается уже заполненной катионами бора, что отрицательно сказывается на „буферной“ способности тетраэдрических пустот компенсировать возможные деформации кислородных

Значения частот (ν , cm^{-1}), ширин (S , cm^{-1}) и интенсивностей (I , rel.u.) некоторых линий в спектре КРС, в ИК-спектре поглощения, концентрация ОН-групп ($C[\text{OH}^-]/\text{cm}^{-3}$), стехиометрия ($R = [\text{Li}]/[\text{Nb}]$) и концентрация структурных дефектов (Nb_{Li} и V_{Li} , mol.%) в кристаллах LiNbO_3 stoich, LiNbO_3 cong, $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$ (0.55, 0.69 и 0.83 mol.% B_2O_3 в шихте)

LiNbO_3 stoich			LiNbO_3 cong			$\text{LiNbO}_3 : \text{B}$ (0.55 mol.% B_2O_3 в шихте)			$\text{LiNbO}_3 : \text{B}$ (0.69 mol.% B_2O_3 в шихте)			$\text{LiNbO}_3 : \text{B}$ (0.83 mol.% B_2O_3 в шихте)		
Параметры ИК-спектров поглощения														
N	I	S	ν	I	S	ν	I	S	ν	I	S	ν	I	S
3465	0.14	4.28	3470	0.12	16.4	3466	0.14	12.5	3466	0.10	16.2	3467	0.14	12.5
3480	0.11	5.37	3483	0.49	24.8	3480	0.08	17.7	3481	0.13	20.1	3480	0.12	19.9
3488	0.07	8.18	3486	0.33	27.1	3485	0.33	27.7	3485	0.10	22.6	3485	0.29	27.2
$C[\text{OH}^-]/\text{cm}^{-3}$														
1.6 · 10 ¹⁷			3.3 · 10 ¹⁷			6.4 · 10 ¹⁷			3.4 · 10 ¹⁷			6.3 · 10 ¹⁷		
Параметры спектров КРС														
ν	S	N	S	ν	S	ν	S	ν	S	ν	S			
156	7	156	12	156	7	155	9	155	9	155	9			
240	9	240	11	241	9	241	11	240	10	240	10			
268	10	268	14	270	13	271	12	270	13	270	13			
434	10	434	14	432	9	432	10	432	11	432	11			
576	16	576	15	75	32	576	33	576	33	576	33			
626	20	626	25	626	41	628	42	626	46	626	46			
876	20	876	30	875	25	877	25	875	26	875	26			
$R = [\text{Li}]/[\text{Nb}]$														
1			0.942			0.967			0.977			0.970		
Концентрация структурных дефектов (теоретическая)														
Nb_{Li}	V_{Li}	Nb_{Li}	V_{Li}	Nb_{Li}	V_{Li}	Nb_{Li}	V_{Li}	Nb_{Li}	V_{Li}	Nb_{Li}	V_{Li}			
0	0	0.976	3.904	0.553	2.212	0.385	1.540	0.503	2.010	0.503	2.010			

октаэдров, что и объясняет резкое увеличение в спектре КРС ширин линий с частотами 576 и 630 cm^{-1} .

Из таблицы видно, что ширина линии с частотой 880 cm^{-1} в спектрах КРС кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$, соответствующая валентным мостиковым колебаниям атомов кислорода $A_1(\text{LO})$ типа симметрии вдоль полярной оси в мостике $\text{Me}-\text{O}-\text{Me}$ ($\text{Me}-\text{Li}^+$, Nb^{5+} , примесный катион), занимает промежуточное значение между ширинами этой линии в спектре кристаллов LiNbO_3 stoich и LiNbO_3 cong — 25(26), 20 и 30 cm^{-1} соответственно. Уменьшение ширины линии с частотой 880 cm^{-1} в спектре кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$ может быть связано с повышением упорядочения катионной подрешетки данных кристаллов. Выравнивание коэффициентов распределения K_{Li} и K_{Nb} в процессе роста кристалла объясняет приближение отношения Li/Nb к 1 в кристаллах $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$, а наличие бора в кислородных

тетраэдрах ограничивает образование структурного дефекта — Nb_{Li} . Таким образом, упорядочение катионной подрешетки кристалла проявляется в спектре КРС не только в диапазоне 200–300 cm^{-1} , соответствующем колебаниям катионов металлов в кислородных октаэдрах вдоль полярной оси, но также косвенно прослеживается по параметрам линии 880 cm^{-1} . Согласно полученным данным, можно заключить, что бор, встраиваясь в кислородные тетраэдры структуры кристалла LiNbO_3 даже в следовых количествах, заметно искажает анионный каркас, что приводит к заметной асимметрии кислородных октаэдров (по сравнению с таковой в кристаллах LiNbO_3 cong) и изменению их поляризуемости. Деформация и поляризуемость кислородных октаэдров O_6 , в свою очередь, определяют электрооптические свойства кристалла LiNbO_3 [2,23] При этом катионная подрешетка кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$, напротив, оказывается более

упорядоченной по сравнению с катионной подрешеткой кристалла LiNbO_3 cong, что также подтверждается данными КРС (см. таблицу).

Флюс B_2O_3 оказывает заметное влияние также на локализацию атомов водорода в структуре кристалла LiNbO_3 . Присутствие ОН-групп в кристалле LiNbO_3 повышает проводимость, эффект фоторефракции и понижает величину коэрцитивного поля. Из таблицы видно, что в ИК-спектре поглощения кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$ интенсивности и ширины линий, соответствующие валентным колебаниям ОН-групп меньше, чем в спектре конгруэнтного кристалла. Концентрация ОН-групп, рассчитанная из ИК-спектров поглощения по методу Клавира [24], минимальна для кристалла LiNbO_3 stoich и максимальна для кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$ (0.55 и 0.83 mol.% B_2O_3 в шихте), при этом для кристаллов LiNbO_3 cong и $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$ (0.69 mol.% B_2O_3 в шихте) концентрация ОН-групп различается незначительно (см. таблицу). По формулам, предложенным в [25], мы рассчитали отношение Li/Nb и концентрацию собственных дефектов в исследуемых кристаллах ниобата лития (см. таблицу). Согласно модели компенсации Li-вакансий, в кристаллической решетке конгруэнтного кристалла LiNbO_3 существует 1 mol.% дефектов Nb_{Li} и 4 mol.% дефектов V_{Li} [26,27]. В идеальном стехиометрическом кристалле дефекты Nb_{Li} отсутствуют. Согласно полученным данным, для кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$ отношение Li/Nb и концентрация точечных структурных дефектов Nb_{Li} и V_{Li} принимают промежуточные значения между значениями этих концентраций для кристаллов LiNbO_3 stoich и LiNbO_3 cong (см. таблицу). Интересно отметить, что из серии исследованных кристаллов, выращенных с использованием флюса B_2O_3 , концентрация ОН-групп минимальная для кристалла $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$ (0.69 mol.% B_2O_3 в шихте). Полученное значение концентрации хорошо согласуется со значением концентрации структурных дефектов, минимальной для того же кристалла ($C[\text{OH}^-] = 3.4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $C[\text{Nb}_{\text{Li}}]$ и $[V_{\text{Li}}] = 0.385$ и $1.540 \text{ mol.}\%$ соответственно). Поскольку наличие глубокой ловушки электронов (Nb_{Li}) и ОН-групп в кристалле отвечают за эффект фоторефракции, кристалл $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$ (0.69 mol.% B_2O_3 в шихте) обладает наибольшим сопротивлением повреждению лазерным излучением (см. таблицу). Эти данные хорошо согласуются с результатами исследования фотоиндуцированного рассеяния света (ФИРС) и лазерной коноскопии, полученными для данных кристаллов [6]. Сравнительный коноскопический анализ исследованных кристаллов при использовании лазерного излучения мощностью 1 и 90 mW, а также исследование ФИРС позволили заключить, что оптическая однородность кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$ сравнима с таковой для кристалла LiNbO_3 cong, но при этом значительно выше оптической однородности кристалла LiNbO_3 stoich [6]. Необходимо отметить также, что эффект фоторефракции в кристалле LiNbO_3 stoich существенно больше, чем в конгруэнтном кристалле и в кристаллах $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$ (0.55–0.83 mol.% B_2O_3 в шихте). Для кристалла LiNbO_3 stoich характерен

также более значительный угол θ раскрытия спекл-структуры индикатрисы ФИРС (56°) в отличие от кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$ (0.55–0.83 mol.% B_2O_3 в шихте), для которых угол θ не превышает 22° [6].

Заключение

Рассмотрено влияние неметаллического элемента бора на структурные и некоторые оптические свойства монокристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$. Применение B_2O_3 в качестве флюса позволяет получать номинально чистые композиционно однородные кристаллы LiNbO_3 , обладающие повышенным упорядочением структурных единиц катионной подрешетки, близкой к таковой для стехиометрических кристаллов, повышенным сопротивлением лазерному излучению, а также пониженной концентрацией глубоких ловушек электронов (дефектов Nb_{Li}), в значительной степени определяющих величину эффекта фоторефракции в номинально чистых кристаллах LiNbO_3 . Расчетами установлено, что элемент бор может встраиваться в грани кислородных тетраэдров кристаллической структуры LiNbO_3 , граничащие с литиевым или с вакантным кислородными октаэдрами, либо встраиваться в кислородную плоскость, разделяющую кислородно-октаэдрические слои. Следовые количества бора в структуре кристалла $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$, по-видимому, подчиняясь определенному механизму встраивания в кислородные тетраэдры, подобно пороговым механизмам для легирующих металлов, приносят в систему дополнительный положительный заряд, тем самым предотвращая образование точечных дефектов Nb_{Li} . С другой стороны, встраиваясь в кислородные тетраэдры, бор заметно искажает анионный каркас структуры кристалла и изменяет поляризуемость кислородных октаэдров, которая определяет нелинейно-оптические свойства кристалла. Причем при искажении октаэдров O_6 одновременно происходит упорядочение структурных единиц катионной подрешетки вдоль полярной оси. Таким образом, в работе осуществлен новый подход к получению номинально чистых монокристаллов LiNbO_3 по составу и, отчасти, структуре приближающихся к стехиометрическим, когда составляющая флюса в следовых количествах оказывает многоэтапное и комплексное влияние на структурные и оптические свойства монокристаллов.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, научная тема № 0226-2019-0038 (регистрационный № АААА-А18-118022190125-2) и Российским фондом фундаментальных исследований (РФФИ), грант № 19-33-90025-Аспиранты.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] V.A. Shur, A.R. Akhmatkhanov, I.S. Baturin. Appl. Phys. Rew., **2** (4), 040604 (2015). <https://doi.org/10.1063/1.4928591>
- [2] Н.В. Сидоров, Т.Р. Волк, Б.Н. Маврин, В.Т. Калинин. *Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны* (Наука, М., 2003) 255 с.
- [3] K. Lengyel, A. Peter, L. Kovacs, G. Corradi, L. Palfavi, J. Hebling, M. Unferdorben, G. Dravec, I. Hajdara, Zs. Szaller, K. Polgar. Appl. Phys. Rew., **2** (4), 040601 (2015). <https://doi.org/10.1063/1.4929917>
- [4] Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников, А.А. Яничев, Р.А. Титов, Н.А. Теплякова. Опт. и спектр., **121** (1), 40 (2016). DOI: 10.7868/S0030403416070199 [N.V. Sidorov, M.N. Palatnikov, A.A. Yanichev, R.A. Titov, N.A. Teplyakova. Opt. Spectr., **121** (1), 1024 (2016). DOI: 10.1134/S0030400X16070195]
- [5] Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников, А.А. Яничев, Р.А. Титов, Н.А. Теплякова. ЖПС., **83** (5), 707 (2016). [N.V. Sidorov, M.N. Palatnikov, A.A. Yanichev, R.A. Titov, N.A. Teplyakova. J. Appl. Spectr., **83** (5), 750 (2016). DOI: 10.1007/s10812-016-0358-2]
- [6] Н.В. Сидоров, Н.А. Теплякова, Р.А. Титов, М.Н. Палатников. Сиб. физ. журн., **13** (2), 70 (2018). DOI 10.25205/2541-9447-2018-13-2-70-79
- [7] Н.В. Сидоров, Н.А. Теплякова, Р.А. Титов, М.Н. Палатников. ЖТФ., **88** (12), 1820 (2018). DOI: 10.21883/JTF.2018.12.46783.39-18 [N.V. Sidorov, N.A. Teplyakova, R.A. Titov, M.N. Palatnikov. Tech. Phys., **63** (12), 1758 (2018). DOI: 10.1134/S1063784218120198]
- [8] М.Н. Палатников, Н.В. Сидоров, Р.А. Титов, Н.А. Теплякова, О.В. Макарова. Персп. матер., **6**, 5 (2018). DOI: 10.30791/1028-978X-2018-6-5-15
- [9] Т.С. Черная, Т.Р. Волк, И.А. Верин, В.И. Симонов. Кристаллогр., **53** (4), 612 (2008).
- [10] М.Н. Палатников, Н.В. Сидоров, О.В. Макарова, И.В. Бирюкова. *Фундаментальные аспекты технологии сильно легированных кристаллов ниобата лития* (Изд-во КНЦ РАН, Апатиты, 2017) 241 с.
- [11] М.Н. Палатников, Н.В. Сидоров, И.В. Бирюкова, О.Б. Щербина, В.Т. Калинин. Персп. Матер., **2**, 93 (2011).
- [12] S.C. Abrahams, H.J. Levinstein, J.M. Reddy. J. Phys. Chem. Sol., **27**, (6-7), 1019 (1966). [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(66\)90074-6](https://doi.org/10.1016/0022-3697(66)90074-6)
- [13] H. Lehnert, H. Boysen, F. Frey, A.W. Hewat. Zeitschrift für Kristallographie, **212** (10), 712 (1997). DOI: 10.1524/zkri.1997.212.10.712
- [14] Т.Б. Беккер. докт. дисс. г.-м. наук (Новосибирск, Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, 2015) 279 с.
- [15] R.D. Shannon. Acta Cryst. **A32**, 751 (1976). DOI: 10.1107/S0567739476001551
- [16] Н.В. Белов. *Очерки по структурной минералогии* (Недра, М., 1976) 344 с.
- [17] Р.С. Бубнова, С.К. Филатов. *Высокотемпературная кристаллохимия боратов и ортосиликатов* (Наука, СПб., 2008) 760 с.
- [18] C. Huang, S. Wang, N. Ye. J. All. Comp., **502** (1), 211 (2010). DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.04.146
- [19] Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников, Л.А. Бобрева. Журн. структ. химии., **60** (9), 1434 (2019). DOI: 10.26902/JSC_id46180 [N.V. Sidorov, M.N. Palatnikov, L.A. Bobreva. J. Struct. Chem., **60** (9), 1375 (2019). DOI: 10.1134/S0022476619090026]
- [20] Н.В. Сидоров, Н.А. Теплякова, Р.А. Титов, М.Н. Палатников. В сб.: *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*, под ред. В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. (Тверь, Твер. гос. ун-т, 2019) с. 223. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.223
- [21] N.V. Sidorov, Y.A. Serebryakov. Vib. Spectrosc., **6** (2), 215 (1994). [https://doi.org/10.1016/0924-2031\(94\)85008-9](https://doi.org/10.1016/0924-2031(94)85008-9)
- [22] D. Xue, K. Kitamura, J. Wang. Opt. Mater., **23** (1-2), 399 (2003). [https://doi.org/10.1016/S0925-3467\(02\)00326-9](https://doi.org/10.1016/S0925-3467(02)00326-9)
- [23] Ю.С. Кузьминов. *Электрооптический и нелинейно-оптический кристалл ниобата лития* (Наука, М., 1987) 264 с.
- [24] S. Klauer, M. Wöhlecke, S. Kapphan. Phys. Rev. B, **45**, 2786 (1992). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.2786>
- [25] М.И. Саллум, О.С. Грунский, А.А. Маньшина, А.С. Тверьянович, Ю.С. Тверьянович. Изв. РАН. Сер. хим., **73** (11), 2162 (2009). [M.Y. Salloum, O.S. Grunsky, A.A. Man'shina, A.S. Tver'yanovich, Y.S. Tver'yanovich. Russ. Chem. Bull., **58**, 2228 (2009). DOI: 1066_5285/09/5811_2228]
- [26] N. Iyi, K. Kitamura, F. Izumi, J.K. Yamamoto, T. Hayashi, H. Asano, S. Kimura. J. Sol. Stat. Chem., **101** (2), 340 (1992). DOI: 10.1016/0022-4596(92)90189-3
- [27] J. Blümel, E. Born, Th. Metzger. J. Phys. Chem. Sol., **55** (7), 589 (1994). [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(94\)90057-4](https://doi.org/10.1016/0022-3697(94)90057-4)