10

Влияние особенностей локализации атомов водорода в кристаллах ниобата лития на форму кислородно-октаэдрических кластеров структуры

© Н.В. Сидоров, Л.А. Бобрева, М.Н. Палатников

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева, Мурманская обл., Апатиты, Россия

e-mail: l.bobreva@ksc.ru

Поступила в редакцию 14.04.2025 г.
В окончательной редакции 30.05.2025 г.
Принята к публикации 02.06.2025 г.

По спектрам ИК поглощения в области валентных колебаний OH^--групп установлено, что кислородно-октаэдрические кластеры MeO_6 (Me — Li, Nb, вакантный октаэдр V, примесный ион) в структуре кристалла $LiNbO_3$:Er(3.1 wt%) и номинально чистого высокосовершенного кристалла $LiNbO_3$ стехиометрического состава ($R = [Li]/[Nb] = 1$) имеют форму, близкую к форме правильного октаэдра и при этом практически отсутствуют глубокие ловушки электронов — точечные дефекты Nb_{Li}, ответственные за стойкость кристалла к оптическому повреждению. В ИК спектре этих кристаллов наблюдается только одна линия, соответствующая валентным колебаниям атомов водорода, связанных водородной связью с атомами кислорода, совершающими колебания вдоль полярной оси кристалла в мостике Me-O-Me (Me — Li, Nb, вакансия, примесный металл). Это колебание вызывает изменение дипольного момента элементарной ячейки кристалла и активно в спектре ИК поглощения. При этом частота колебания определяется составом кристалла. Валентные колебания остальных атомов водорода гидроксильных групп OH высокосимметричных кислородно-октаэдрических кластеров MeO_6 кристаллов $LiNbO_3$ не вызывают изменения дипольного момента элементарной ячейки и не активны в ИК спектре поглощения. В структуре нестехиометрических кристаллов $LiNbO_3$ существует несколько неэквивалентных позиций OH^--групп и в их ИК спектре поглощения наблюдается более двух линий в диапазоне частот $3450-3550\,cm^{-1}$.

Ключевые слова: монокристалл ниобата лития, стехиометрия, легирование эрбием, точечные дефекты, OH^--группы, материалы для активно-нелинейных лазерных сред, ИК спектры поглощения.

DOI: 10.61011/OS.2025.07.61108.7813-25

Введение

В настоящее время актуальным является разработка технологий высокосовершенных нелинейно-оптических монокристаллов ниобата лития ($LiNbO_3$) разного состава, как номинально чистых, так и легированных металлами, пригодных для создания функциональных элементов для различных устройств электронной техники [1–4]. Для разработки функциональных элементов для активно-нелинейных лазерных сред, для преобразования и модуляции лазерного излучения актуально получение высокосовершенных нефоторефрактивных легированных монокристаллов $LiNbO_3$ и номинально чистых монокристаллов стехиометрического состава, в которых величина $R = [Li]/[Nb] = 1$ и отсутствуют точечные дефекты катионной подрешетки Nb_{Li} (ион ниобия расположен в позиции иона лития идеальной стехиометрической структуры) и дефекты в виде рядом расположенных одноименных катионов. Актуальной задачей, необходимой для сопровождения технологий получения таких материалов является развитие методов исследования и контроля структурного совершенства монокристаллов. Обычно в качестве методов контроля высокосовершенных монокристаллов $LiNbO_3$ разного состава используются лазерная коноскопия в сильно расходящихся пучках лазерного излучения и спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) в области частот фундаментальных колебаний кристаллической решетки и в области двухчастичных состояний акустических колебаний с суммарным волновым вектором, равным нулю [5–7].

Существенной особенностью кристаллов $LiNbO_3$, выращенных в воздушной атмосфере, является присутствие в структуре комплексных дефектов, обусловленных наличием гидроксильных групп OH [8–10]. Гетеродесмический кристалл $LiNbO_3$ состоит из кислородно-октаэдрических кластеров MeO_6 (Me — Li, Nb, вакансия V, примесный металл) и характеризуется следующими видами взаимодействий между его структурными единицами: ковалентная связь, электростатическая связь, водородная связь [8,10]. Поскольку величина квазиупругой постоянной водородной связи и особенности локализации в структуре атомов водорода гораздо более чувствительны к изменению кристаллического поля, чем аналогичные параметры существенно более сильных ковалентной и электростатической связей, то перспективным методом контроля технологий монокристаллов и определения их структурного совершенства может

быть колебательная спектроскопия (спектроскопия КРС и спектроскопия ИК поглощения) в области частот валентных колебаний атомов водорода, связанных водородной связью с атомами кислорода кислородно-октаэдрических кластеров MeO_6. При этом спектроскопия ИК поглощения имеет значительные преимущества перед спектроскопией КРС ввиду ее гораздо более высокой чувствительности к наличию групп OH в структуре кристалла.

Спектры ИК поглощения кристаллов $LiNbO_3$ разного состава и разных технологий получения в области валентных колебаний атомов водорода гидроксильных групп OH в литературе исследованы очень подробно, обзоры приведены в работах [8–11]. В ИК спектре поглощения и в спектре КРС кристаллов $LiNbO_3$ разного состава линии, соответствующие валентным колебаниям атомов водорода OH^--групп, проявляются в диапазоне частот $3450-3550\,cm^{-1}$. С изменением состава кристалла $LiNbO_3$ наблюдаются существенные изменения в спектрах: изменяется количество линий, их частота, ширина и интенсивность. Изменение частоты линий свидетельствует об изменении квазиупругих постоянных водородных связей в группах OH. Уменьшение ширины линий свидетельствует о повышении структурного совершенства кристалла. Однако вопрос о причинах изменения в спектрах ИК поглощения количества линий, соответствующих валентным колебаниям атомов водорода в гидроксильных группах OH, при изменении состава и структурного совершенства монокристаллов $LiNbO_3$ разного состава и разных технологий получения к настоящему времени не был выяснен. Настоящая работа посвящена именно этому вопросу.

В настоящей статье обсуждаются результаты исследований ИК спектров поглощения в области валентных колебаний атомов водорода гидроксильных групп OH номинально чистых монокристаллов $LiNbO_3$, состав которых близок к стехиометрическому ($R \approx 1$) и монокристаллов $LiNbO_3$, легированных магнием ($LiNbO_3$:Mg) и эрбием ($LiNbO_3$:Er) в широком диапазоне концентраций, включающем концентрационные пороги. В качестве образца сравнения использован монокристалл конгруэнтного состава $LiNbO_{3cong}$. Монокристаллы $LiNbO_3$ стехиометрического состава и монокристаллы $LiNbO_3$:Mg с высокой концентрацией магния (≈ 5.0 mol.%) используются для создания нелинейно-оптических материалов для преобразования и модуляции лазерного излучения [12–14]. Монокристаллы $LiNbO_3$:Er перспективны в качестве активно нелинейной лазерной среды. Ион Er^{3+} в матрице кристалла $LiNbO_3$ является очень эффективным излучателем в видимой и в инфракрасной (ИК) областях спектра. У иона Er^{3+} есть несколько линий для генерации лазерного излучения, из которых наибольший интерес представляют переход ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (длина волны $1.55\,\mu m$) и переход ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ (длина волны $2.9\,\mu m$) [15–20]. В нелинейно-оптическом кристалле $LiNbO_3$:Er возможно осуществление процессов самопреобразования частоты лазерного излучения, когда под воздействием накачки происходит генерация лазерного излучения на определенной частоте, а за счет нелинейных свойств кристаллической матрицы $LiNbO_3$ одновременно происходит нелинейное преобразование частоты этого же излучения из ИК диапазона в видимый диапазон.

Экспериментальная часть

Монокристаллы $LiNbO_{3cong}$, $LiNbO_3$:Mg и $LiNbO_3$:Er выращивались методом Чохральского из расплава в воздушной атмосфере из платинового тигля в условиях сравнительно малого ($2-4$ grad/cm) осевого температурного градиента в направлении полярной оси Z при постоянных скоростях вращения (16 turn/min) и перемещения (0.8 mm/h). Монокристаллы $LiNbO_{3стех}$(4.5 wt% K_2O) и $LiNbO_{3стех}$(4.5 и 6.0 wt% K_2O) были получены методом Чохральского по технологии HTTSSG (High temperature top speed solution growth) из расплава конгруэнтного состава ($R = 0.946$ в шихте) с добавлением 4.5 и 6.0 wt% флюса K_2O. При выращивании кристалла фронт кристаллизации был плоским. Использовалась высокочистая, однородная по химическому составу монофазная гранулированная шихта ниобата лития конгруэнтного состава ($R = [Li]/[Nb] = 48.6$ mol.% Li_2O) с высокой насыпной плотностью, разработанная в ИХТРЭМС КНЦ РАН (ТУ 0.027.039) [21]. Легирующие элементы в виде оксидов MgO и Er_2O_3 вводились в шихту непосредственно перед наплавлением тигля. Расплав для гомогенизации состава перед началом выращивания кристалла выдерживался в течение 6 h в условиях перегрева на 150 °C выше точки плавления кристалла. Выращенный монокристалл отжигали при температуре 1200 °C в течение 5 h. Все выращенные кристаллы были монодоменизированы посредством высокотемпературного электродиффузионного отжига при приложении постоянного электрического напряжения в процессе охлаждения образцов со скоростью 20 grad/h в температурном интервале $1240-890$ °C. Подробно получение монокристаллов изложено в работах [4,22,23]. Концентрацию элементов Mg^{2+} и Er^{3+} и концентрацию следовых (неконтролируемых) количеств примесных металлов в кристаллах определяли методом эмиссионной спектрометрии с использованием спектрометра ICPS-900 фирмы Shimadzu. Концентрация следовых количеств примесных металлов в исследованных кристаллах составляла: Zr, Si, Ca, Fe, Sb, Al, Te $< 1 \cdot 10^{-3}$; Ti, Co, Bi, Mo, Mn, Mg, Pb, Sn, Ni, Cr, V, Cu $< 4 \cdot 10^{-4}$ wt%.

Для идентификации атомов водорода, локализованных в структуре кристаллов $LiNbO_3$ в виде гидроксильных групп OH, использовалась ИК спектроскопия поглощения в области валентных колебаний OH^--групп. Спектры ИК поглощения были зарегистрированы с помощью фурье-спектрометра IFS 66 v/s фирмы Bruker. Измерения выполнялись при комнатной температуре вдоль оси Z в вакууме неполяризованным ИК излучением

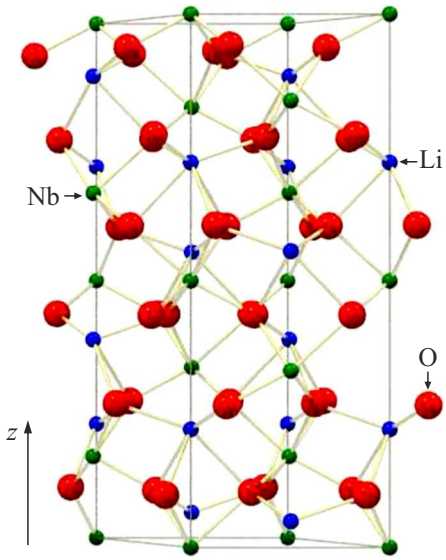

Рис. 1. Трехмерная модель структуры кристалла $LiNbO_3$ [11].

на монодоменизированных монокристаллах $LiNbO_{3cong}$, $LiNbO_3$:Mg и $LiNbO_3$:Er, вырезанных в форме параллелепипедов ($8 \times 6 \times 10$ mm), ребра которых совпадали по направлению с кристаллографическими осями ($X \times Y \times Z$, Z — полярная ось кристалла). Грани кристалла были тщательно полированы.

Результаты и их обсуждение

Ниобат лития является нестехиометрической фазой переменного состава с широкой областью гомогенности на фазовой диаграмме (44.5–50.5 mol.% Li_2O при 1460 K), сильно сужающейся с понижением температуры [4,24]. Структура кристалла $LiNbO_3$ любого состава состоит из кислородно-октаэдрических кластеров MeO_6 (Me — Li^+, Nb^{5+}, вакантный октаэдр V, примесный ион), соединенных гранями и ребрами [25,26] (рис. 1). При этом только две трети кластеров MeO_6 заполнены основными (Li^+ и Nb^{5+}) и примесными элементами, а треть кластеров MeO_6 остаются вакантными. Нестехиометрические кристаллы $LiNbO_3$ ($R = [Li]/[Nb] \neq 1$), в том числе кристаллы $LiNbO_3$:Mg и $LiNbO_3$:Er, характеризуются сложным спектром точечных и объемных (комплексных) структурных дефектов, создающих в реальном кристалле сложный и трудно моделируемый структурный беспорядок [4,7,8,22,27,28]. Основными дефектами структуры кристалла $LiNbO_3$ любого состава являются точечные дефекты в виде основных ионов (Li^+, Nb^{5+}), расположенных в кластерах MeO_6 не в своих позициях, ионы примесных металлов, а также микровключения примесных фаз других ниобатов лития и различные комплексные дефекты, в том числе комплексные дефекты, обусловленные наличием водородных связей. В кристаллах $LiNbO_3$:Mg и $LiNbO_3$:Er существуют явно выраженные концентрационные пороги: при ≈ 5.5 mol.% MgO и при 2.5 wt% Er, при прохождении которых скачком изменяются длины связей между структурными единицами кристалла, особенности вхождения примесных и основных металлов (Li, Nb) и состояние дефектности кристалла [22,23,27]. При этом пространственная группа симметрии, характеризующая элементарную ячейку кристалла, и число формульных единиц в элементарной ячейке не изменяются.

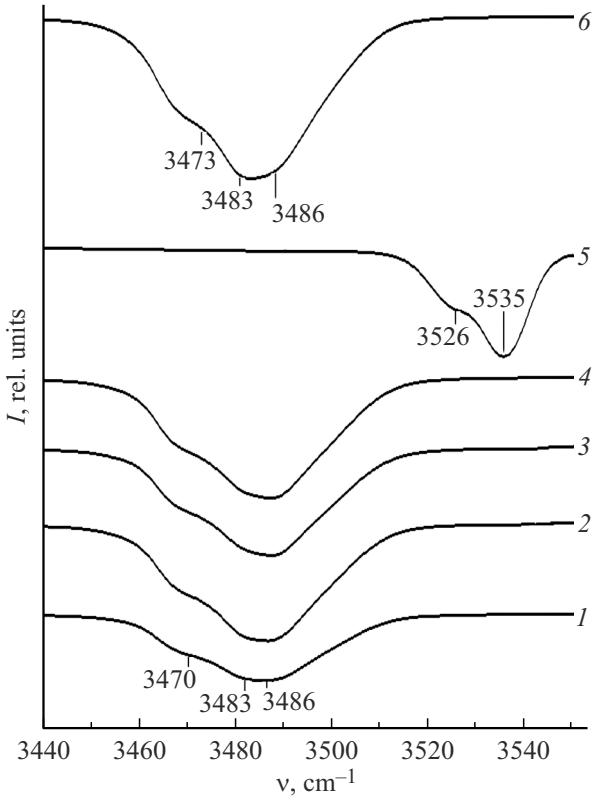

Рис. 2. Спектры ИК поглощения в области валентных колебаний атомов водорода OH^--групп монокристаллов: *1* — $LiNbO_{3cong}$, *2* — $LiNbO_3$:Mg(1.53 mol.% MgO), *3* — $LiNbO_3$:Mg(2.13), *4* — $LiNbO_3$:Mg(3.02), *5* — $LiNbO_3$:Mg(5.29), *6* — $LiNbO_3$:Mg(5.91). $T = 293$ K.

На рис. 2–4 представлены зависимости ИК спектров поглощения в области валентных колебаний атомов водорода OH^--групп от состава исследованных кристаллов $LiNbO_3$. В спектре номинально чистого конгруэнтного кристалла $LiNbO_{3cong}$ ($R = 0.946$) наблюдаются три линии с частотами 3470, 3483 и 3486 cm^{-1}, соответствующие валентным колебаниям атомов водорода в разных кластерах MeO_6 (рис. 2, кривая *1*). Спектры кристаллов с концентрацией магния и эрбия вдали от концентрационного порога по количеству линий соответствуют спектрам номинально чистого конгруэнтного кристалла $LiNbO_{3cong}$ (рис. 2, кривые *2–4*, рис. 3, кривые *2, 3*). При этом в спектре кристаллов $LiNbO_3$:Mg количество линий, экспериментально наблюдаемых при концентрациях магния до концентрационного порога при 5.5 mol.% MgO, равно количеству линий, наблю-

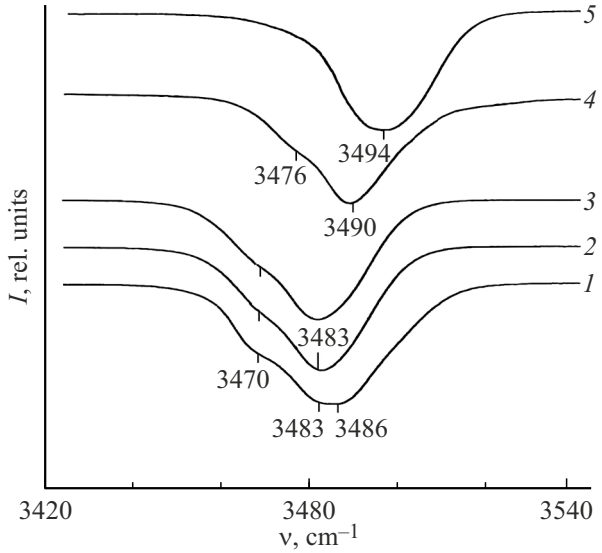

Рис. 3. Спектры ИК поглощения в области валентных колебаний атомов водорода OH^--групп монокристаллов: *1* — $LiNbO_{3cong}$, *2* — $LiNbO_3$:Er(0.16 wt%), *3* — $LiNbO_3$:Er(2.0), *4* — $LiNbO_3$:Er(2.5), *5* — $LiNbO_3$:Er(3.1). $T = 293$ K.

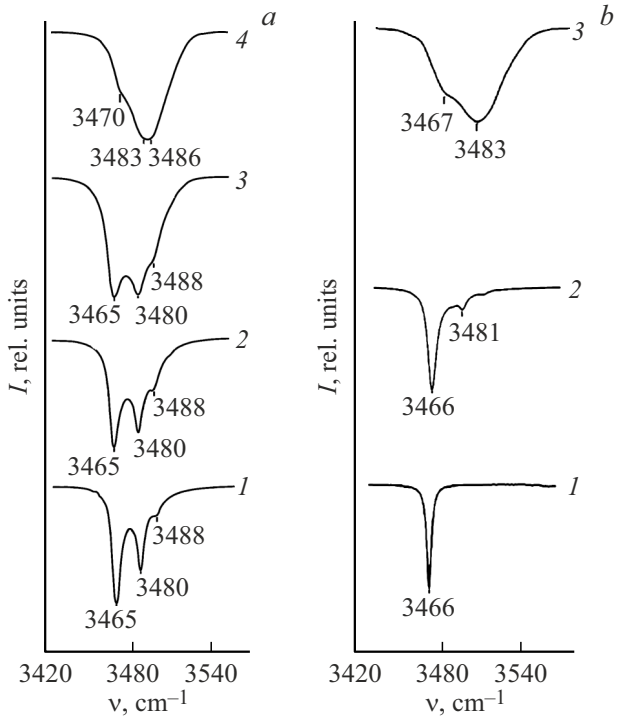

Рис. 4. Спектры ИК поглощения в области валентных колебаний атомов водорода OH^--групп монокристаллов. (*a*): *1* — $LiNbO_{3stex}$, *2* — $LiNbO_{3stex}$(6.0 mol.% K_2O), *3* — $LiNbO_{3stex}$(4.5 mol.% K_2O), *4* — $LiNbO_{3cong}$(48.6 mol.% Li_2O); (*b*): данные работы [11] $LiNbO_{3stex}$, *1* — $LiNbO_{3stex}$(12.1 mol.% K_2O), *2* — $LiNbO_{3stex}$(9.35), $LiNbO_{3cong}$(48.7 mol.% Li_2O). $T = 293$ K.

даемых после концентрационного порога (рис. 2). Указанные особенности спектров до пороговых кристаллов $LiNbO_3$:Mg свидетельствуют об одинаковом количестве неэквивалентных позиций, занимаемых в кристалле атомами водорода, соединенными с атомами кислорода водородной связью.

Из рис. 2–4 видно, что при приближении состава легированных кристаллов $LiNbO_3$:Mg и $LiNbO_3$:Er к концентрационному порогу и состава номинально чистых кристаллов $LiNbO_3$ к стехиометрическому составу ($R = [Li]/[Nb] = 1$) наблюдается существенная трансформация спектров: изменяется количество линий в спектре, их частота и интенсивность. При этом изменение частоты линий свидетельствует об изменении квазиупругих постоянных водородных связей в группах OH вследствие перестройки дефектной структуры с изменением состава кристаллов и образования новых комплексных дефектов, обусловленных водородными связями: V_{Li}-OH, Me_{Nb}-OH, Me_{Li}-OH-Me_{Nb} и др.

В конгруэнтном кристалле $LiNbO_3$ существуют 1 wt% точечных дефектов Nb_{Li} (ниобий расположен в литиевом октаэдре) и 4 wt% точечных дефектов V_{Li} (вакантный литиевый октаэдр) [8,27]. Дефекты Nb_{Li} являются глубокими ловушками электронов и сильно влияют на фоторефрактивные свойства кристалла $LiNbO_3$. Точечный дефект Nb_{Li} имеет эффективный заряд +4 по отношению к решетке. Точечный дефект V_{Li} имеет отрицательный заряд −1, за счет которого атомы водорода притягиваются к нему, формируя сложный комплексный дефект V_{Li}-OH [9–11]. Линии поглощения с частотами 3483 и 3486 cm^{-1} в спектре ИК поглощения конгруэнтного кристалла $LiNbO_3$ относятся к этому комплексному дефекту. Частоты этих линий поглощения заметно зависят от стехиометрии (величины $R = [Li]/[Nb]$) и концентрации легирующей примеси в кристалле [8,29,30]. При приближении концентрации магния к концентрационному порогу при ≈ 5.5 mol.% MgO происходит вытеснение ионами магния ионов ниобия, расположенных в литиевых октаэдрах. При концентрационном пороге ≈ 5.5 mol.% MgO в структуре кристалла $LiNbO_3$:Mg происходит скачкообразное практически полное исчезновение точечных дефектов Nb_{Li} и V_{Li} и соответственно комплексных дефектов V_{Li}-OH [29,30]. В ИК спектре поглощения такое скачкообразное изменение механизма вхождения ионов магния в структуру кристалла при концентрационном пороге ≈ 5.5 mol.% MgO проявляется в скачкообразном смещении частот валентных колебаний атомов водорода в высокочастотную область более чем на 60 cm^{-1} (рис. 2, кривая *5*). Ионы магния в кристалле $LiNbO_3$:Mg при концентрационном пороге будут занимать основные позиции ионов Li, Nb, формируя точечные дефекты Mg_{Li} и Mg_{Nb}. Эти точечные дефекты являются самокомпенсирующейся парой Mg_{Li}-Mg_{Nb}, к которой притягивается атом водорода, образуя новые комплексные дефекты Mg_{Nb}-OH и Mg_{Li}-OH-Mg_{Nb}. Данным дефектам в ИК спектре поглощения кристалла $LiNbO_3$:Mg соответствуют полосы поглощения 3526 и 3535 cm^{-1} (рис. 2, кривая *5*).

Совсем иная ситуация с изменением состава наблюдается для кристаллов $LiNbO_3$:Er и для близких к стехиометрическому составу номинально чистых кристаллов $LiNbO_3$, выращенных по технологии HTTSSG с использованием флюса K_2O. Из рис. 3, 4 видно, что при приближении состава кристаллов $LiNbO_3$:Er к концентрационному порогу при ≈ 2.5 wt% Er, а для кристаллов $LiNbO_3$:K_2O при приближении к стехиометрическому составу ($R \to 1$) уменьшается количество линий в ИК спектре поглощения в области валентных колебаний атомов водорода OH^--групп. То есть с изменением состава кристаллов интенсивность некоторых линий стремится к нулю. В спектре стехиометрического кристалла $LiNbO_{3стех}$ ($R = 1$) и в спектре кристалла $LiNbO_3$:Er с концентрацией эрбия выше концентрационного порога при ≈ 2.5 wt% Er наблюдается только одна линия с частотой 3466 и 3494 cm^{-1} соответственно. Причем ширина этой линии ($\approx 20\,cm^{-1}$) в спектре кристалла $LiNbO_3$:Er(3.1 wt%) существенно больше, чем в спектре стехиометрического кристалла ($\approx 3.0\,cm^{-1}$), что свидетельствует о большем разупорядочении водородных связей в структуре кристалла $LiNbO_3$:Er (3.1 wt%), чем в высокосовершенном стехиометрическом кристалле, полученном в работе [11].

Образование водородных связей в кристалле $LiNbO_3$ любого состава приводит к заметному изменению волновых функций внешних электронных орбиталей ионов кислорода и его электронной поляризуемости [10], влияет на взаимодействие ионов кислорода с ионами лития, ниобия и примесными ионами, что неизбежно вызывает заметное искажение кислородно-октаэдрических кластеров MeO_6 (Me — Li^+, Nb^{5+}, вакантный октаэдр V, примесный ион). Количество линий, соответствующих валентным колебаниям атомов водорода в гидроксильных группах OH, в спектре кристалла $LiNbO_3$ в самом общем случае должно быть равно количеству водородных связей в каждом кислородно-октаэдрическом кластере MeO_6 структуры кристалла. Но многие квазиупругие постоянные водородных связей совпадают. Соответственно совпадают частоты, соответствующие валентным колебаниям атомов водорода в гидроксильных группах OH. Поэтому в реальном колебательном спектре кристалла, состав которого близок к стехиометрическому, и в стехиометрическом кристалле наблюдается существенно меньше линий, чем в нестехиометрических кристаллах ($R \neq 1$) (рис. 4).

Таким образом, чем более совершенен (симметричен) кислородно-октаэдрический кластер MeO_6 кристалла $LiNbO_3$, чем ближе его форма к форме правильного октаэдра, тем меньше будут отличаться друг от друга длины O-O- и O-H-связей в кластерах MeO_6, тем меньше будут отличаться друг от друга и частоты валентных колебаний атомов водорода OH^--групп. В предельном случае для высокосовершенного идеального стехиометрического кристалла $LiNbO_3$, в котором кислородные октаэдры O_6 структуры эквивалентны, все OH^--группы и длины водородных связей O-H, за исключением OH^--группы, участвующей в валентном мостиковом колебании атомов кислорода Me-O-Me вдоль полярной оси кристалла, будут эквивалентны, и в ИК спектре поглощения будет наблюдаться только одна линия (рис. 4, *b*). Только это валентное колебание атомов водорода, связанного водородной связью с атомом кислорода, совершающим колебания вдоль полярной оси кристалла в мостике Me-O-Me (Me — Li, Nb, вакансия, примесный металл [27]), вызывает изменение дипольного момента элементарной ячейки кристалла, и поэтому оно активно в спектре ИК поглощения. Валентные колебания остальных атомов водорода гидроксильных групп OH высокосимметричных кислородных октаэдров LiO_6, NbO_6 и VO_6 стехиометрического кристалла $LiNbO_3$ высокой степени структурного совершенства не вызывают изменения дипольного момента элементарной ячейки кристалла и не активны в ИК спектре поглощения. В структуре реальных нестехиометрических кристаллов $LiNbO_3$ существует несколько неэквивалентных позиций OH^--групп, и в их ИК спектре поглощения наблюдается более двух линий в диапазоне частот 3450–3550 cm^{-1} (рис. 2–4).

Этот экспериментальный факт может иметь важное значение для контроля технологий получения высокосовершенных кристаллов $LiNbO_3$. Уместно отметить следующее: одна линия с частотой 3466 cm^{-1} была обнаружена ранее только в спектре ИК поглощения строго стехиометрического кристалла $LiNbO_3$ высокой степени структурного совершенства, полученном по технологии HTTSSG [11], в котором $R = [Li]/[Nb] = 1$ и отсутствуют точечные дефекты Nb_{Li}, являющиеся глубокими ловушками электронов, ответственными за эффект фоторефракции (optical damage). Соответственно в столь высокосовершенном стехиометрическом кристалле $LiNbO_3$ отсутствуют также комплексные дефекты (Nb_{Li})-OH, связанные с точечными дефектами Nb_{Li} [11]. В то же время в полученных нами также по технологии HTTSSG номинально чистых кристаллах $LiNbO_3$ с составом, близким к стехиометрическому, в спектре ИК поглощения в области частот валентных колебаний атомов водорода OH^--групп наблюдается несколько линий (рис. 4, *a*). То есть стехиометрический состав кристалла $LiNbO_3$ здесь не достигнут. Присутствие в ИК спектре поглощения кристалла $LiNbO_3$:Er^{3+}(3.1 wt%) только одной широкой линии, соответствующей валентным колебаниям атомов водорода в OH^--группах различных кислородно-октаэдрических кластеров MeO_6 структуры кристалла (рис. 3), указывает на то, что кластеры MeO_6 в структуре кристалла $LiNbO_3$:Er^{3+}(3.1 wt%), так же как и кластеры MeO_6(Me — Li, Nb, вакансия V) высокосовершенного кристалла стехиометрического состава [11], имеют форму, близкую к форме правильного октаэдра, т. е. практически не искажены. Таким образом, техологию получения высокосовершенных стехиометрических кристаллов $LiNbO_3$ можно контролировать по количеству линий, соответствующих валентным колебаниям

атомов водорода OH^--групп. Чем более совершенен кристалл $LiNbO_3$, чем ближе форма кислородных октаэдров O_6 к форме правильного октаэдра, тем меньше линий, соответствующих валентным колебаниям атомов водорода OH^--групп, будет присутствовать в ИК спектре поглощения.

Этот вывод, сделанный на основании данных ИК спектроскопии поглощения, подтверждается литературными данными рентгеноструктурного анализа, полученными для кристаллов $LiNbO_3:Er^{3+}$ с разной концентрацией эрбия. В работе [22] методом полнопрофильного рентгеноструктурного анализа (метод Ритвельда) были определены длины связей и коэффициенты заселенностей (G) следующих позиций: Nb_{Li}, Nb_V, Er_{Li}, Er_V в кислородно-октаэдрических кластерах MeO_6 кристаллов $LiNbO_3:Er^{3+}$ с разной концентрацией эрбия. Было показано, что с увеличением концентрации Er^{3+} для кристаллов $LiNbO_3$:Er уменьшается дисперсия углов и уже при концентрации Er $\geq$ 2.8 wt% в структуре кристалла полностью отсутствуют дефекты Nb_{Li}. Этот факт свидетельствует о том, что форма кислородно-октаэдрических кластеров MeO_6 с увеличением концентрации эрбия в кристалле $LiNbO_3$ становится более совершенной и приближается к форме правильного октаэдра.

Таким образом, можно утверждать, что в кристалле $LiNbO_3:Er^{3+}$(3.1 wt%) в спектре ИК поглощения которого в области валентных колебаний атомов водорода OH^--групп наблюдается только одна линия (рис. 3), величина $R = [Li]/[Nb] \approx 1$ и форма кислородно-октаэдрических кластеров MeO_6 близка к форме правильного октаэдра, т.е. близка к таковой для кристалла стехиометрического состава. Однако в структуре кристалла $LiNbO_3:Er^{3+}$(3.1 wt%) относительно номинально чистого высокосовершенного кристалла строго стехиометрического состава $LiNbO_{3стех}$ наблюдается хаотическое разупорядочение атомов водорода, соединенных с атомами кислорода водородной связью. Об этом свидетельствует гораздо большее уширение линии с частотой 3494 cm^{-1} в ИК спектре поглощения кристалла $LiNbO_3:Er^{3+}$(3.1 wt%) (рис. 3) по сравнению с линией 3466 cm^{-1} спектра ИК поглощения стехиометрического кристалла (рис. 4, *b*). Величина $R = [Li]/[Nb]$ в кристалле $LiNbO_3:Er^{3+}$(3.1 wt%) должна быть близка к единице.

Таким образом, если в кристалле $LiNbO_3$:Er величина $R = [Li]/[Nb] \approx 1$ (около стехиометрический состав), то в структуре кристалла должны практически отсутствовать точечные дефекты Nb_{Li}, являющиеся глубокими электронными ловушками, ответственными за эффект фоторефракции, а ионы Er^{3+} будут занимать не одну, а две позиции в катионной подрешетке. Причем, согласно данным работ [22,23], одна из позиций является основной (Er_{Li}) и заселена существенно больше другой позиции (Er_V). Кроме того, согласно данным рентгеноструктурного анализа, в кристаллах $LiNbO_3:Er^{3+}$ происходит еще и уменьшение концентрации точечных дефектов Er_V [22,23], что также приводит к более совершенной форме кислородно-октаэдрических кластеров MeO_6. Из полученных результатов становится также понятным, почему, согласно данным работы [23], кристалл $LiNbO_3:Er^{3+}$(3.1 wt%) отличается малым эффектом фоторефракции — в нем мала концентрация дефектов Nb_{Li}, ответственных за эффект фоторефракции.

Заключение

По спектрам ИК поглощения в области валентных колебаний OH^--групп установлено, что кислородно-октаэдрические кластеры MeO_6 (Me — Li^+, Nb^{5+}, вакантный октаэдр V, примесный ион) в структуре кристалла $LiNbO_3:Er^{3+}$(3.1 wt%), так же как и кислородно-октаэдрические кластеры MeO_6 высокосовершенного композиционно однородного кристалла стехиометрического состава ($R = [Li]/[Nb] = 1$), имеют форму, близкую к форме правильного октаэдра. Этот вывод подтверждается литературными данными рентгеноструктурного анализа [22,23]. Подтверждено также, что в структуре кристалла $LiNbO_3:Er^{3+}$(3.1 wt%) мала концентрация точечных дефектов Nb_{Li}, ответственных за эффект фоторефракции. Таким образом, атомы водорода, соединенные с атомами кислорода водородной связью, более упорядочены в структуре кристалла $LiNbO_3:Er^{3+}$(3.1 wt%), в котором концентрация эрбия выше пороговой концентрации $\approx$ 2.5 wt% Er, чем в кристаллах с допороговыми концентрациями Er^{3+}, что является необычным. Этот факт может быть использован для разработки высокосовершенных функциональных элементов оптических устройств с нелинейно-оптическим преобразованием лазерного и широкополосного излучения. Необходимо также отметить следующее. Учитывая быстроту регистрации спектров, ИК спектроскопия в области валентных колебаний атомов водорода гидроксильных групп OH может служить в качестве экспресс метода определения структурного совершенства кислородно-октаэдрических кластеров MeO_6 в кристаллах $LiNbO_3$, как номинально чистых, так и легированных, полученных по разным технологиям. В спектрах ИК поглощения кристаллов $LiNbO_3$, характеризующихся высокосовершенными кислородно-октаэдрическими кластерами MeO_6, форма которых близка к форме правильного октаэдра, в области валентных колебаний атомов водорода OH^--групп должна наблюдаться только одна линия. При этом частота и ширина линии определяются составом кристалла.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ, тема MEZ-2025-0055.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] L. Arizmendi. Phys. Stat. Sol. A, **201** (2), 253 (2004). DOI: 10.1002/pssa.200303911

[2] O. Sáchez-Dena, S.D. Villalobos-Mendoza, R. Farías, C.D. Fierro-Ruiz. Crystals, **10** (11), 990 (2020). DOI: 10.3390/cryst10110990

[3] P. Gunter, J.P. Huighard. *Photorefractive Materials and Their Applications 2* (N.Y. Springer Series in Optical Sciences. LLC. 2007). 640 p. DOI: 10.1007/0-387-34081-5

[4] Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников, Н.А. Теплякова, И.В. Бирюкова, Р.А. Титов, О.В. Макарова, С.М. Маслобоева. *Монокристаллы ниобата и танталата лития разного состава и генезиса* (РАН, М., 2022), 288 с.

[5] Н.В. Сидоров, О.Ю. Пикуль, Н.А. Теплякова, М.Н. Палатников. *Лазерная коноскопия и фотоиндуцированное рассеяние света в исследованиях свойств нелинейно-оптического кристалла ниобата лития* (РАН, М., 2019), 350 с.

[6] A.A. Anikiev, N.V. Sidorov, M.N. Palatnikov, M.F. Umarov, E.N. Anikieva. Opt. Mat., **111**, 110729 (2021). DOI: 10.1016/j.optmat.2020.110729

[7] Н.В. Сидоров, Н.А. Теплякова, М.Н. Палатников. УФН, **195** (3), 260 (2025). DOI: 10.3367/UFNr.2024.11.039806 [N.V. Sidorov, N.A. Teplyakova, M.N. Palatnikov. Phys. Usp., **68** (3), (2025). DOI: 10.3367/UFNe.2024.11.039806].

[8] T. Volk, M. Wohlecke. *Lithium Niobate. Defects, Photorefraction and Ferroelectric* (Switching, Springer, Berlin, 2008), 250 p.

[9] L. Kovacs, Zs. Szaller, K. Lengyel, G. Corradi. Opt. Mat., **37**, 55 (2014). DOI: 10.1016/j.optmat.2014.04.043

[10] J. M. Cabrera, J. Olivares, M. Carrascosa, J. Rams, R. Müller, E. Diéguez. Advances in Phys., **45** (5), 349 (1996). DOI: 10.1080/00018739600101517

[11] K. Lengyel, A. Peter, L. Kovacs, G. Corradi, L. Palfavi, J. Hebling, M. Unferdorben, G. Dravecz, I. Hajdara, Zs. Szaller, K.Polgár. Appl. Phys. Rev., **2**, 040601 (2015). DOI: 10.1063/1.4929917

[12] V. Kemlin, D. Jegouso, J. Debray, E. Boursier, P. Segonds, B. Boulanger, H. Ishizuki, T. Taira, G. Mennerat, J. Melkonian, A. Godard. Opt. Exp., **21** (23), 28886 (2013). DOI: 10.1364/OE.21.028886

[13] R.T. Murray, T.H. Runcorn, S. Guha, J.R. Taylor. Opt. Exp., **25** (6), 6421 (2017). DOI: 10.1364/OE.25.006421

[14] V.Ya. Shur, A.R. Akhmatkhanov, I.S. Baturin. Appl. Phys. Rev., **2**, 040604-1 (2015). DOI: 10.1063/1.4928591

[15] Y. Ruan, X. Wang, T. Tsuboi. J. Alloys and Compd., **275**, 246 (1998). DOI: 10.1016/S0925-8388(98)00313-2

[16] J.-C.G. Büzli, S.V. Eliseeva. SPR S FLUOR, **7**, 1 (2010). DOI: 10.1007/4243_2010_3

[17] V.V. Galutskiy, K.V. Puzanovskiy, S.A. Shmargilov, E.V. Stroganova. J. Phys. Conf. Ser., **2103**, 012183 (2021). DOI: 10.1088/1742-6596/2103/1/012183

[18] Е.В. Строганова, Н.Н. Налбантов, В.В. Галуцкий, Н.А. Яковенко. Опт. и спектр., **121** (6), 922 (2016). [E.V. Stroganova, N.N. Nalbantov, V.V. Galutskiy, N.A. Yakovenko. Opt. Spectrosc., **121** (6), 922 (2016). DOI: 10.1134/S0030400X16120262].

[19] N.N. Nalbantov, E.V. Stroganova, V.V. Galutskiy. J. Phys. Conf. Ser., **737**, 012017 (2016). DOI: 10.1088/1742-6596/737/1/012017

[20] L.X. Lovisa, T.B.O. Nunes, E.C. Tavares, R.C.L. Machado, L.F. Dos Santos, M.R.D. Bomio, F.V. Motta. Appl. Phys. A, **130**, 226 (2024). DOI: 10.1007/s00339-024-07399-6

[21] М.Н. Палатников, Н.В. Сидоров, И.В. Бирюкова, О.Б. Щербина, В.Т. Калинников. Пер. мат., **2**, 93 (2011).

[22] М.Н. Палатников, Н.В. Сидоров, О.В. Палатникова, И.В. Бирюкова. *Дефектная структура кристаллов ниобата лития одинарного и двойного легирования* (РАН, М., 2024), 331 с.

[23] М.Н. Палатников, И.В. Бирюкова, О.Б. Щербина, Н.В. Сидоров, О.В. Макарова, Н.А. Теплякова. Кристаллография, **61** (6), 999 (2016). DOI: 10.7868/S0023476116040160

[24] L.O. Svaasand, M. Erikrund, G. Nakken, A.P. Grand. J. Cryst. Growth., **22** (3), 230 (1974). DOI: 10.1016/0022-0248(74)90099-2

[25] S.C. Abrahams, J.M. Reddy, J.L. Bernstein. J. Phys. Chem. Sol., **27** (6/7), 997 (1966). DOI: 10.1016/0022-3697(66)90072-2

[26] Y. Shozaki, T. Mitsui. J. Phys. Chem. Solids., **24** (8), 1057 (1963). DOI: 10.1016/0022-3697(63)90012

[27] Н.В. Сидоров, Т.Р. Волк, Б.Н. Маврин, В.Т. Калинников. *Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны* (Наука, М., 2003), 250 с.

[28] H.J. Donnerberg, S.M. Tomlinson, C.R.A. Catlow, O.F. Schirmer. J. Phys. Chem. Solids., **52** (1), 201 (1991). DOI: 10.1103/physrevb.40.11909

[29] L. Kovács, L. Rebouta, J.C. Soarest, M.F. da Silva, M. Hage-Ali, J.P. Stoquert, P. Siffert, J.A. Sanz-Garcia, G. Corradi, Z. Szaller, K. Polgar. J. Phys.: Condens. Matter., **5** (7), 781 (1993). DOI: 10.1088/0953-8984/5/7/006

[30] A. Kling. Materials, **16**, 797 (2023). DOI: 10.3390/ma16020797