

## 06 Фотоэлектрические поля и особенности вторичной структуры номинально чистых кристаллов ниобата лития, выращенных из шихты, легированной бором

© Н.В. Сидоров, Н.А. Теплякова, Р.А. Титов, 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, Россия  
e-mail: tepl\_na@chemy.kolasc.net.ru

Поступило в Редакцию 31 января 2019 г.

В окончательной редакции 25 марта 2019 г.

Принято к публикации 24 октября 2019 г.

Показано, что применение для выращивания номинально чистых кристаллов ниобата лития расплава, структурированного неметаллическим элементом бором, позволяет регулировать особенности вторичной структуры, оптическую однородность, величины фотоэлектрических полей и ширину запрещенной зоны. По характеристикам фотоиндуцированного рассеяния света определены напряженности фотовольтаического и диффузионного полей в номинально чистых кристаллах  $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$ . Показано, что величина диффузионного поля, определяющая концентрацию мелких электронных ловушек, для кристаллов  $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$  имеет промежуточное значение между кристаллами конгруэнтного и стехиометрического составов и зависит от концентрации бора в шихте. При этом ширина запрещенной зоны в кристаллах  $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$  соответствует значению для стехиометрического кристалла, но оптическая однородность кристаллов  $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$  близка к оптической однородности конгруэнтного кристалла, концентрация OH-групп в кристаллах  $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$  меньше, а их расположение в структуре более упорядочено, чем в конгруэнтном кристалле.

**Ключевые слова:** ниобат лития, расплав, фотоэлектрические поля, ИК-спектроскопия, оптическая спектроскопия.

DOI: 10.21883/JTF.2020.04.49091.30-19

### Введение

Ранее нами методами спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), фотоиндуцированного рассеяния света (ФИРС) и лазерной коноскопии были исследованы кристаллы  $\text{LiNbO}_3$ , выращенные из шихты, легированной бором [1–7]. Неметаллический элемент бор не входит в структуру кристалла  $\text{LiNbO}_3$ . Несмотря на высокое содержание бора в шихте (до 2.0 mol.%), его концентрация в кристалле находится на уровне следовых количеств ( $\sim 10^{-4}$ – $10^{-5}$  wt.%), т.е. на порядки ниже концентрации легирующих металлических добавок (Mg, Zn, Gd, Sc, ...), обычно используемых для повышения оптической стойкости кристалла ниобата лития. Было показано, что путем направленного структурирования конгруэнтного расплава ( $\text{Li/Nb} = 0.946$ ) бором можно получать номинально чистые кристаллы  $\text{LiNbO}_3$ , обладающие такими же свойствами, как и легированные большими концентрациями „нефоторефрактивных“ примесей (Mg, Zn, Gd, Sc, ...) конгруэнтные кристаллы, но по упорядочению структурных единиц катионной подрешетки и количеству дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  приближающиеся к кристаллу стехиометрического состава ( $\text{Li/Nb} = 1$ ). Стехиометрические кристаллы отличаются более чем в 5 раз низким коэрцитивным полем по сравнению с конгруэнтными кристаллами и обладают определенными преимуществами для создания преобразователей опти-

ческого излучения на периодически поляризованных доменах субмикронных размеров [8]. В то же время монокристаллы  $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$  обладают существенно меньшим эффектом фоторефракции, чем стехиометрические кристаллы [5–7,9].

Для объяснения влияния бора на структуру расплава были рассмотрены химические взаимодействия в системе  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Nb}_2\text{O}_5$  [5,7]. Было показано, что оксидные соединения бора, как сильные комплексообразователи и растворители, образуя устойчивые в расплаве ковалентные связи с ниобийсодержащими полианионами, связывают избыток катионов ниобия и увеличивают тем самым отношение  $\text{Li/Nb}$  в расплаве. Кроме того, соединения бора, очевидно, снижают содержание неконтролируемых металлических примесей в расплаве. В результате выращенный кристалл приближается к стехиометрическому кристаллу по степени упорядочения структурных единиц катионной подрешетки, содержанию дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  и литиевых вакансий  $V_{\text{Li}}$ . При этом увеличивается степень „возмущения“ кислородных октаэдров  $\text{O}_6$  и снижается фоторефрактивный отклик выращенных кристаллов  $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$  по сравнению со стехиометрическим кристаллом [2,5,7].

В настоящей работе приведены результаты исследований спектров оптического поглощения и инфракрасных (ИК) спектров поглощения в области валентных колебаний OH-групп кристаллов  $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$  (0.55–0.83 mol.%

$B_2O_3$  в шихте). Для сравнения исследованы номинально чистые стехиометрический ( $LiNbO_{3stoich}$ ) и конгруэнтный ( $LiNbO_{3cong}$ ) кристаллы ниобата лития. Положения атомов водорода в структуре кристалла  $LiNbO_3$  чрезвычайно чувствительны к изменению кристаллического поля, а особенности края фундаментального поглощения — к структурной однородности кристалла [4–7,10,11]. Исследование положения края фундаментального поглощения, а также метод ИК-спектроскопии в области валентных колебаний ОН-групп позволяют оценить отношение  $Li/Nb$ , концентрацию в кристалле точечных дефектов  $Nb_{Li}$  и  $V_{Li}$  и характер образуемых ими комплексных дефектов с ОН-группами. По характеристикам индикатрисы спекл-структуры ФИРС, используя подход, предложенный в работе [12], оценены фотоэлектрические поля (фотовольтаическое  $E_{pv}$  и диффузионное  $E_D$ ) в исследуемых кристаллах.

### 1. Методика эксперимента

Кристаллы выращивались методом Чохральского в воздушной атмосфере на установке „Кристалл-2“, снабженной системой автоматического контроля диаметра кристалла. Номинально чистые конгруэнтный и стехиометрический кристаллы  $LiNbO_3$  выращивались из расплавов конгруэнтного состава и расплава с содержанием  $Li_2O$ , равным 58.6 mol.% соответственно. Использовалась оригинальная гранулированная шихта ниобата лития с высокой насыпной плотностью, синтезированная в ИХТРЭМС КНЦ РАН [13]. Содержание следовых количеств примесей в кристалле не превышало  $0.5–1.0 \cdot 10^{-4}$  wt.%. Легирование кристаллов  $LiNbO_3 : B$  осуществлялось методом прямого твердофазного легирования [14], суть которого заключается в твердофазном синтезе смеси пентаоксида ниобия, карбоната лития и борной кислоты с последующим получением гранулированной шихты в процессе прокаливании смеси в температурной области предплавления (1240–1250°C). Содержание бора в выращенных кристаллах находилось на уровне следовых количеств  $\sim 10^{-4}–10^{-5}$  wt.%.

Образцы для исследований имели форму параллелепипедов с ребрами, параллельными кристаллофизическим осям  $X, Y, Z$  соответственно. Ось  $Z$  совпадает по направлению с полярной осью кристалла  $P_s$ . Грани параллелепипедов тщательно полировались.

Регистрация ФИРС осуществлялась с помощью установки, подробно описанной в работах [15, 16]. Для возбуждения ФИРС использовались линии генерации аргонового лазера фирмы Spectra Physics (модель 2018-RM): 476.5 ( $P = 216$  mW); 488.0 ( $P = 98$  mW); 514.5 ( $P = 282$  mW); 532.0 nm ( $P = 160$  mW). Диаметр лазерного пучка составлял 1.8 mm. Регистрация ФИРС осуществлялась в геометрии  $ee$ -типа, т.е. падающее на кристалл и рассеянное лазерное излучение имеют одну и ту же поляризацию, при этом вектор  $E$  ориентирован параллельно полярной оси кристалла (ось  $Z$ ).

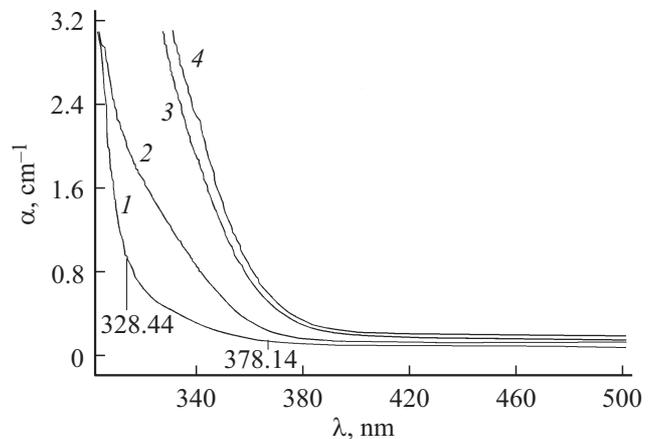
По параметрам индикатрисы ФИРС в исследованных кристаллах были определены значения напряженностей фотовольтаического и диффузионного электрических полей. Погрешность вычислений фотоэлектрических полей в условиях эксперимента составляет 1.5–2%. Расчет величины напряженности фотовольтаического и диффузионного полей в кристаллах осуществлялся в программе Mathcad 15.0 с использованием подхода, предложенного в работе [12]. Показатели преломления необыкновенного и обыкновенного лучей определялись из эмпирических уравнений, приведенных в справочнике [17].

Определение края поглощения производилось с помощью спектрофотометра Cary 2300. Для определения ширины запрещенной зоны регистрировался спектр поглощения кристалла. Полученный спектр поглощения в убывающей линейной части графика аппроксимировался прямой до пересечения с осью абсцисс. Точка пересечения этой прямой и оси абсцисс является длиной волны, соответствующей краю поглощения кристалла. Ширина запрещенной зоны определялась по формуле  $E = hc/\lambda$ , где  $\lambda$  — длина волны, соответствующая краю поглощения,  $h$  — постоянная Планка,  $c$  — скорость света в вакууме. Точность определения границы края поглощения составляет  $\pm 1.0$  nm.

Регистрация ИК-спектров производилась с помощью спектрометра IFS 66 v/s фирмы Bruker.

### 2. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены спектры оптического поглощения кристаллов  $LiNbO_{3cong}$ ,  $LiNbO_{3stoich}$  и  $LiNbO_3 : B$  (0.55, 0.83 mol.%  $B_2O_3$  в шихте). Видно, что край поглощения кристаллов  $LiNbO_3 : B$  смещен в длинноволновую область по сравнению с краем поглощения кристаллов конгруэнтного и стехиометрического составов, однако при этом спектр поглощения кристаллов  $LiNbO_3 : B$  имеет более крутой подъем по сравнению со спектром кристалла  $LiNbO_{3stoich}$ , что указывает на большую



**Рис. 1.** Спектры поглощения кристаллов  $LiNbO_{3cong}$  (1),  $LiNbO_{3stoich}$  (2),  $LiNbO_3 : B$  (0.55 mol.%  $B_2O_3$  в шихте) (3),  $LiNbO_3 : B$  (0.83 mol.%  $B_2O_3$  в шихте) (4).

оптическую однородность кристаллов, выращенных из шихты, легированной бором. Считается, что основной вклад в изменение положения края фундаментального поглощения в номинально чистых конгруэнтных кристаллах ниобата лития вносят дефекты  $Nb_{Li}$  [18,19]. По положению края фундаментального поглощения можно оценить концентрацию имеющихся собственных дефектов ( $Nb_{Li}$  и  $V_{Li}$ ), а также отношение  $Li/Nb$  (характеризующее отклонение от стехиометрии) и делать выводы о механизме вхождения нефоторефрактивных примесей в кристаллическую решетку.

В [19] обнаружено совпадение концентрационных зависимостей дефектов  $Nb_{Li}$  и параметра Урбаха от отношения  $Li/Nb$  в кристалле, что согласуется с выводами работы [20] о том, что поглощение Урбаха происходит в кристалле ниобата лития в результате перехода электронов из заполненных состояний „2p“ кислорода на пустые состояния „4d“ ниобия. Уменьшение концентрации дефектов  $Nb_{Li}$  при приближении отношения  $Li/Nb$  к единице приводит к смещению края фундаментального поглощения в длинноволновую сторону в результате уменьшения плотности связанных с дефектами  $Nb_{Li}$  локальных состояний вблизи дна зоны проводимости. Под действием света в кристалле ниобата лития возможен переход из валентной зоны на эти состояния. Из рис. 1 видно, что край поглощения максимально сдвинут в коротковолновую область для кристалла  $LiNbO_3$ cong. По формулам, предложенным в [19], мы рассчитали отношение  $Li/Nb$ , а также концентрацию собственных дефектов в кристалле  $LiNbO_3$ cong:  $Li/Nb = 0.89$ ,  $C(V_{Li}) = 7.47 \text{ mol.}\%$  и  $C(Nb_{Li}) = 1.87 \text{ mol.}\%$ , что не совпадает с результатами, полученными авторами работы [19]. Известно, что кристаллы конгруэнтного состава характеризуются дефицитом по  $Li$  около 6 mol. ( $Li/Nb = 0.946$ ) [18]. Согласно модели компенсации  $Li$ -вакансий, в кристаллической решетке конгруэнтного кристалла  $LiNbO_3$  существует  $\sim 1 \text{ mol.}\%$  точечных дефектов  $Nb_{Li}^{4+}$  и  $\sim 4 \text{ mol.}\%$  точечных дефектов  $V_{Li}$  [21,22]. В идеальном стехиометрическом кристалле дефектов  $Nb_{Li}$  нет вообще.

Кристаллы  $LiNbO_3 : B$  (0.55 и 0.83 mol.%  $B_2O_3$  в шихте), исследованные в настоящей работе, по степени упорядочения структурных единиц катионной подрешетки, по содержанию точечных дефектов  $Nb_{Li}$  и  $V_{Li}$  занимают промежуточное положение между конгруэнтным и стехиометрическим кристаллами [5]. Приближение к стехиометрии в кристаллах  $LiNbO_3 : B$  возможно путем связывания избыточного ниобия в конгруэнтном расплаве за счет комплексообразующей способности соединений бора [5]. Очевидно, что положение края фундаментального поглощения определяется не только концентрацией дефектов  $Nb_{Li}$  и  $V_{Li}$ . Кроме глубоких ловушек электронов, создаваемых точечными фоторефрактивными центрами (главным образом, дефектами  $Nb_{Li}$ ), в кристалле  $LiNbO_3$  существует множество мелких ловушек электронов, влияющих на эффект фоторефракции [18,23–25]. Причем количество мелких элек-

**Таблица 1.** Фотоэлектрические параметры ФИРС и ширина запрещенной зоны кристаллов ниобата лития при  $t = 25^\circ C$

Кристалл	$\theta$ , °C	$\lambda_k$ , nm	$\Delta E_g$ , eV	$\lambda = 532.0 \text{ nm}$ $I \sim 6.29 \text{ W/cm}^2$	
				$E_{pv}$ , V/cm	$E_D$ , V/cm
$LiNbO_3$ stoich	56	367	3.38	4055	1749
* $LiNbO_3$ cong		328	3.78	5003	52
$LiNbO_3 : B$ (0.55 mol.% $B_2O_3$ ) в шихте)	14	367	3.38	5458	572
$LiNbO_3 : B$ (0.83 mol.% $B_2O_3$ в шихте)	22	368	3.37	5554	25

Примечание. \* Для кристалла  $LiNbO_3$ cong индикатриса ФИРС не развивается при  $I \sim 6.29 \text{ W/cm}^2$ .

тронных ловушек существенно зависит от отношения  $Li/Nb$  [18]. При воздействии лазерного излучения на кристалл  $LiNbO_3$  в результате процессов фотовозбуждения (дрейф и диффузия электронов) происходит пространственное разделение заряда и возникает внутреннее электрическое поле, приводящее к фотоиндуцированному изменению показателей преломления [23–26]. При этом должно происходить изменение ширины запрещенной зоны, которая для номинально чистого конгруэнтного кристалла составляет 3.72 eV, что близко к значению, характерному для широкозонных полупроводников [25].

В табл. 1 приведены результаты расчета ширины запрещенной зоны по спектрам поглощения кристаллов  $LiNbO_3$  разного состава, значения угла раскрытия спекл-структуры индикатрисы ФИРС и фотоэлектрических полей (фотовольтаического  $E_{pv}$  и диффузионного  $E_D$ ), рассчитанные по формулам [12]:

$$E_{pv} = \frac{\lambda(\Gamma_{-c} + \Gamma_{+c})}{2\pi \left[ n_e^3 r_{33} \sqrt{\cos \theta_S^{in} \cos \left(\frac{\theta_S^c}{2}\right)} + n_e n_o^2 r_{51} \times \sqrt{\tan \theta_S^{in} \sin \theta_S^{in} \sin \left(\frac{\theta_S^c}{2}\right)} \right]}, \quad (1)$$

$$E_D = \frac{\lambda(\Gamma_{-c} - \Gamma_{+c})}{2\pi \left[ n_e^3 r_{33} \sqrt{\cos \theta_S^{in} \cos \left(\frac{\theta_S^c}{2}\right)} + n_e n_o^2 r_{51} \times \sqrt{\tan \theta_S^{in} \sin \theta_S^{in} \sin \left(\frac{\theta_S^c}{2}\right)} \right]}, \quad (2)$$

где  $E_{pv}$  — фотовольтаическое поле,  $E_D$  — диффузионное поле,  $\lambda$  — длина волны,  $\theta_S^{in}$  — угол рассеянного излучения,  $\Gamma_{-c}$  и  $\Gamma_{+c}$  — коэффициенты усиления (индексы „–“ и „+“ указывают направление рассеянного излучения против и вдоль направления полярной оси кристалла соответственно),  $n_e$  и  $n_o$  — показатели преломления необыкновенного и обыкновенного луча соответственно,  $r_{33}$  и  $r_{51}$  — электрооптические коэффициенты для  $LiNbO_3$ .

Коэффициент усиления  $\Gamma(\theta_S^{in})$  зависимости от угла ФИРС можно вычислить по формуле [12]:

$$\Gamma(\theta_S^{in}) = \frac{1}{l_{eff}}(\theta_S^{in}) \ln \frac{I_S(\theta_S^{in})}{I_{SO}^{\Omega}(\theta_S^{in})}, \quad (3)$$

где  $I_S$  — интенсивность рассеянного излучения,  $I_{SO}^{\Omega}$  — интенсивность первичного рассеяния (падающего луча),  $l_{eff}$  — эффективный интервал взаимодействия, который вычисляется в зависимости от угла рассеяния, согласно следующим формулам [12]:

$$l_{eff} = \frac{d}{\cos \theta_S^{in}} \text{ при } \theta_S^{in} < \arctan\left(\frac{w_p}{2d}\right), \quad (4)$$

$$l_{eff} = \frac{d}{\sin \theta_S^{in}} \text{ при } \theta_S^{in} > \arctan\left(\frac{w_p}{2d}\right), \quad (5)$$

где  $d$  — толщина кристалла,  $w_p$  — диаметр лазерного луча.

На рис. 2, 3 показано угловое распределение интенсивности рассеянного излучения при разных длинах волн и зависимости  $E_D$  (а) и  $E_{pv}$  (б) от длины волны для исследованных кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ .

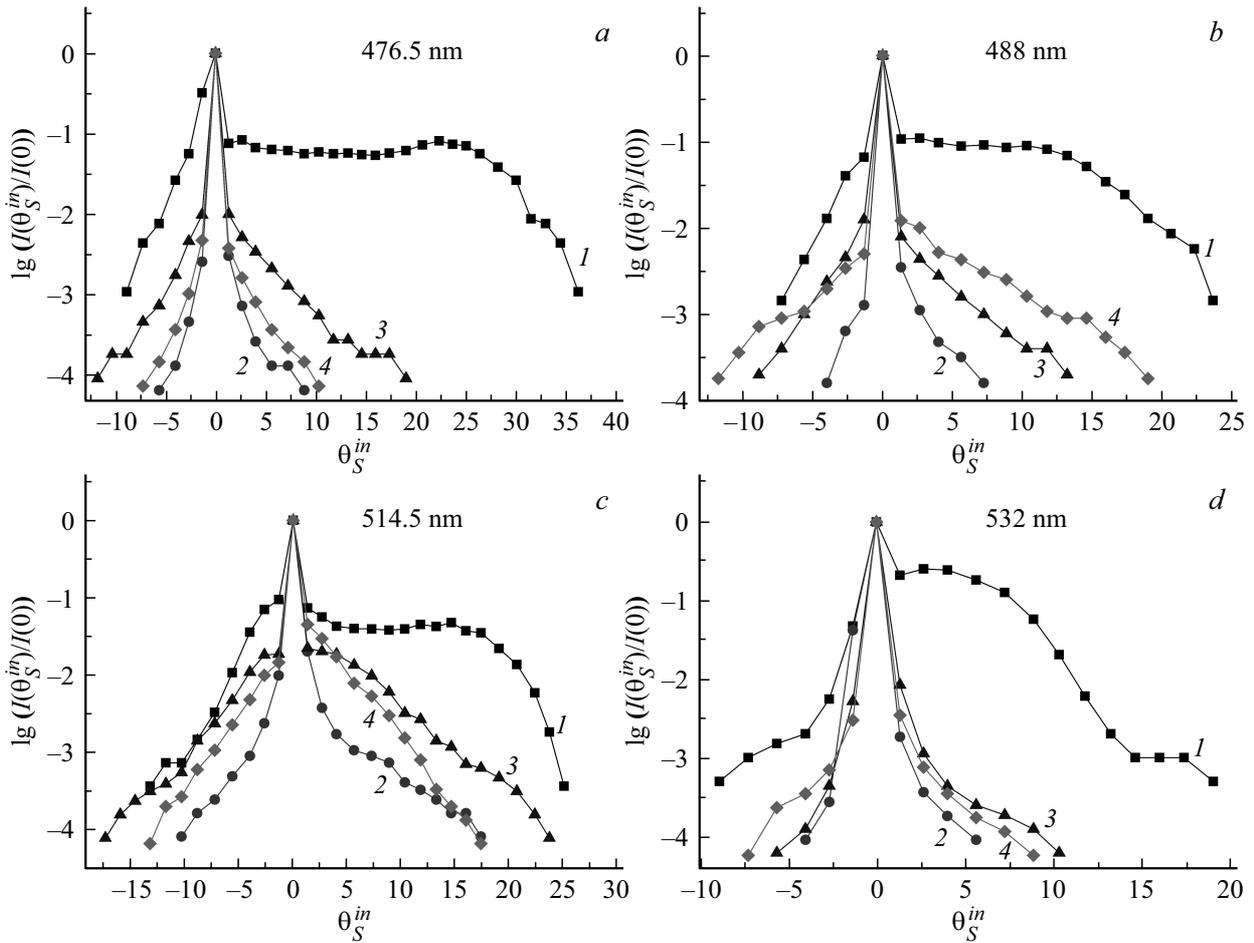
Видно, что ширина запрещенной зоны для исследованных кристаллов находится в диапазоне 3.37–3.78 eV (табл. 1). Наименьшую ширину запрещенной зоны имеют кристаллы  $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$  и  $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$  (табл. 1), а наибольшую — кристалл  $\text{LiNbO}_{3\text{cong}} = 3.78 \text{ eV}$  (согласно [27], ширина запрещенной зоны для номинально чистого конгруэнтного кристалла составляет 3.72 eV). Преимущественным механизмом фоторефракции в кристалле  $\text{LiNbO}_3$  является фотовольтаический механизм, т.е. значение величины фотовольтаического поля ( $E_{pv}$ ) значительно больше значения величины диффузионного поля ( $E_D$ ) [25]. Из табл. 1 и рис. 2, 3 видно, что чем большие фотоэлектрические поля создаются в кристалле, тем больше угол рассеяния  $\theta$  и тем асимметричнее индикатриса ФИРС. При этом наименьшим значением фотовольтаического поля  $E_{pv}$ , которое определяет величину наведенного двулучепреломления (эффекта фоторефракции), при длинах волн возбуждающего излучения 476.5, 488.0, 514.5 и 532.0 nm обладает кристалл  $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$ . Полученные данные свидетельствуют и о том, что в кристалле  $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$  сильнее, чем в других кристаллах, проявляется диффузионный механизм переноса заряда, что характерно для кристаллов с большим количеством мелких ловушек электронов.

Обращает на себя внимание, что для кристалла  $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$  (0.55 mol.%  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте) в отличие от остальных кристаллов отсутствует максимум в зависимости  $E_D$  при длине возбуждающей лазерной линии 514.5 nm (рис. 3). Для всех остальных кристаллов при длине возбуждающей лазерной линии 514.5 nm наблюдается максимум в зависимости  $E_{pv}$  (рис. 3). В случае кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ , выращенных из шихты с содержанием бора 0.55 и 0.83 mol.%, значения  $E_{pv}$  близки 5458 и 5554 V/cm соответственно. Бросается

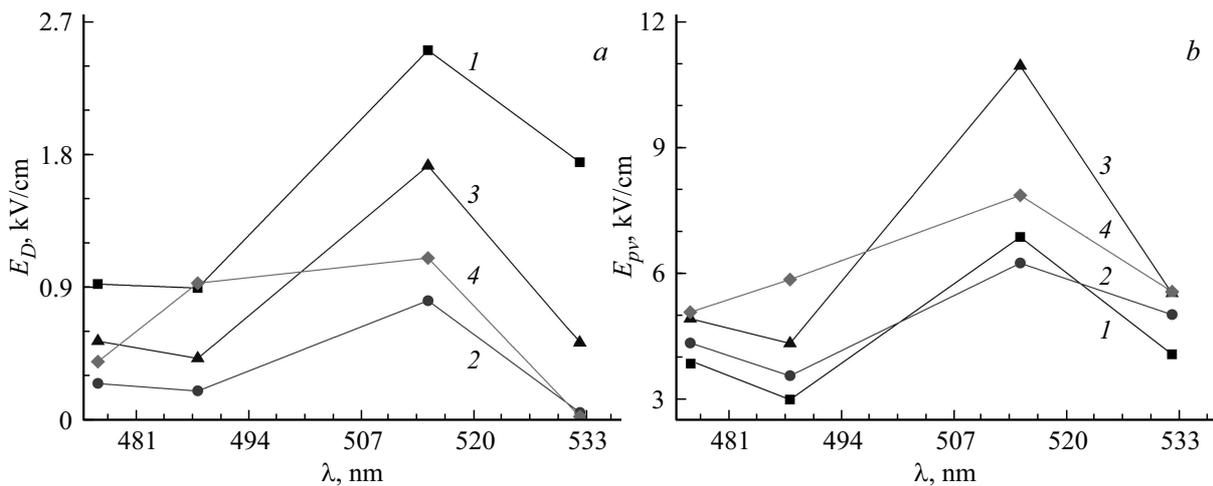
в глаза и то, что значение диффузионного поля  $E_D$  для кристалла  $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$  (0.83 mol. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте) близко к значению  $E_D$  для конгруэнтного кристалла, что может указывать на практически равное количество мелких ловушек электронов в этих кристаллах. Для кристалла  $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$  (0.55 mol.%  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте) значение диффузионного поля  $E_D$  значительно больше, чем для кристаллов  $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$  и  $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$  (0.83 mol.%  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте), при этом угол раскрытия индикатрисы ФИРС минимален (табл. 1).

Заметное влияние на распределение зарядов в кристалле оказывают особенности локализации протонов, которые всегда присутствуют в структуре кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ , выращенных в воздушной атмосфере [10,11]. Причем протоны чрезвычайно чувствительны к изменению кристаллического поля. Присутствие  $\text{OH}^-$  групп в структуре кристалла  $\text{LiNbO}_3$  повышает проводимость и эффект фоторефракции, а также понижает величину коэрцитивного поля [10,28]. Валентные и деформационные колебания  $\text{OH}^-$  групп хорошо проявляются в ИК-спектре поглощения кристалла  $\text{LiNbO}_3$  в области 3450–3550  $\text{cm}^{-1}$ . Причем, количество линий, соответствующих колебаниям  $\text{OH}^-$  групп, их основные параметры (частота, ширина, интенсивность) зависят от стехиометрии, особенностей легирования и выращивания монокристалла [11], т.е. от состава кристалла  $\text{LiNbO}_3$  и условий его получения. В спектре ИК-поглощения стехиометрического кристалла  $\text{LiNbO}_3$  высокой степени структурного совершенства, в котором практически отсутствуют точечные дефекты  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  и связанные с ними комплексные дефекты, обусловленные наличием водородных связей, в области валентных колебаний  $\text{OH}^-$  групп наблюдается одна узкая полоса поглощения ( $S = 3 \text{ cm}^{-1}$  при 300 K) с частотой 3466  $\text{cm}^{-1}$  [10,29]. При отклонении от стехиометрии, в частности, в спектре конгруэнтного кристалла, наблюдаются три широких компонента одинаковой поляризации: полосы поглощения с частотами 3466, 3481 и 3489  $\text{cm}^{-1}$  [30]. Исследуя концентрационные зависимости параметров линий и полос в ИК-спектре, соответствующих валентным колебаниям  $\text{OH}^-$  групп, можно получить важную информацию о характере точечных ( $\text{Nb}_{\text{Li}}$  и  $\text{V}_{\text{Li}}$ ) дефектов и многочисленных комплексных дефектов, обусловленных наличием водородных связей, и их локализации в структуре.

На рис. 4 приведены спектры ИК-поглощения в области валентных колебаний  $\text{OH}^-$  групп кристаллов:  $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$ ,  $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$  и  $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$  (0.55–0.83 mol.%  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте). В табл. 2 приведены значения частот, ширин и интенсивностей наблюдаемых линий. Из рис. 4 и табл. 2 видно, что в области валентных колебаний  $\text{OH}^-$  групп для кристаллов  $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$  и  $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$  наблюдается расщепление полосы поглощения  $\text{OH}^-$  групп на три компонента одинаковой поляризации с частотами  $\sim 3470$ ,  $\sim 3483$  и  $\sim 3486 \text{ cm}^{-1}$ , что свидетельствует об одинаковом характере водородных связей в структуре этих кристаллов. В литературе три



**Рис. 2.** Угловое распределение интенсивности рассеянного излучения при  $\lambda = 476.5$  (a), 488.0 (b), 514.5 (c), 532.0 nm (d) для кристаллов:  $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$  — 1,  $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$  — 2,  $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$  (0.55 mol.%  $\text{B}_2\text{O}_3$ ) — 3,  $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$  (0.83 mol.%  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте) — 4.



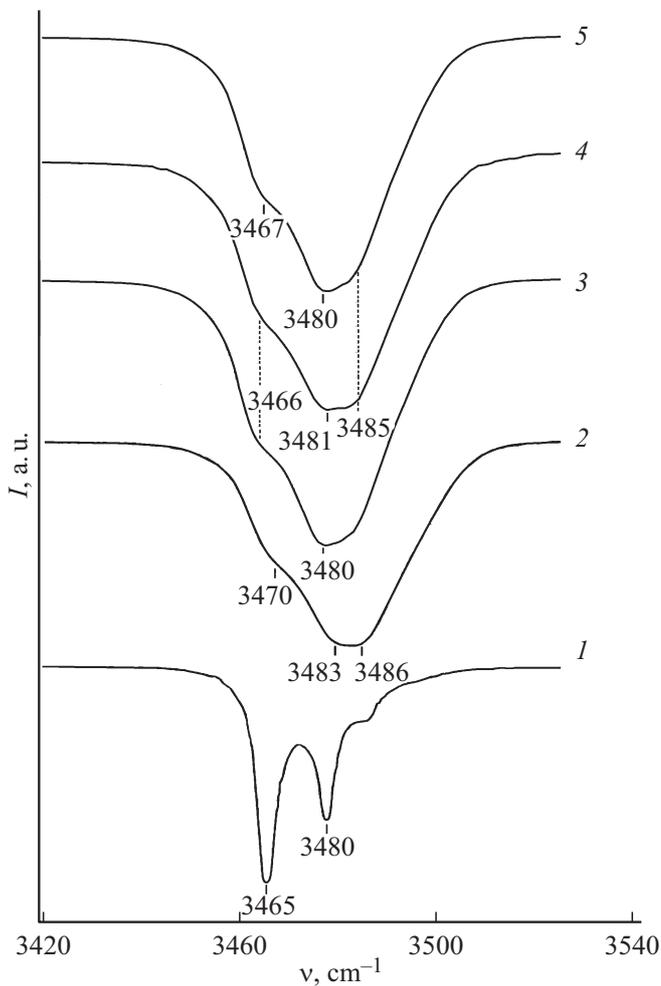
**Рис. 3.** Зависимость  $E_D$  (a) и  $E_{pv}$  (b) от длины волны для кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  разного состава:  $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$  — 1,  $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$  — 2,  $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$  (0.55 mol.%  $\text{B}_2\text{O}_3$ ) — 3,  $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$  (0.83 mol.%  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте) — 4.

компонента полосы поглощения в ИК-спектре конгруэнтных кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  связывают с валентными колебаниями OH-групп, находящихся вблизи дефектов

$\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+} - \text{V}_{\text{Li}}^-$  [30,31]. Однако в ИК-спектре кристаллов  $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$  интенсивности всех компонентов полосы поглощения выше, чем в спектре конгруэнтного кри-

**Таблица 2.** Значения частот ( $\nu, \text{cm}^{-1}$ ), ширин ( $S, \text{cm}^{-1}$ ) и интенсивностей ( $I, \text{a.u.}$ ) линий в ИК-спектрах поглощения и концентрации ОН-групп ( $C(\text{OH}^-)/\text{cm}^{-3}$ ) в кристаллах  $\text{LiNbO}_3$ stoich,  $\text{LiNbO}_3$ cong,  $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$  (0.55–0.83 mol.%  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте) при  $t = 25^\circ\text{C}$

$\text{LiNbO}_3$ stoich			$\text{LiNbO}_3$ cong			$\text{LiNbO}_3 : \text{B}$ (0.55 mol.% $\text{B}_2\text{O}_3$ в шихте)			$\text{LiNbO}_3 : \text{B}$ (0.69 mol.% $\text{B}_2\text{O}_3$ в шихте)			$\text{LiNbO}_3 : \text{B}$ (0.83 mol.% $\text{B}_2\text{O}_3$ в шихте)		
$\nu$	$I$	$S$	$\nu$	$I$	$S$	$\nu$	$I$	$S$	$\nu$	$I$	$S$	$\nu$	$I$	$S$
3465	0.14	4.28	3470	0.12	16.4	3466	0.144	12.5	3466	0.100	16.2	3467	0.142	12.5
3480	0.11	5.37	3483	0.49	24.8	3480	0.077	17.7	3481	0.130	20.1	3480	0.119	19.9
3488	0.07	8.18	3486	0.33	27.1	3485	0.333	27.7	3485	0.104	22.6	3485	0.288	27.2
$C(\text{OH}^-)/\text{cm}^{-3}$														
$1.6 \cdot 10^{17}$			$3.3 \cdot 10^{17}$			$6.4 \cdot 10^{17}$			$3.4 \cdot 10^{17}$			$6.3 \cdot 10^{17}$		



**Рис. 4.** Спектры ИК-поглощения кристаллов: 1 —  $\text{LiNbO}_3$ stoich, 2 —  $\text{LiNbO}_3$ cong, 3 —  $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$  (0.55 mol.%  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте), 4 —  $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$  (0.69 mol.%  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте), 5 —  $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$  (0.83 mol.%  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте).

сталла (табл. 2). При этом ширины всех компонентов полосы поглощения кристаллов  $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$  меньше, чем

для кристалла  $\text{LiNbO}_3$ cong, за исключением полосы с частотой  $3485 \text{ cm}^{-1}$  (табл. 2), что свидетельствует об упорядочении в расположении ОН-групп в структуре кристаллов  $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$ . В ИК-спектре  $\text{LiNbO}_3$ stoich также наблюдается три компонента полосы поглощения с частотами 3465, 3480 и  $3488 \text{ cm}^{-1}$  (рис. 4) в отличие от данных работы [10], согласно которым в спектре стехиометрического кристалла в области валентных колебаний ОН-групп наблюдается одна полоса поглощения ( $3465 \text{ cm}^{-1}$ ). Этот факт свидетельствует о наличии в структуре выращенного нами кристалла  $\text{LiNbO}_3$ stoich комплексных дефектов. Авторы работы [10] предполагают, что  $\text{LiNbO}_3$ stoich можно рассматривать как кристалл, легированный примесью  $\text{Nb}^{5+}$ , таким образом, в структуре  $\text{LiNbO}_3$ stoich существует дефектный комплекс  $\text{Nb}_{\text{Nb}}^{5+}-\text{OH}$ . Полоса поглощения с частотой  $3465 \text{ cm}^{-1}$  соответствует валентным колебаниям комплексного дефекта  $\text{Nb}_{\text{Nb}}^{5+}-\text{OH}$  в кристалле  $\text{LiNbO}_3$ stoich. По сравнению с другими исследованными кристаллами ширины компонентов ИК-спектра кристалла  $\text{LiNbO}_3$ stoich значительно более узкие (рис. 4, табл. 2), что указывает на большую упорядоченность подрешетки протонов в стехиометрическом кристалле по сравнению с конгруэнтным кристаллом и кристаллами  $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$ .

Концентрация ОН-групп в исследованных кристаллах, рассчитанная из ИК-спектра поглощения по методу Клавиря [32], минимальна для кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ stoich и максимальна для кристаллов  $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$  (0.55 и 0.83 mol.%  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте) (табл. 2). Кристаллы  $\text{LiNbO}_3$ cong и  $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$  (0.69 mol.%  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте) по концентрации ОН-групп занимают промежуточное значение (табл. 2). Необходимо отметить, что для кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ cong и  $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$  (0.69 mol.%  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте) не наблюдалось раскрытия индикатрисы ФИРС [5] в отличие от кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ stoich и  $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$  (0.55 и 0.83 mol.%  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте), в которых индикатриса ФИРС раскрывается, угол фотоиндуцированного рассеяния света составляет  $56, 14$  и  $22^\circ$  соответственно (табл. 1).

## Заключение

Исследованы рэлеевское фототоиндуцированное рассеяние света, край фундаментального оптического поглощения, ИК-спектры поглощения в области валентных колебаний ОН-групп в номинально чистых стехиометрическом и конгруэнтном кристаллах  $\text{LiNbO}_3$ , а также в номинально чистых кристаллах  $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$ , выращенных из шихты, легированной неметаллическим элементом бором. По характеристикам ФИРС для всех исследованных кристаллов выполнена количественная оценка напряженностей фотовольтаического и диффузионного полей. Показано, что величина диффузионного поля, отвечающего за диффузионный механизм переноса заряда для кристаллов  $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$ , имеет промежуточное значение между кристаллами конгруэнтного и стехиометрического состава и зависит от концентрации бора в шихте. При этом кристаллы  $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$  по сравнению со стехиометрическим кристаллом отличаются меньшим углом раскрытия индикатрисы ФИРС, также зависящим от концентрации бора в шихте. Ширина запрещенной зоны кристаллов  $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$  соответствует значению для стехиометрического кристалла, но при этом кристаллы  $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$  отличаются большей оптической однородностью по сравнению со стехиометрическим кристаллом. Показано, что расположение в структуре ОН-групп в кристаллах  $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$  более упорядочено, чем в конгруэнтном кристалле. Таким образом, применение для выращивания номинально чистых кристаллов ниобата лития расплава, структурированного неметаллическим элементом бором, позволяет регулировать особенности вторичной структуры, оптическую однородность, величины фотоэлектрических полей и ширину запрещенной зоны в кристалле.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Яничев А.А., Титов Р.А., Теплякова Н.А. // Опт. и спектр. 2016. Т. 121. № 1. С. 40–49. DOI: 10.7868/S0030403416070199 [Sidorov N.V., Palatnikov M.N., Yanichev A.A., Titov R.A., Teplyakova N.A. // Opt. Spectr. 2016. Vol. 121. N 1. P. 1024–1032. DOI: 10.1134/S0030400X16070195]
- [2] Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Яничев А.А., Титов Р.А., Теплякова Н.А. // ЖПС. 2016. Т. 83. № 5. С. 707–714. [Sidorov N.V., Palatnikov M.N., Yanichev A.A., Titov R.A., Teplyakova N.A. // J. Appl. Spectr. 2016. Vol. 83. N 5. P. 750–756.]
- [3] Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Титов Р.А., Теплякова Н.А., Макарова О.В. // Персп. матер. 2018. № 6. С. 5–15. DOI: 10.30791/1028-978X-2018-6-5-15
- [4] Сидоров Н.В., Теплякова Н.А., Титов Р.А., Палатников М.Н. // Сибирский физический журн. 2018. Т. 13. № 2. С. 70–79. DOI: 10.25205/2541-9447-2018-13-2-70-79
- [5] Сидоров Н.В., Теплякова Н.А., Титов Р.А., Палатников М.Н. // ЖТФ. 2018. Т. 88. Вып. 12. С. 1820–1828. DOI: 10.21883/JTF.2018.12.46783.39-18 [Sidorov N.V., Teplyakova N.A., Titov R.A., Palatnikov M.N. // Tech. Phys. 2018. Vol. 63. N 12. P. 1758–1766. DOI: 10.1134/S1063784218120198]
- [6] Макарова О.В., Палатников М.Н., Бирюкова И.В., Теплякова Н.А., Сидоров Н.В. // Неорган. матер. 2018. Т. 54. № 1. С. 53–58. DOI: 10.7868/S0002337X18010104 [Makarova O.V., Palatnikov M.N., Biryukova I.V., Teplyakova N.A., Sidorov N.V. // Inorg. Mater. 2018. Vol. 54. N 1. P. 49–54. DOI: 10.1134/S0020168518010089]
- [7] Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Теплякова Н.А., Сой А.В. // ЖПС. 2018. Т. 85. № 4. С. 666–672.
- [8] Shur V.Ya., Akhmatkhanov A.R., Baturin I.S. // Appl. Phys. Rev. 2015. Vol. 2. P. 040604–0406015. DOI: 10.1063/1.4928591
- [9] Sidorov N.V., Serebryakov Yu.A. // Ferroelectrics. 1994. Vol. 160. P. 101–105.
- [10] Lengyel K., Peter A., Kovacs L., Corradi G., Palfavi L., Hebling J., Unferdorben M., Dravecz G., Hajdara I., Szaller Zs., Polgar K. // Appl. Phys. Rev. 2015. Vol. 2. P. 040601–040628. doi.org/10.1063/1.4929917
- [11] Cabrera J.M., Olivares J., Carrascosa M., Rams J., Müller R., Diéguez E. // Adv. Phys. 1996. Vol. 45. N 5. P. 349–392. DOI: 10.1080/00018739600101517
- [12] Goulikov M., Imlau M., Woike Th. // Phys. Rev. B. 2008. Vol. 77. P. 235110–1–23510–7. DOI: 10.1103/PhysRevB.77.235110
- [13] Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Бирюкова И.В., Щербина О.В., Калинин В.Т. // Персп. матер. 2011. № 2. С. 93–97.
- [14] Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Макарова О.В., Бирюкова И.В. Фундаментальные аспекты технологии сильно легированных кристаллов ниобата лития. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2017. 241 с.
- [15] Syuy A.V., Sidorov N.V., Gaponov A.Y., Palatnikov M.N., Efremenko V.G. // Optik. 2013. Vol. 124. N 21. P. 5259–5261. DOI: 10.1016/j.ijleo.2013.03.082
- [16] Сой А.В., Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Штарев Д.С., Антонычева Е.А., Гапонов А.Ю., Чехонин К.А. // Оптик. журн. 2015. Т. 82. № 5. С. 71–75.
- [17] Гурзаян Г.Г., Дмитриев В.Г., Никогосян Д.Н. Нелинейно-оптические кристаллы. Свойства и применение в квантовой электронике. М.: Радио и связь, 1991. 160 с.
- [18] Сидоров Н.В., Волк Т.Р., Маврин Б.Н., Калинин В.Т. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны. М.: Наука, 2003. 255 с.
- [19] Автореф. канд. дис. Саллум М.И. Влияние стехиометрии и допирующих примесей на электрические и оптические свойства кристаллов ниобата лития. СПб, 2009. 19 с.
- [20] Nahm H.H., Park C.H. // Phys. Rev. B. 2008. Vol. 78. N 18. P. 184108/1. DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.184108
- [21] Iyi N., Kitamura K., Izumi F., Yamamoto J.K., Hayashi T., Asano H., Kimura S. // J. Solid State Chem. 1992. Vol. 101. P. 340–352. DOI: 10.1016/0022-4596(92)90189-3.
- [22] Blümel J., Born E., Metzger T. // J. Phys. Chem. Solid. 1994. Vol. 55. P. 589–593. DOI: 10.1016/0022-3697(94)90057-4

- [23] Volk T., Wöhlecke M. Lithium niobate. Defects, photorefractive and ferroelectric switching. Berlin: Springer, 2008. 250 p.
- [24] Блистанов А.А., Любченко В.М., Горюнова А.Н. // Кристаллография. 1998. Т. 43. № 1. С. 86–91.
- [25] Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М.: Мир, 1981. 736 с.
- [26] Автореф. канд. дис. Обуховский В.В. Процессы фоторефрактивного рассеяния света в кристаллах. Киев, 1989. 24 с.
- [27] Ахмадуллин И.Ш., Голенищев-Кутузов В.А., Мигачев С.А., Миронов С.П. // ФГТ. 1998. Т. 40. Вып. 7. С. 1307–1309. [Akhmadullin I.Sh., Golenishchev-Kutuzov V.A., Migachev S.A., Mironov S.P. // Phys. Sol. State. 1998. T. 40. N 7. C. 1190–1192. DOI: 10.1134/1.1130517]
- [28] Fontana M.D., Bourson P. // Appl. Phys. Rev. 2015. N 2. P. 040602-1–040602-14. <https://doi.org/10.1063/1.4934203>
- [29] Polgar K., Peter A., Kovacs L., Corradi G., Szaller Zs. // J. Cryst. Growth. 1997. Vol. 177. N 3.4. P. 211–216. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(96\)01098-6](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(96)01098-6)
- [30] Kong Y., Zhang W., Chen X., Xu J., Zhang G. // J. Phys. Cond. Matter. 1999. Vol. 11. P. 2139–2143.
- [31] Kong Y., Zhang W., Xu J., Yan W., Liu H., Xie X., Li X., Shi L., Zhang G. // Infrared Phys. Techn. 2004. Vol. 45. P. 281–289. DOI: 10.1016/j.infrared.2003.12.001
- [32] Klauer S., Wöhlecke M., Kapphan S. // Phys. Rev. B. 1992. Vol. 45. P. 2786–2799. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.2786>