

09,08

Дефекты и некоторые физические свойства номинально чистых и легированных цинком кристаллов ниобата лития

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

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева
 ФИЦ „Кольский научный центр РАН“,
 Апатиты, Россия

E-mail: n.tepliakova@ksc.ru

Поступила в Редакцию 25 февраля 2021 г.

В окончательной редакции 30 марта 2021 г.

Принята к публикации 30 марта 2021 г.

Методами ИК-спектроскопии поглощения в области валентных колебаний OH^- -групп, фотолюминесценции в видимой области спектра, фотоиндуцированного рассеяния света исследованы особенности дефектной структуры и их влияние на свойства кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$, легированных в широком концентрационном диапазоне, включающем два концентрационных порога (при ~ 3.0 и ~ 6.8 mol.% ZnO в расплаве). В кристаллах $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (0.004–2.01 mol.% ZnO) при увеличении концентрации цинка наблюдается увеличение концентрации гидроксильных групп и уменьшение интенсивности люминесценции от центров свечения, связанных с дефектами Nb_{Li} . Последнее, по-видимому, связано с образованием вблизи дна зоны проводимости мелких энергетических уровней при вытеснении атомами цинка атомов ниобия с позиций лития идеальной структуры и, соответственно, уменьшением концентрации дефектов Nb_{Li} . В сильнолегированных кристаллах $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (4.46–6.5 mol.% ZnO) и в кристалле $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$ (6.0 wt.% K_2O) наблюдается заметно меньшая концентрация OH^- -групп, увеличение ширины запрещенной зоны на 0.3–0.4 eV, увеличение интенсивности люминесценции в зеленой области спектра за счет образования новых каналов рекомбинации по сравнению со слаболегированными кристаллами. Кроме того, в таких кристаллах наблюдается увеличение протонной проводимости за счет увеличения концентрации межзельного водорода H^+ и, как следствие, образования множества мелких акцепторных уровней вблизи потолка валентной зоны.

Ключевые слова: ниобат лития, прямое легирование, валентные колебания OH^- -групп, центры свечения, фотовольтаическое и диффузионное поля.

DOI: 10.21883/FTT.2021.08.51167.036

1. Введение

Монокристалл ниобата лития (LiNbO_3) сочетает в себе хорошие нелинейно-оптические, сегнетоэлектрические и фоторефрактивные свойства, которые определяют его широкое применение в качестве функционального оптического материала в различных устройствах электронной техники [1–3]. Ниобат лития является гетеродесмической фазой переменного состава с широкой областью гомогенности на фазовой диаграмме. Монокристалл LiNbO_3 любого состава характеризуется сложным спектром многочисленных дефектов различного вида, равновесных и неравновесных [1,4]. Благодаря особенностям его кислородно-октаэдрической структуры, в которой только две трети октаэдров могут быть заполнены основными и примесными катионами, а треть октаэдров остаются вакантными, состояние дефектности и физические характеристики кристалла LiNbO_3 можно изменять в широких пределах путем легирования и изменения стехиометрии (отношения $R = \text{Li/Nb}$) [1,4]. При этом особенности локализации в структуре комплексных дефектов, обусловленных присутствием в кристалле гидроксильных групп, часто являются определяющими для получения оптических материалов высокой степени структурного совершенства [5].

Эффект фоторефракции („optical damage“) существенно ограничивает применение кристаллов LiNbO_3 для преобразования и модуляции лазерного излучения. Для создания высокосовременных оптических материалов с низким эффектом фоторефракции, высокой композиционной и оптической однородностью актуальны исследования изменения дефектной структуры кристалла LiNbO_3 при легировании его „нефоторефрактивными“ катионами металлов (Mg^{2+} , Zn^{2+} , In^{3+} , Sc^{3+} и др.), понижающими эффект фоторефракции за счет увеличения фотопроводимости [6–8]. Наиболее эффективное подавление эффекта фоторефракции достигается при легировании ниобата лития магнием или цинком при концентрациях, близких ко второму концентрационному порогу (~ 5.5 mol.% MgO и ~ 6.8 mol.% ZnO в расплаве) [8]. При концентрациях легирующей добавки вблизи концентрационных порогов, как правило, существенно понижается композиционная однородность кристалла ниобата лития и повышается его общая дефектность. В то же время, может заметно уменьшаться концентрация отдельных видов заряженных дефектов, оказывающих заметное влияние на практически значимые свойства кристалла, такие как стойкость к оптическому повреждению. Использование цинка в качестве легирующей добавки в некоторых случаях более предпо-

чительно, так как он позволяет более существенно, чем магний изменять состояние дефектности, ширину запрещенной зоны, расположение в ней энергетических уровней, а также достигать большей композиционной и оптической однородности кристаллов ниобата лития [9]. Это преимущество является особенно важным для получения высокосовершенных оптических кристаллов ниобата лития с высоким уровнем легирования, близким к пороговому значению.

В данной работе методами ИК-спектроскопии поглощения в области валентных колебаний OH^- -групп, фотолюминесценции в видимой области спектра, фотоиндуцированного рассеяния света (ФИРС) исследованы особенности дефектной структуры и влияние дефектов на фоторефрактивные свойства серии кристаллов LiNbO_3 легированных цинком в широком диапазоне концентраций: $\text{Zn}(0.004\text{--}6.5 \text{ mol.}\% \text{ ZnO})$, включающем концентрационные пороги при ~ 3.0 и $\sim 6.8 \text{ mol.}\% \text{ ZnO}$.

2. Методика эксперимента

Кристаллы выращены методом Чохральского в воздушной атмосфере на установке „Кристалл-2“ из гранулированной шихты ниобата лития, синтезированной в ИХТРЭМС КНЦ РАН [10]. Кристалл конгруэнтного состава ($\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$) получен из конгруэнтного расплава ($\text{Li/Nb} = 0.946$). Выращивание стехиометрического кристалла ($\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$ ($6.0 \text{ wt.}\% \text{ K}_2\text{O}$)) осуществлялось по технологии HTSSG (High temperature top seeded solution growth technique) из расплава конгруэнтного состава ($\text{Li/Nb} = 0.946$ в шихте) в присутствии щелочного растворителя K_2O ($\approx 6.0 \text{ wt.}\%$). Кристаллы $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ ($0.004\text{--}6.50 \text{ mol.}\% \text{ ZnO}$) получены методом прямого легирования [9]. Концентрация следовых количеств посторонних примесей в кристаллах не превышает $1 \cdot 10^{-3}$ для Mo, Fe, Ti, Si, Pb, Ni, Cr, Co и $5 \cdot 10^{-4} \text{ wt.}\%$ для Al, Cu, Mn, V, Mg, Sn. Все кристаллы были монодоменизированы методом высокотемпературного электродиффузионного отжига при охлаждении со скоростью 20°C/h в температурном интервале от $\sim 1240\text{--}890^\circ \text{C}$ в условиях приложенного постоянного напряжения [9]. Контроль степени монодоменичности кристаллов осуществлялся электроакустическим методом, основанным на анализе частотной зависимости электрического импеданса, и путем определения величины статического пьезомодуля ($d_{33\text{ст}}$) кристаллической були [9].

Образцы для исследований вырезались в виде прямоугольных параллелепипедов с размерами $\sim 8 \times 7 \times 6 \text{ mm}^3$, ребра которых совпадали по направлению с кристаллографическими осями X, Y, Z (Z — полярная ось кристалла). Грани параллелепипедов тщательно полировались.

Регистрация спектров ИК-поглощения производилась с помощью спектрометра IFS 66 v/s фирмы Bruker при возбуждении линией 514.5 nm мощностью 150 mW аргонового лазера PLA-120. Определения объемной концентрации OH^- -групп в исследованных кристаллах проводилась с помощью методики Клавира [11]. Для обработки контуров спектральных линий были использованы

пакеты программ: Origin 8.1, производства фирмы Origin Lab-Corporation, LabSpec 5.5, Bomem Grammes V. 2.03. Спектры фотолюминесценции регистрировались в 90-градусной геометрии с объема исследуемых образцов с помощью спектрографа SOL SL-100M с ПЗС-детектором FLI ML 1107 BlackIlluminated (Hamamatsu) в диапазоне длин волн $380\text{--}750 \text{ nm}$ в нормальных условиях. В качестве источника возбуждения люминесценции использовался непрерывный He-Cd лазер ($\lambda_{\text{exc}} = 325 \text{ nm}$, 15 mW). Из каждого фотолюминесцентного спектра вычитался фоновый сигнал. Методика определения величины фотоэлектрических полей в исследованных кристаллах по параметрам индикатрисы спекл-структуры ФИРС подробно описана в работе [12].

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены ИК-спектры поглощения в области валентных колебаний OH^- -групп, на рис. 2 — спектры фотолюминесценции, на рис. 3 — кар-

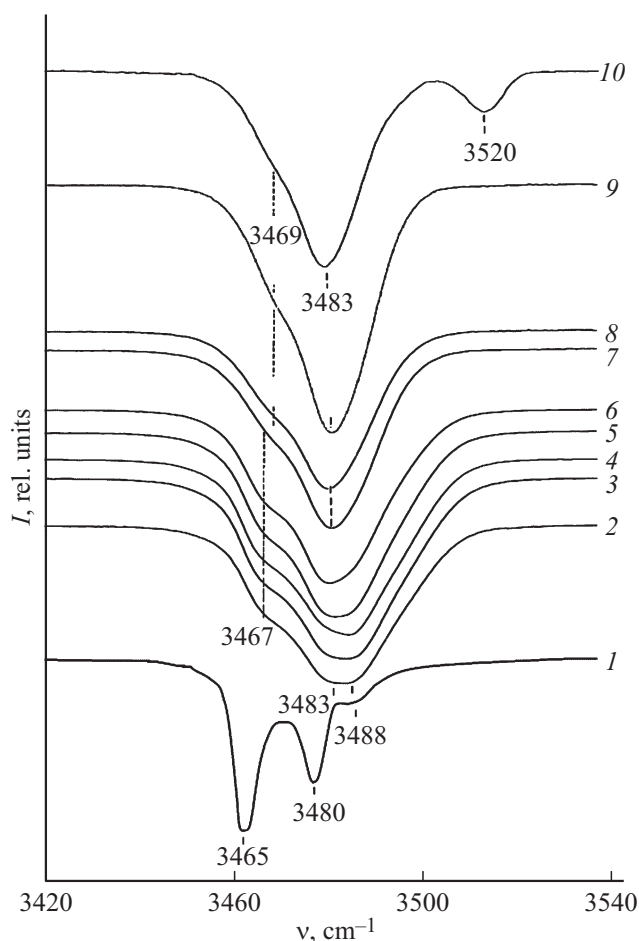


Рис. 1. Спектры ИК-поглощения в области валентных колебаний OH^- -групп кристаллов: 1 — $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$ ($6.0 \text{ wt.}\% \text{ K}_2\text{O}$); 2 — $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$; 3 — $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (0.004); 4 — $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (0.07); 5 — $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (1.19); 6 — $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (1.40); 7 — $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (2.01); 8 — $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (4.46); 9 — $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (4.54); 10 — $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ ($6.50 \text{ mol.}\% \text{ ZnO}$).

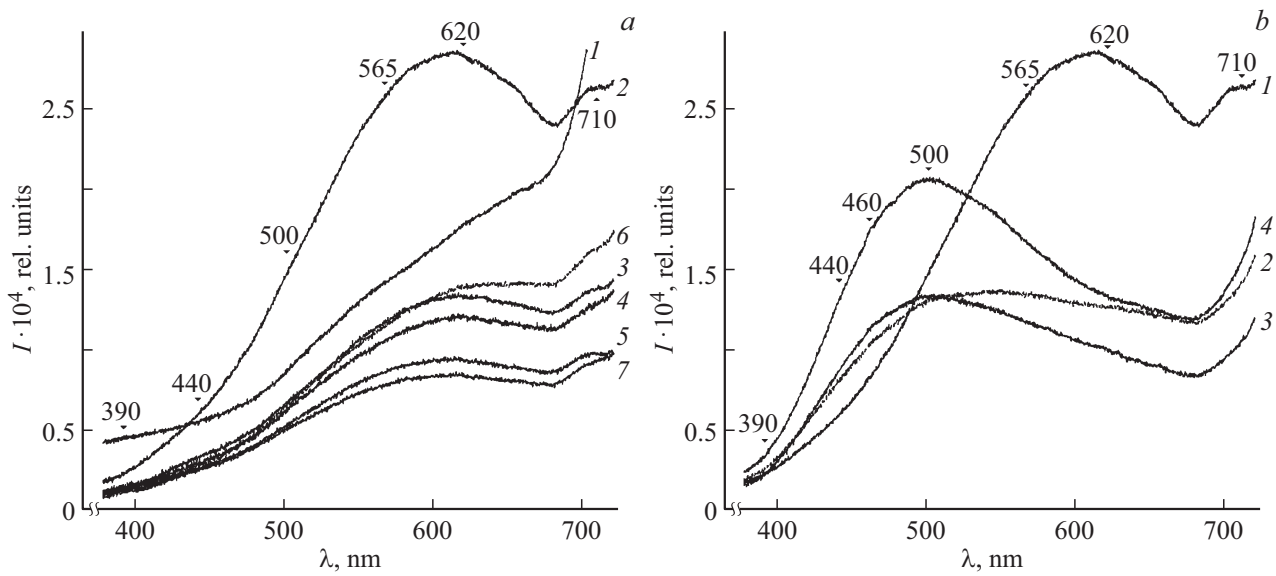


Рис. 2. Спектры фотолуминесценции кристаллов ниобата лития: *a*) 1 — $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$ (6.0 wt% K_2O), 2 — $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$, 3 — $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (0.004), 4 — $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (0.07), 5 — $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (1.19), 6 — $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (1.40), 7 — $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (2.01); *b*) 1 — $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$, 2 — $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (4.46); 3 — $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (4.54); 4 — $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (6.50 mol.% ZnO).

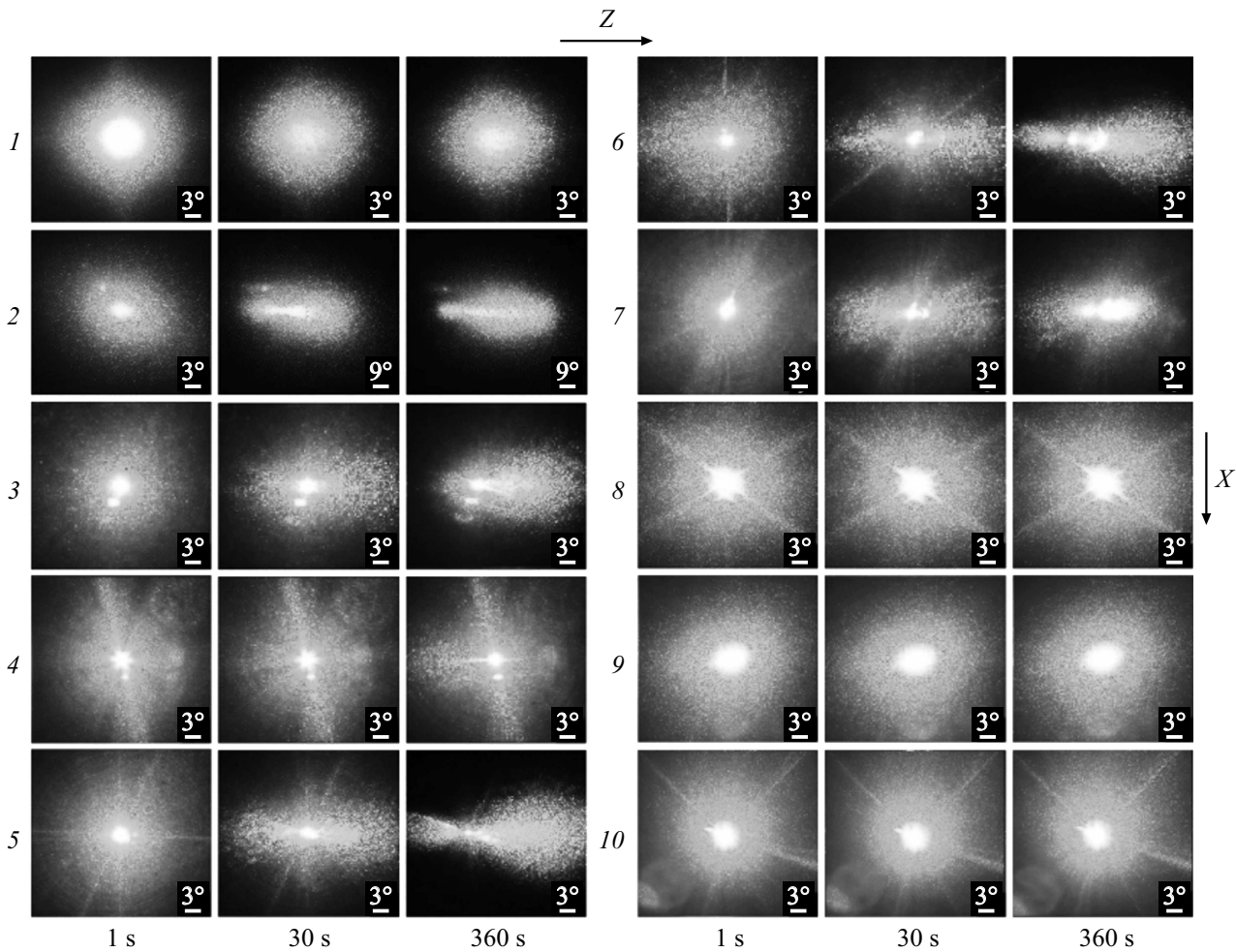


Рис. 3. Картины ФИРС кристаллов: 1 — $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$; 2 — $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$ (6.0 wt% K_2O); 3 — $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (0.004); 4 — $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (0.07); 5 — $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (1.19); 6 — $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (1.40); 7 — $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (2.01); 8 — $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (4.46); 9 — $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (4.54); 10 — $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (6.50 mol.% ZnO). $\lambda_0 = 532 \text{ nm}$. $P = 160 \text{ mW}$.

тины ФИРС кристаллов LiNbO_3 (6.0 wt.% K_2O), LiNbO_3 и $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (0.004–6.5 mol.% ZnO). Видно, что для кристаллов разного состава полученные данные заметно отличаются. Для объяснения наблюдаемых отличий необходимо рассмотреть тонкие особенности сложной дефектной структуры исследованных кристаллов LiNbO_3 , как гетеродесмической фазы переменного состава.

Дефекты Nb_{Li} (катионы Nb^{5+} находящиеся в позициях катионов Li^+ идеальной структуры стехиометрического состава) в кристаллах LiNbO_3 (6.0 wt.% K_2O), LiNbO_3 и $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ являются глубокими электронными ловушками [4,13], образующими при захвате электронов, поляроны малого радиуса ($\text{Nb}_{\text{Li}}^{3+}$) и биполароны ($\text{Nb}_{\text{Li}}^{3+} - \text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}$), которые обеспечивают поляронной проводимости вплоть до температуры ~ 400 К [13,14]. В конгруэнтном кристалле LiNbO_3 количество дефектов Nb_{Li} составляет примерно ~ 1 mol.% [15]. В идеальном стехиометрическом кристалле ($R = 1$), в котором идеальный порядок чередования катионов вдоль полярной оси (Li, Nb , вакантный октаэдр), дефекты Nb_{Li} отсутствуют. В реальных кристаллах LiNbO_3 , по составу близких к стехиометрическому, концентрация дефектов Nb_{Li} очень мала. Дефекты Nb_{Li} имеют эффективный заряд $+4|e|$, где e — заряд электрона, по отношению к решетке. Компенсация заряда для выполнения условия электронейтральности осуществляется другими точечными дефектами, в частности, дефектами (V_{Li}) — вакансиями в положении катионов Li^+ идеальной структуры стехиометрического состава [4]. Дефекты V_{Li} — преобладающие точечные дефекты в структуре нелегированного конгруэнтного кристалла LiNbO_3 . Они являются дырочными ловушками с энергией захвата дырки -0.44 eV [16]. Согласно модели компенсации дефектов Nb_{Li} литиевыми вакансиями (V_{Li}) [4], концентрацию точечных дефектов V_{Li} и Nb_{Li} в кристаллической решетке реальных беспримесных кристаллов LiNbO_3 (6.0 wt.% K_2O) и LiNbO_3 можно рассчитать по формулам [17]:

$$C(\text{V}_{\text{Li}}) = 100 \times \left(\frac{4 - 4\text{Li}/\text{Nb}}{5 + \text{Li}/\text{Nb}} \right), \quad (1)$$

$$C(\text{Nb}_{\text{Li}}) = C(\text{V}_{\text{Li}})/4. \quad (2)$$

Для расчета концентрации дефектов V_{Li} и Nb_{Li} в структуре сильно легированных кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (4.46–6.50 mol.% ZnO) можно, использовались формулы, предложенные в работе [17]:

$$C(\text{V}_{\text{Li}}) = 100 \times \left(\frac{1 - \text{Li}/\text{Nb}}{2} \right), \quad (3)$$

$$C(\text{Nb}_{\text{Li}}) = 0. \quad (4)$$

Из формул (1–4) видно, что для расчетов концентрации точечных дефектов V_{Li} и Nb_{Li} необходимо знать отношение $R = \text{Li}/\text{Nb}$ в кристалле LiNbO_3 . Определить

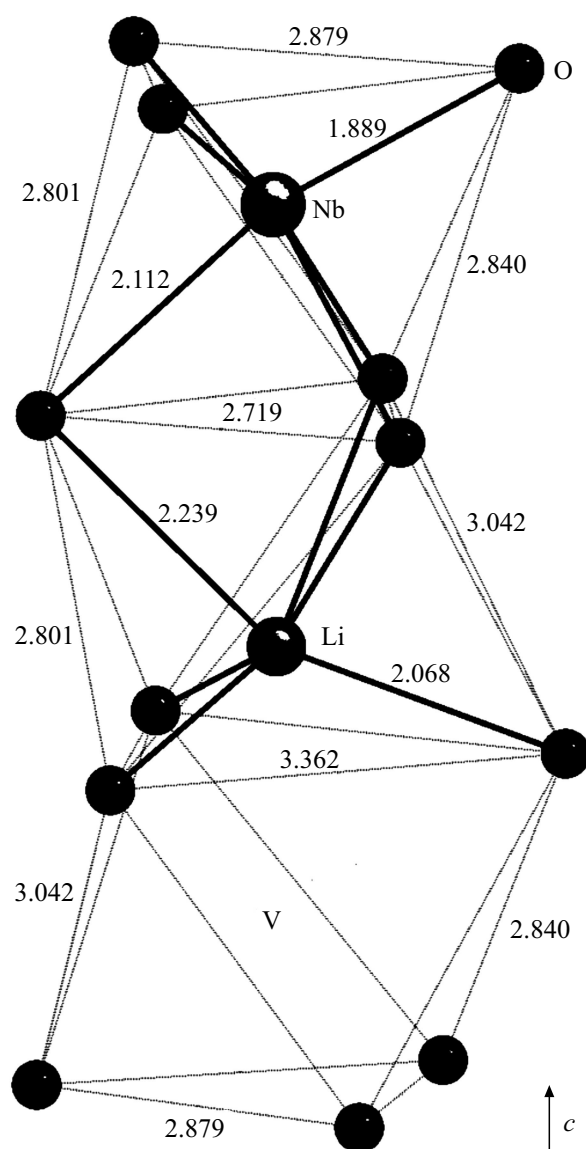


Рис. 4. Кислородно-октаэдрические кластеры NbO_6 , LiO_6 VO_6 структуры кристалла LiNbO_3 .

величину R можно по ИК-спектрам поглощения в области валентных колебаний OH^- -групп. Кристалл LiNbO_3 состоит из не эквивалентных друг другу кислородно-октаэдрических кластеров NbO_6 , LiO_6 , $\text{Nb}_{\text{Li}}\text{O}_6$, $\text{V}_{\text{Li}}\text{O}_6$ и др. (рис. 4), в которых, к тому же, атомы кислорода связаны с атомами водорода водородной связью. Наличие водородной связи приводит к образованию в кристалле LiNbO_3 комплексных дефектов различного типа ($\text{Nb}_{\text{Li}}\text{-OH}$, $\text{V}_{\text{Li}}\text{-OH}$ и др.). При этом локализация в структуре LiNbO_3 атомов водорода определяется составом кристалла, а также способом его легирования [9]. Такая особенность структуры гетеродесмического кристалла LiNbO_3 позволяет определить величину $R = \text{Li}/\text{Nb}$ по ИК-спектрам поглощения в области валентных колебаний OH^- -групп ($3400\text{--}3550$ cm^{-1}) по величине отноше-

Фотоэлектрические параметры ФИРС, ширина запрещенной зоны, отношение Li/Nb, концентрация OH⁻-групп ($C(\text{OH})/\text{cm}^{-3}$), количество точечных дефектов Nb_{Li} и V_{Li} в кристаллах ниобата лития при T_k

Кристалл	E , eV	E_{PV} , kV/cm	E_D , kV/cm	θ , °	V_{Li} , mol.%	Nb_{Li} , mol.%	Li/Nb	$C(\text{OH})$, cm^{-3}
LiNbO_3 stoich (6.0 wt% K_2O)	3.379	6.855	2.508	46	0.60	0.15	0.991	$4.03 \cdot 10^{16}$
* LiNbO_3 cong	3.780	6.232	0.81	—	3.64	0.91	0.946	$8.15 \cdot 10^{16}$
$\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (0.004)	3.685	4.82	1.256	18	3.24	0.81	0.952	$1.52 \cdot 10^{17}$
* $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (0.07)	3.659	6.075	0.65	—	4.88	1.22	0.928	$1.55 \cdot 10^{17}$
$\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (1.19)	3.609	4.73	2.313	23	2.68	0.67	0.960	$1.65 \cdot 10^{17}$
$\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (1.40)	3.626	8.203	1.159	16.5	2.16	0.54	0.968	$1.44 \cdot 10^{17}$
$\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (2.01)	3.632	4.783	1.384	20	2.16	0.54	0.968	$1.58 \cdot 10^{17}$
* $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (4.46)	4.001	6.551	0.491	—	3.60	0	0.928	$2.66 \cdot 10^{16}$
* $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (4.54)	3.953	6.823	0.22	—	2.40	0	0.952	$2.66 \cdot 10^{16}$
* $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (6.50)	3.950	7.721	0.48	—	1.35	0	0.973	$4.00 \cdot 10^{16}$

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

ния интенсивностей полос поглощения с частотами 3480 и 3465 cm^{-1} [5,17].

ИК-спектры поглощения исследованных кристаллов LiNbO_3 представлены на рис. 1. Полоса с частотой 3465 cm^{-1} соответствует валентным колебаниям атомов водорода в комплексном дефекте $\text{Nb}_{\text{Li}}\text{-OH}$ и является характерной для структуры высокосовершенного кристалла стехиометрического состава, в котором атомы водорода локализуются только в одной позиции, расположенной на полярной оси [5,18]. В спектре такого высокосовершенного кристалла присутствует только одна узкая линия ($s = 3.0 \text{ cm}^{-1}$) с частотой 3465 cm^{-1} [5,18]. В спектре ИК-поглощения исследованного нами стехиометрического кристалла LiNbO_3 stoich (6.0 wt% K_2O), присутствуют три линии с частотами 3465, 3480, 3488 cm^{-1} , что свидетельствует о трех позициях атомов водорода в этом кристалле. Для идеального стехиометрического кристалла, в котором концентрация дефектов Nb_{Li} равна нулю, должна быть равна нулю и интенсивность линии с частотой 3480 cm^{-1} . Линия с частотой 3480 cm^{-1} соответствует валентным колебаниям атомов водорода в дефектном комплексе $\text{V}_{\text{Li}}\text{-OH}$ и является характерной для кристалла конгруэнтного состава ($R = 0.946$) [19]. Отношение интенсивностей линий с частотами 3480 и 3465 cm^{-1} ($I_{rel} = I_{3480}/I_{3465}$) при переходе от конгруэнтного кристалла к стехиометрическому практически линейно уменьшается с увеличением величины $R = \text{Li/Nb}$ [20,21]. Рассчитанные значения величин Li/Nb представлены в таблице.

На рис. 5 (a–b) приведена зависимость интенсивности линии с частотой 3480 cm^{-1} и рассчитанной нами концентрации дефектов Nb_{Li} от состава исследованных кристаллов LiNbO_3 . Видно, что концентрационное по-

ведение интенсивности линии с частотой 3480 cm^{-1} хорошо коррелирует с рассчитанным количеством дефектов Nb_{Li} вне зависимости от состава кристалла, за исключением сильнолегированных кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (4.46–6.50 mol.% ZnO). Из рис. 5, a, b видно также, что интенсивность линии с частотой 3480 cm^{-1} в спектре кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (4.46–6.50 mol.% ZnO) не равна нулю, что свидетельствует о наличии в структуре кристаллов дефектов Nb_{Li} . Этот результат подтверждает вывод работы [22], в которой по данным полнопрофильного рентгеноструктурного анализа показано, что в структуре сильно легированных кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (4.76–5.19 mol.% ZnO) присутствуют дефекты Nb_{Li} и не подтверждает данные работы [23], согласно которым в структуре сильно легированных кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ нет точечных дефектов Nb_{Li} . Таким образом, из полученных данных следует, что для кристалла LiNbO_3 cong и для слаболегированных кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (0.004–2.01 mol.% ZnO), характеризующихся высоким содержанием дефектов Nb_{Li} должен быть значительным поляронный вклад в общую проводимость.

Величину поляронного вклада в общую проводимость кристалла LiNbO_3 можно оценить из спектров фотолюминесценции. Спектры фотолюминесценции кристаллов LiNbO_3 разного состава определяются особенностями статистического распределения по октаэдрам O_6 точечных дефектов Nb_{Li} , V_{Li} и др. (центров свечения) и представляют собой широкие полосы с основными максимумами при 390, 440, 500, 565 и 620 nm, рис. 2. Вклад в уширение полос может вносить беспорядок, обусловленный разным расстоянием Nb-O ($\text{Nb}_{\text{Li}}\text{-O}$) и вследствие разного расположения в кислородно-окта-

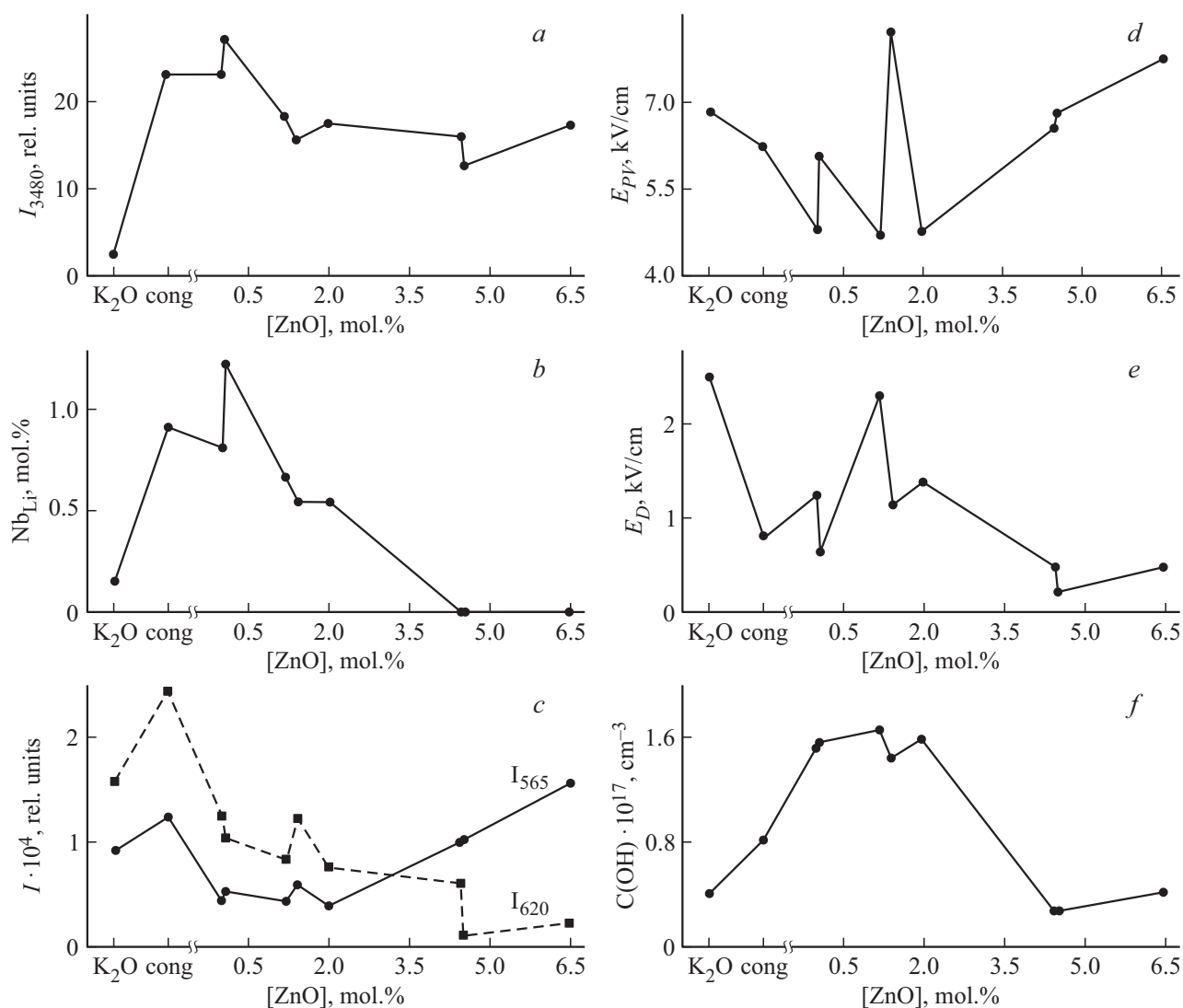


Рис. 5. Зависимости интенсивности линии с частотой 3480 см^{-1} в спектре ИК-поглощения в области валентных колебаний OH^- -групп (a), концентрации точечных дефектов Nb_{Li} (b), интенсивности люминесценции (I_{565} и I_{620}) центров свечения, связанных с дефектом Nb_{Li} (c), фотовольтаического (d) и диффузионного (e) полей, концентрации OH^- -групп (f) от концентрации цинка в исследуемых кристаллах LiNbO_3 .

эдрическом кластере NbO_6 ($\text{Nb}_{\text{Li}}\text{O}_6$) атомов водорода, связанных водородной связью с атомом кислорода. Из рис. 2 видно, что спектры фотолюминесценции кристаллов LiNbO_3 (6.0 wt.% K_2O), LiNbO_3 и $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (0.004–6.50 mol.% ZnO) состоят из широкого люминесцентного гало в видимой области спектра с максимумом при 600 nm (2.07 eV) для кристаллов LiNbO_3 (6.0 wt.% K_2O), LiNbO_3 и слаболегированных кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (0.004, 1.19, 1.40, 2.01 mol.% ZnO) и с максимумом при 500 nm (2.48 eV) для сильнолегированных кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (4.46, 4.54, 6.50 mol.% ZnO). Каждый спектр состоит из набора элементарных полос излучения, природа которых обусловлена разными центрами свечения. Разделение спектров на составляющие по основным центрам свечения проводили на основании литературных данных:

620 — $\text{Nb}_{\text{Nb}}-\text{Nb}_{\text{Li}}$, 565 — Nb_{Li} , 500 — V_{Li} , 440 — Nb_{Nb} и 390 nm — V_{Nb} [12,24–26]. Кроме того, в спектре кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (4.46, 4.54, 6.50 mol.% ZnO) наблюдается ряд дополнительных полос излучения при 460 и 710 nm.

В кластере NbO_6 атом Nb смещен вдоль полярной оси на 0.26 Å из centrosymmetric положения [4]. При этом существуют два разных расстояния между атомом Nb и шестью атомами O (2.112 и 1.889 Å), рис. 4, что приводит к появлению отличного от нуля дипольного момента в направлении полярной оси и наличию сегнетоэлектричества. Кроме того, кислородный октаэдр NbO_6 по размерам меньше октаэдра LiO_6 , что, в том числе, определяет порядок вхождения легирующей примеси в решетку кристалла LiNbO_3 . Интенсивность излучения может зависеть от расстояния между

атомами. Причем чем ближе атомы друг к другу и, возможно, чем менее искаженной является кислородная подрешетка, тем сильнее происходит тушение люминесценции. Так излучательная рекомбинация от пары Nb-O в кластере NbO_6 тушится за счет относительно малого расстояния между атомами Nb и O, рис. 4. С другой стороны, образование дефекта Nb_{Li} приводит к относительно большей интенсивности люминесценции в $LiNbO_{3cong}$ из-за большего размера кластера $Nb_{Li}O_6$, рис. 4. Из рис. 2, *a* видно, что наибольший вклад в фотолюминесценцию кристалла $LiNbO_{3cong}$ вносят центры свечения в виде глубоких электронных ловушек $Nb_{Li}-Nb_{Nb}$ с максимумом при 620 nm и Nb_{Li} с максимумом при 565 nm. Увеличение величины $R = Li/Nb$ приводит к тушению люминесцентного гало на 32%, что говорит об уменьшении количества дефектов Nb_{Li} . Однако при этом люминесценция от центров свечения с участием дефектов Nb_{Li} полностью не исчезает в кристалле $LiNbO_{3stoich}$ (6.0 wt.% K_2O). Этот факт свидетельствует о наличии дефектов Nb_{Li} в кристалле $LiNbO_{3stoich}$ (6.0 wt.% K_2O) и убедительно подтверждает данные ИК-спектроскопии. Из рис. 1 видно, что интенсивность линии с частотой 3480 cm^{-1} , являющейся характерной для кристалла конгруэнтного состава, в котором концентрация дефектов Nb_{Li} максимальна, не равна нулю в спектре кристалла $LiNbO_{3stoich}$ (6.0 wt.% K_2O).

На особенности электронной релаксации в зонной структуре $LiNbO_3$ разного состава и, соответственно, на особенности фотолюминесценции кристалла $LiNbO_3$ может оказывать заметное влияние водородная связь. Наличие водородных связей приводит к существенному изменению волновых функций внешних электронных орбиталей ионов кислорода и параметров его электронной поляризуемости, а также к заметному искажению кислородно-октаэдрических кластеров NbO_6 , определяющих электрооптические и люминесцентные свойства кристалла $LiNbO_3$ [27,28]. Концентрация OH^- -групп, рассчитанная из спектра ИК-поглощения по методу Клавира [11], в исследованных кристаллах $LiNbO_3$ дана в таблице. Видно, что минимальная концентрация OH^- -групп, как и минимальная концентрация дефектов Nb_{Li} , наблюдается в кристалле $LiNbO_{3stoich}$ (6.0 wt.% K_2O) и в сильно легированных кристаллах $LiNbO_3 : Zn(4.46-6.50\text{ mol.}\% ZnO)$. Можно предположить, что уменьшение концентрации OH^- -групп, входящих в состав комплексных дефектов, будет приводить к увеличению количества междоузельных протонов H^+ , что может обуславливать более высокую протонную проводимость и более эффективную излучательную рекомбинацию в видимой области спектра с их участием в качестве множественных мелких акцепторных уровней. При этом будет уменьшаться электронный вклад в электрическую проводимость [7].

В то же время, из рис. 5, *b* и таблицы видно, что для исследованных кристаллов не наблюдается строгой корреляции между величиной $R = Li/Nb$ и концентрацией OH^- -групп. Это может быть обусловлено тем,

что величина протонной проводимости (при одинаковой концентрации гидроксильных OH^- -групп в кристалле) определяется энергией связи O-H. Для разных атомов водорода, локализованных в структуре кристалла в составе комплексных дефектов в разных позициях, она различна. Действительно в спектре ИК-поглощения кристаллов в области валентных колебаний OH^- -групп наблюдается несколько линий (рис. 1), что свидетельствует о разных квазиупругих постоянных O-H-связей в комплексных дефектах различного вида. Причем, различия в частотах валентных колебаний OH^- -групп для линий одной природы, в спектрах кристаллов разного состава, могут достигать 50 cm^{-1} , рис. 1. Наличие разных позиций атомов водорода в структуре кристалла $LiNbO_3$ может привести к изменению положения энергетических уровней в запрещенной зоне, что, по-видимому, может проявиться в спектрах фотолюминесценции.

Из рис. 2, *a* и рис. 5, *c* видно, что внедрение малых концентраций цинка ($[ZnO] < 2.00\text{ mol.}\%$) в структуру конгруэнтного кристалла $LiNbO_3$ сопровождается снижением излучательной рекомбинации дефектов Nb_{Li} . Этот факт можно объяснить плавным вытеснением цинком дефектов Nb_{Li} с одновременным уменьшением компенсационных дефектов (V_{Li} и V_{Nb}) в структуре кристалла $LiNbO_3$. Интересно отметить и тот факт, что в спектрах фотолюминесценции кристаллов $LiNbO_3 : Zn(0.004-2.01\text{ mol.}\% ZnO)$ не возникает полос излучения, связанных с дефектами Zn_{Nb} , Zn_{Li} и др., обусловленных наличием примесных ионов Zn^{2+} в структуре кристалла. Такая особенность говорит об образовании в запрещенной зоне, вблизи дна зоны проводимости, множества мелких уровней энергий, так называемых „уровней прилипания“ [29], что должно увеличивать фотопроводимость кристаллов и, как следствие, уменьшать фоторефрактивный эффект.

Дальнейшее увеличение концентрации цинка в структуре кристалла $LiNbO_3$ приводит к смещению люминесцентного гало на $\sim 100\text{ nm}$ за счет образования новых каналов рекомбинации с участием дефектов, обусловленных цинком. Из рис. 2, *b* видно, что центры свечения, обусловленные наличием дефектов Nb_{Li} (максимум при 565 nm), присутствуют в спектрах сильно легированных кристаллов $LiNbO_3 : Zn(4.46-6.50\text{ mol.}\% ZnO)$. Этот факт, как и данные ИК-спектроскопии, противоречит точке зрения, высказанной в работе [23], согласно которой в сильно легированных кристаллах отсутствуют дефекты Nb_{Li} . Вероятно, наблюдаемые авторами [23] эффекты, которые они отнесли к изменениям за счет уменьшения в кристалле концентрации дефектов Nb_{Li} , обусловлены изменением механизма внедрения Zn в структуру кристалла $LiNbO_3$.

Для понимания процессов переноса фотоиндуцированных зарядов в кристаллах $LiNbO_3$ разного состава и захвата их на ловушках различного уровня есть необходимость исследовать влияние OH^- -групп на фотоиндуцированное рассеяние света и фоторефрактивные характеристики исследуемых кристаллов. Картины ФИРС

кристаллов LiNbO_3 (6.0 wt% K_2O), $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ и $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (0.004–6.5 mol.% ZnO) приведены на рис. 3. В таблице приведены значения фотовольтаического (E_{PV}) и диффузионного (E_D) полей, а также ширины запрещенной зоны исследованных кристаллов LiNbO_3 , рассчитанные из характеристик индикатрисы спекл-структуры ФИРС по методике, изложенной в работе [12]. Видно, что наибольшими фотовольтаическими полями обладают кристаллы $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$, $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (0.07, 1.40 mol.% ZnO) и сильно легированные кристаллы $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (4.46, 4.54, 6.50 mol.% ZnO). Для кристалла LiNbO_3 (6.0 wt% K_2O) и слаболегированных кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (0.004, 1.19, 1.40, 2.01 mol.% ZnO) характерно более высокое значение напряженности диффузионного поля и меньшее значение ширины запрещенной зоны по сравнению с кристаллами других составов, таблицы. Обнаруженные отличия в значениях фотополей могут быть обусловлены особенностями сложной дефектной структуры исследованных кристаллов LiNbO_3 . Разнообразие дефектов и особенности взаимодействий между структурными единицами в гетеродесмическом кристалле LiNbO_3 должны приводить к появлению множества локализованных уровней энергий в запрещенной зоне, расположение которых определяется составом и тонкими особенностями упорядочения структурных единиц кристалла. При этом наблюдается корреляция в концентрационном поведении дефектов Nb_{Li} , интенсивности полос излучения, обусловленных дефектами Nb_{Li} и величины напряженности фотовольтаического поля.

На рис. 5, *c–e* представлены зависимости напряженности фотовольтаического поля и интенсивности полос излучения (I_{565} и I_{620}), обусловленных дефектами Nb_{Li} , от концентрации цинка в структуре кристалла LiNbO_3 . Видно, что в области концентраций от 0–1.19 mol.% ZnO происходит уменьшение фотовольтаического поля и уменьшение интенсивности свечения, обусловленной дефектами Nb_{Li} . Последний факт свидетельствует об уменьшении количества глубоких ловушек захвата электронов Nb_{Li} . Но, поскольку преимущественным механизмом фоторефракции в кристалле LiNbO_3 является фотовольтаический [4], то в области от 0 до 1.19 mol.% ZnO должно происходить образование мелких донорных уровней у дна зоны проводимости, что увеличивают фотопроводимость кристалла. Этот вывод подтверждается результатами работы [23], в которой показано, что увеличение концентрации цинка в кристалле LiNbO_3 приводит к увеличению фотопроводимости. Кроме того, в данных кристаллах по сравнению с кристаллом $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$, наблюдается повышение концентрации гидроксильных групп (таблица), что может влиять на изменение поляризуемости кислородно-октаэдрических кластеров MeO_6 .

Из рис. 5, *c, d* видно также, что увеличение концентрации с 2.01 до 6.5 mol.% ZnO в кристалле LiNbO_3 приводит к увеличению величины напряженности фотовольтаического поля E_{PV} и интенсивности максимума люминесценции при 565 nm (I_{565}), а также к снижению

интенсивности максимума люминесценции при 620 nm (I_{620}), обусловленных, соответственно, дефектами Nb_{Li} и биполярном $\text{Nb}_{\text{Li}}-\text{Nb}_{\text{Nb}}$. Согласно работе [23] увеличение E_{PV} можно объяснить с точки зрения увеличения значения фотовольтаической постоянной $k\alpha$ в области концентрации $3 < \text{Zn} < 5$ at.%. Однако, фотопроводимость в данной концентрационной области растет по гиперболическому закону [30]. При этом происходит разрушение биполярной пары $\text{Nb}_{\text{Li}}-\text{Nb}_{\text{Nb}}$ за счет увеличения концентрации дефектов Zn_{Li} . В структуре кристалла LiNbO_3 цинк может вытеснять не только дефекты Nb_{Li} , но и литий из основных позиций, образуя дефекты Zn_{Li} , что приводит к увеличению количества глубоких дырочных центров захвата в виде дефектов V_{Li} с энергией $E = -0.44$ eV [16]. С другой стороны, увеличение интенсивности максимума люминесценции при 565 nm можно объяснить также внедрением катионов цинка в ниобиевый октаэдр с образованием дефектов Zn_{Nb} и одновременным уменьшением концентрации дефектов Nb_{Li} . Однако, согласно данным работы [23], это возможно только при концентрациях $\text{ZnO} > 7.00$ mol.%. Кроме того, в таких столь сильно легированных кристаллах наблюдается существенно более низкое по сравнению с другими кристаллами содержание OH^- -групп, а также увеличение ширины запрещенной зоны на 0.3–0.4 eV, таблица. Таким образом, можно сделать вывод, что с повышением концентрации цинка в сильно легированных кристаллах $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ происходит несколько параллельных процессов, приводящих к уменьшению эффекта фоторефракции: увеличение фотопроводимости *n*- и *p*-типа за счет увеличения концентрации цинка и увеличения числа межузельных протонов H^+ , уменьшения числа центров захвата в виде биполярной пары $\text{Nb}_{\text{Li}}-\text{Nb}_{\text{Nb}}$ с увеличением свечения от полярона малого радиуса Nb_{Li} .

4. Заключение

Таким образом, в сильно легированных кристаллах $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (4.46–6.50 mol.% ZnO) обнаружено заметное уменьшение концентрации OH^- -групп и увеличение концентрации межузельных протонов H^+ , напряженности фотовольтаического поля, ширины запрещенной зоны и излучательной рекомбинации в зеленой области спектра. Для слабо легированных кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (0.004–2.01 mol.% ZnO) увеличение концентрации OH^- -групп и снижение люминесценции от центров свечения с участием Nb_{Li} приводит к уменьшению величины напряженности диффузионного и фотовольтаического полей за счет образования мелких энергетических уровней энергии в близи дна зоны проводимости. Кроме того, величина протонной проводимости в кристалле LiNbO_3 зависит от особенностей локализации атомов водорода в его структуре и различна для кристаллов разного состава. В стехиометрическом кристалле LiNbO_3 (6.0 wt% K_2O) атомы водорода об-

разуют водородные связи преимущественно с одним из атомов кислорода кислородно-октаэдрического кластера NbO_6 , что приводит к их заметному искажению, снижению ширины запрещенной зоны, увеличению вклада в протонную проводимость и уменьшению излучательной рекомбинации центров свечения Nb_{Nb} и Nb_{Li} . В структуре кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ атомы водорода входят в состав комплексных дефектов Me-OH и $\text{Me-OH-Me}(\text{V}_{\text{Li}})$ (Me — примесный (Zn) или основной (Li, Nb) катион) и не оказывают такого заметного влияния на кислородно-октаэдрические кластеры NbO_6 , ширину запрещенной зоны и протонную проводимость, как в стехиометрическом кристалле. Рассчитанная в работе концентрационная зависимость дефектов Nb_{Li} коррелирует с концентрационной зависимостью интенсивности линии с частотой $\sim 3480 \text{ cm}^{-1}$ спектра ИК-поглощения. Этот факт позволяет оценить концентрацию точечных дефектов Nb_{Li} в кристаллах ниобата лития разного состава.

Благодарности

Авторы выражают благодарность В.Б. Пикулеву за помощь в постановке эксперимента по фотолюминесценции и обсуждение экспериментальных данных.

Финансирование работы

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ, грант № 20-33-90078.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии у них конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Ю.С. Кузьминов. Электрооптический и нелинейно-оптический кристалл ниобата лития. Наука, М. (1987). С. 9–24.
- [2] K.K. Wong. Properties of Lithium Niobate. INSPEC-The institution of Electrical Engineers. London, UK (2002). 143 p.
- [3] L. Arizmendi. Phys. Status Solidi A **201**, 2, 253 (2004).
- [4] Н.В. Сидоров, Т.Р. Волк, Б.Н. Маврин, В.Т. Калинин. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны. Наука, М. (2003) С. 13–56.
- [5] K. Lengyel, A. Peter, L. Kovacs, G. Corradi, L. Palfavi, J. Hebling, M. Unferdorben, G. Dravec, I. Hajdara, Zs. Szaller, K. Polgar. Appl. Phys. Rev. **2**, 4, 040601 (2015).
- [6] E. Kratzig. Ferroelectrics **21**, 1, 635 (1978).
- [7] F. Jermann, M. Simon, E. Kratzig. J. Opt. Soc. Am. B **12**, 11, 2066 (1995).
- [8] D.A. Bryan, Robert Gerson, H.E. Tomaschke. Appl. Phys. Lett. **44**, 9, 847 (1984).
- [9] М.Н. Палатников, Н.В. Сидоров, О.В. Макарова, И.В. Бирюкова. Фундаментальные аспекты технологии сильно легированных кристаллов ниобата лития. КНЦ РАН, Апатиты (2017). 241 с.
- [10] M.N. Palatnikov, N.V. Sidorov. Oxide electronics and functional properties of transition metal oxides. NOVA Science Publishers, USA (2014). P. 31–168.
- [11] S. Klauer, M. Wöhlecke, S. Kapphan. Phys. Rev. B **45**, 6, 2786 (1992).
- [12] M. Goulikov, M. Imlau, Th. Woike. Phys. Rev. B **77**, 23, 235110 (2008).
- [13] И.Ш. Ахмадуллин, В.А. Голенищев-Кутузов, С.А. Мигачев. ФТТ **40**, 6, 1109 (1998).
- [14] O. Schirmer, O. Thiemann, M. Wöhlecke. J. Phys. Chem. Solids **52**, 1, 185 (1991).
- [15] A.P. Wilkinson, A.K. Cheerham, R.H. Jarman. J. Appl. Phys. **74**, 5, 3080 (1993).
- [16] H.J. Donnerberg, S.M. Tomlinson, C.R.A. Catlow. J. Phys. Chem. Solids **52**, 1, 201 (1991).
- [17] М.И. Саллум, О.С. Грунский, А.А. Маньшина, А.С. Тверьянович, Ю.С. Тверьянович. Изв. РАН. Сер. хим. **73**, 11, 2162 (2009).
- [18] K. Polgar, A. Peter, L. Kovacs, G. Corradi, Zs. Szaller. J. Cryst. Growth **177**, 3–4, 211 (1997).
- [19] N. Iyi, K. Kitamura, F. Izumi, J.K. Yamamoto, T. Hayashi, H. Asano, S. Kimura. Chem. J. Solid Status. **101**, 2, 340 (1992).
- [20] G. Dravec, L. Kovács. Appl. Phys. B **88**, 2, 305 (2007).
- [21] G. Dravec, L. Kovács, A. Peter, K. Polgar, P. Bourson. Phys. Status Solidi C **4**, 3, 1313 (2007).
- [22] Н.В. Сидоров, Н.А. Теплякова, А.А. Яничев, М.Н. Палатников, О.В. Макарова, Л.А. Алешина, А.В. Кадетова. Неорган. материалы **53**, 5, 491 (2017).
- [23] T. Volk, B. Maximov, T. Chernaya, N. Rubinina, M. Wöhlecke, V. Simonov. Appl. Phys. B **72**, 6, 647 (2001).
- [24] В.Ю. Яковлев, Е.В. Кабанова, Т. Вебер, П. Пауфлер. ФТТ **43**, 8, 1520 (2001).
- [25] D.M. Krol, G. Blasse, R.C. Powell. J. Chem. Phys. **73**, 1, 163 (1980).
- [26] C. Fischer, M. Wöhlecke, T. Volk, N. Rubinina. Phys. Status Solidi A **137**, 1, 247 (1993).
- [27] С.В. Евдокимов, А.В. Яценко. Кристаллография **48**, 4, 594 (2003).
- [28] J.M. Cabrera, J. Olivares, M. Carrascosa, J. Rams, R. Müller, E. Déguez. Adv. Phys. **45**, 5, 349 (1996).
- [29] А.А. Блистанов, В.М. Любченко, А.Н. Горюнова. Кристаллография **43**, 1, 86 (1998).
- [30] T. Volk, M. Wöhlecke, N. Rubinina, A. Reichert, N. Razumovski. Ferroelectrics **183**, 1, 291 (1996).

Редактор Т.Н. Василевская