

02

Исследование структурного совершенства монокристаллов ниобата лития разного состава и генезиса методом ИК спектроскопии в области валентных колебаний водородных связей

© Л.А. Бобрева¹, Н.В. Сидоров¹, Н.А. Теплякова^{1,¶}, М.Н. Палатников¹, С.А. Климин^{2,¶¶}, Н.Н. Новикова²¹ Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева
Федерального исследовательского центра „Кольский научный центр РАН“,
184209 Апатиты, Мурманская обл., Россия² Институт спектроскопии РАН,
108840 Москва, Троицк, Россия

e-mail: ¶ n.teplakova@ksc.ru, ¶¶ klimin@isan.troitsk.ru

Поступила в редакцию 09.06.2021 г.

В окончательной редакции 02.09.2021 г.

Принята к публикации 10.09.2021 г.

По ИК спектрам поглощения выполнен анализ комплексных дефектов, обусловленных наличием в структуре кристалла водородных связей, в номинально чистых кристаллах ниобата лития с разным отношением Li/Nb, в кристаллах, легированных магнием и цинком, в широком диапазоне концентраций ($\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(0.19\text{--}5.91 \text{ mol.}\% \text{ MgO})$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(0.04\text{--}6.5 \text{ mol.}\% \text{ ZnO})$) и в кристаллах двойного легирования ($\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0.24):\text{Mg}(0.63 \text{ wt.}\%)$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}(0.25):\text{Mg}(0.75 \text{ wt.}\%)$), полученных по технологии прямого легирования расплава, а также в кристалле двойного легирования ($\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05 \text{ mol.}\% \text{ MgO}):\text{Fe}(0.009 \text{ mol.}\% \text{ Fe}_2\text{O}_3)$), выращенном из шихты, синтезированной с использованием технологии гомогенного легирования магнием и железом Nb_2O_5 . Выявлено влияние легирующих примесей на концентрацию ОН-групп, вид и локализацию комплексных дефектов в структуре кристалла. Показано, что изменение количества позиций атомов водорода в структуре кристалла LiNbO_3 позволяет с достаточной точностью судить о соответствии его состава стехиометрическому или конгруэнтному составу. Для легированных кристаллов разного состава получены данные, свидетельствующие об изменении при прохождении концентрационных порогов характера комплексообразования ОН-групп с точечными дефектами катионной подрешетки с образованием дефектов: $\text{Me}_{\text{Li}}\text{--OH}^-$, $\text{Me}_{\text{Li}}\text{--Me}_{\text{Nb}}\text{--OH}$. При этом вследствие изменения механизма вхождения легирующего катиона в структуру кардинально изменяются свойства кристалла. Вклад в различие частот (и соответственно в значение квазиупругих постоянных связей О–Н) в спектре конгруэнтного кристалла и легированных кристаллов может вносить также различие электроотрицательностей и ионных радиусов основных и легирующих катионов.

Ключевые слова: кристалл ниобата лития, легирование, комплексные и точечные структурные дефекты, ИК спектроскопия поглощения, валентные колебания ОН-групп.

DOI: 10.21883/OS.2022.01.51904.12-21

Введение

Сегнетоэлектрический монокристалл ниобата лития (LiNbO_3) характеризуется высоким значением спонтанной поляризации, имеет высокие электрооптические, нелинейно-оптические коэффициенты, обладает хорошо регулируемым фоторефрактивным эффектом и является одним из универсальных функциональных материалов для генерации второй гармоники, электрооптических модуляторов, оптических переключателей, голографической записи информации [1,2]. Важным преимуществом ниобата лития является возможность управления физическими характеристиками кристалла в широких пределах путем варьирования состояния его дефектной структуры. Одной из особенностей кристаллов LiNbO_3 , выращенных в воздушной атмосфере, является присутствие в структуре дефектов в виде гидроксильных групп (OH^-) [3–9]. Механизм включения атома водорода в

кристаллическую решетку кристалла LiNbO_3 не совсем понятен. Считается, что он входит в решетку из воздушной атмосферы во время роста кристалла LiNbO_3 [3,10]. Атом водорода вследствие малого размера и относительно слабая водородная связь обладают высокой чувствительностью к изменениям кристаллического поля, возникающим при изменении отношения Li/Nb и легировании кристалла, что приводит к изменениям основных параметров полосы в ИК спектре поглощения в области валентных колебаний OH^- -групп. Этот факт используется для изучения дефектной структуры кристалла.

Положение атомов водорода, связанных с атомом кислорода водородной связью, в структуре нестехиометрических кристаллов меняется в зависимости от вида и концентрации легирующей примеси. Присутствие атомов водорода в структуре кристалла LiNbO_3 приводит к образованию с основными (Nb^{5+} и Li^+) и легирующими катионами (Me) комплексных дефектов: $V_{\text{Li}}\text{--OH}$,

$\text{Nb}_{\text{Li}}-\text{OH}$, $\text{Me}-\text{OH}$, $\text{Me}-\text{OH}-\text{Me}$ [3–9]. Наличие OH^- -групп играет важную роль в формировании вторичной структуры и физических характеристик кристалла: повышает низкотемпературную проводимость, понижает эффект фоторефракции и величину коэрцитивного поля [3,7]. Кристаллы LiNbO_3 , выращенные в разных условиях воздушной атмосферы по разным технологиям, содержат различные концентрации OH^- -групп. Концентрацию OH^- -групп можно изменять путем нагрева в соответствующей атмосфере кристаллов LiNbO_3 [6].

Метод ИК спектроскопии в области валентных колебаний OH^- -групп наиболее чувствителен к наличию и локализации OH^- -групп в структуре кристалла. Данный метод позволяет изучать тонкие особенности реальной структуры кристаллов LiNbO_3 , обусловленные особенностями локализации в структуре атомов водорода. Это экспресс-метод для сопровождения технологий получения кристаллов ниобата лития, он менее трудоемкий, чем, например, метод рамановской спектроскопии, требует меньше времени для накопления сигнала при регистрации спектра, менее финансово затратный в обслуживании аппаратуры. Кроме того, метод ИК спектроскопии по интенсивности линий, соответствующих валентным колебаниям связей $\text{O}-\text{H}$, позволяет рассчитать концентрацию OH^- -групп в структуре кристалла.

Целью настоящей работы было установление влияния состава кристалла на концентрацию OH^- -групп и характер комплексных дефектов, связанных с OH^- -группами, в номинально чистых кристаллах LiNbO_3 , близких к стехиометрическому ($\text{Li}/\text{Nb} \approx 1$) и конгруэнтному ($\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$, $\text{Li}/\text{Nb} = 0.946$) составов, а также в кристаллах LiNbO_3 одинарного ($\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (0.19–5.91 mol.% MgO), $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (0.04–6.5 mol.% ZnO)) и двойного ($\text{LiNbO}_3:\text{Y}$ (0.24): Mg (0.63 wt.%), $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ (0.25): Mg (0.75 wt.%), $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5.05 mol.% MgO): Fe (0.009 mol.% Fe_2O_3)) легирования, полученных по разным технологиям.

Ранее исследование особенностей структуры кристаллов LiNbO_3 , обусловленных наличием дефектов в виде гидроксильных групп (OH^-), проводилось в работах [3–9]. Однако механизм кардинальной перестройки системы водородных связей в кристалле LiNbO_3 при увеличении концентрации легирующей добавки до сих пор не ясен. Исследованные кристаллы ниобата лития отличаются количеством и типом точечных дефектов в виде глубоких и мелких электронных ловушек, степенью деформации легирующей добавкой кислородных октаэдров (определяющей их поляризуемость) и особенностями упорядочения структурных единиц катионной подрешетки вдоль полярной оси, а следовательно, нелинейно-оптическими, электрическими и фоторефрактивными свойствами. Анализ ИК спектров реальных кристаллов ниобата лития разного состава и генезиса позволяет выявить возможности метода ИК спектроскопии в области колебаний OH^- -групп для оценки структурного совершенства кристаллов ниобата лития, что актуаль-

но для разработки методов сопровождения технологий выращивания монокристаллов ниобата лития.

Результаты и их обсуждение

Расположение атома водорода в структуре кристалла LiNbO_3

В искаженной кислородной плоскости конгруэнтного кристалла LiNbO_3 существует три различные длины $\text{O}-\text{O}$ -связи (272, 288 и 336 pm), что приводит к шести возможным позициям, на которых может расположиться атом водорода, связанный с атомом кислорода водородной связью [6]. Вопрос о позициях атомов водорода даже в структуре чистых нестехиометрических (с разным отношением Li/Nb) и легированных кристаллов ниобата лития на протяжении многих лет является предметом дискуссий [3–14]. Причем ситуация с легированными кристаллами намного сложнее. В легированных кристаллах (особенно в кристаллах двойного и большего легирования, где сложное распределение основных и легирующих катионов по кислородным октаэдрам, существенно зависящее от концентрации и вида легирующих катионов, и где существует более заметное искажение октаэдров легирующими катионами) локализация атомов водорода в структуре кристалла является особенно неоднозначной.

Для локализации атомов водорода, согласно данным работы [13], в структуре кристалла LiNbO_3 имеются следующие позиции. Водород может замещать непосредственно ион Li^+ и находиться в центре кислородного октаэдра O_6 , а также может располагаться в центрах кислородных связей $\text{O}-\text{O}$ в октаэдре, занятом ионом Li^+ , или водородом, или легирующим ионом, в октаэдре, занятом ионом Nb^{5+} или легирующим ионом. Причем длины $\text{O}-\text{O}$ -связей, на которых может располагаться водород, существенно различаются и зависят от состава кристалла, от степени искажения кислородных октаэдров O_6 основными и легирующими катионами. С изменением концентрации легирующих катионов в кристалле будут изменяться характер распределения основных (Li^+ и Nb^{5+}) и легирующих катионов по октаэдрам и соответственно длины связей $\text{O}-\text{O}$, что должно приводить к изменению колебательного спектра в области валентных колебаний OH^- -групп ($3500-3550\text{ cm}^{-1}$) в ИК спектре, а также в спектре КРС в области колебаний ионов кислорода в кислородных октаэдрах ($500-900\text{ cm}^{-1}$) и в области колебаний внутрияктерных ионов ($150-300\text{ cm}^{-1}$).

В литературе существуют несколько моделей локализации атомов водорода в структуре чистого конгруэнтного кристалла ниобата лития, основанных на расчетных данных, на данных ЯМР и данных ИК спектроскопии поглощения. На основании экспериментов по исследованию формы линий ЯМР в поликристалле конгруэнтного ниобата лития и расчетов второго момента линии ЯМР изотопа ^1H в работах [12,15] было

сделано заключение, что атом водорода должен быть расположен внутри вакантного октаэдра $V_{Li}O_6$ в центре самой длинной связи $O-O$ (336 pm). В то же время расчеты потенциального рельефа внутри элементарной ячейки стехиометрического кристалла ниобата лития на основе классического электростатического подхода с применением модифицированного метода точечных мультиполей, выполненные в работах [13,16] методом компьютерного моделирования, свидетельствуют о том, что все гипотетические позиции атомов водорода, находящиеся в центре связей $O-O$, являются неустойчивыми как в идеальной структуре, так и вблизи дефекта V_{Li} . В то же время в работе [4] на основании данных ИК спектроскопии поглощения было сделано предположение, что атомы водорода в чистом конгруэнтном кристалле располагаются в плоскости атомов кислорода на самых коротких связях $O-O$ (272 pm). При этом считается, что самая длинная $O-O$ -связь (336 pm) не занята водородом. Однако этот вывод, по-видимому, можно считать ненадежным, поскольку авторы в расчетах предполагали, что кристалл ниобата лития имеет структуру перовскита, в которой кислородные октаэдры соединены вершинами. На самом деле кристалл ниобата лития относится к гораздо более жесткой структуре псевдоильменита с плотнейшей гексагональной упаковкой, в которой кислородные октаэдры соединены ребрами [17–19]. Согласно данным работ [20,21], основанных на анализе ИК спектров поглощения, предполагается, что атом водорода располагается в верхнем кислородном треугольнике октаэдра NbO_6 , при этом дипольный момент группы OH^- направлен вдоль короткой связи $O-O$, а длина связи $O-H$ составляет 98.8 pm [20]. В работе [4] рассматривается модель, в которой анализируются четыре различных положения атома водорода в структуре кристалла ниобата лития. В этой модели водород располагается на двух коротких $O-O$ -связях перпендикулярно оси Z . Расположение водорода вдоль длинной $O-O$ -связи (336 pm) при этом исключается вследствие того, что расстояние между атомом водорода и ионом кислорода более 99 pm недостаточно для образования водородной связи и возможно только электростатическое взаимодействие. Кроме того, на такую слабую связь будут влиять распределение заряда и ионная поляризуемость ближайших ионов, еще более ее ослабляя. В модели, описанной в работе [4], рассматривается пять энергетически различных позиций атомов водорода в кристалле. Однако в этой модели рассматриваются не учитываемые взаимодействия водорода с другими ионами, помимо образования гидроксильной группы. Появление двух высоких энергетических зон может быть следствием внутренних дефектов из-за дефицита Li в кристалле.

Выполненное в работе [22] компьютерное моделирование положения атома водорода в приближении Борна–Оппенгеймера с целью определения расположения наиболее стабильной конфигурации дефектного кластера с OH^- -группой в структуре кристалла $LiNbO_3$

показало, что в самой стабильной конфигурации водород не находится ни на линии, ни вблизи линии $O-O$ -связи, но расположен вблизи биссектрисы (3.36 Å) кислородного треугольника и наклонен от кислородной плоскости в сторону литиевой вакансии V_{Li} на 4.3° . Длина равновесной OH -связи при этом составляет 0.988 Å. Эти результаты согласуются с результатами предыдущего теоретического исследования [23] и с результатами экспериментов ИК спектроскопии в поляризованном излучении [24]. Положение атомов водорода, связанных с атомом кислорода водородной связью, в структуре нестехиометрических кристаллов меняется в зависимости от отношения Li/Nb , вида и концентрации легирующей примеси [6,11,24–29].

Водородные связи в стехиометрических и конгруэнтных кристаллах $LiNbO_3$

Наличие в структуре монокристалла ниобата лития различных позиций атомов водорода, связанных с атомом кислорода водородной связью, приводит к изменению количества и параметров полос в спектре ИК поглощения в области валентных колебаний водородных связей. В идеальном стехиометрическом кристалле $LiNbO_3$, где отношение $Li/Nb = 1$, катионы Li^+ и Nb^{5+} занимают свои основные позиции в кристаллической решетке и полностью отсутствуют точечные дефекты ниобия в литиевой позиции Nb_{Li} и вакансии лития V_{Li} . Согласно данным работ [3,28], в кристаллической решетке таких кристаллов не существует возможной позиции, которую мог бы занять атом водорода, связанный с атомом кислорода водородной связью. В связи с этим в области частот валентных колебаний в ИК спектрах поглощения идеального стехиометрического кристалла не должно быть полос поглощения, связанных с OH^- -группами.

В структуре реального высокоупорядоченного стехиометрического монокристалла (даже при строгом отношении $Li/Nb = 1$) возможны точечные дефекты в виде рядом стоящих одноименных катионов или вакансий, а также связанные с ними комплексные дефекты, которые обусловлены присутствием атома водорода, связанного с атомом кислорода водородной связью в структуре монокристалла. В работах [3,30] были изучены реальные кристаллы $LiNbO_3$ с разным отношением Li/Nb , полученные методом HTSSG (High temperature top seeded solution growth), из расплава конгруэнтного состава с использованием флюса K_2O , приведены результаты исследования о влиянии состава кристалла на частоту и форму полос поглощения в ИК спектре в области частот валентных колебаний OH^- -групп. По полученным данным [3,30] для номинально чистого конгруэнтного кристалла ($Li/Nb = 0.946$) в ИК спектре регистрировалась широкая полоса поглощения — ее ширина около 30 cm^{-1} , которая имеет расщепление на несколько компонентов с частотами 3467, 3483 и 3488 cm^{-1} . Чем ближе состав кристалла $LiNbO_3$ к стехиометрическому,

тем меньше становилась полуширина полос поглощения с частотами 3466, 3480 и 3488 cm^{-1} . Для реального высокоупорядоченного стехиометрического кристалла ($\text{Li/Nb} = 1$) в ИК спектре наблюдалась единственная узкая полоса поглощения, ширина которой равна 3 cm^{-1} , с частотой 3466 cm^{-1} . В работе [30] считают, что наличие полосы поглощения 3466 cm^{-1} связано с образованием комплексного дефекта OH_{Li}^- , где водород занимает основную позицию Li. Данные работы [5] имеют схожий вывод о позиции атома водорода в структуре кристалла LiNbO_3 , только предполагается, что позиция лития, которую замещает атом водорода, располагается около длинной кислородной связи (336 pm). В работе [5] высказано предложение, что номинально чистый стехиометрический кристалл LiNbO_3 можно рассматривать как кристалл, легированный металлической примесью Me^{5+} . Такой легирующей примесью Me^{5+} можно считать ионы Nb^{5+} , расположенные не в своих позициях. Несмотря на отношение главных компонентов $\text{Li/Nb} = 1$, в структуре кристалла стехиометрического состава LiNbO_3 существуют точечные дефекты катионной подрешетки в виде рядом стоящих одноименных катионов Nb^{5+} . По мнению авторов [5], полоса поглощения с частотой 3466 cm^{-1} соответствует валентным колебаниям OH^- -группы в комплексном дефекте $\text{Me}_{\text{Nb}}^{5+}-\text{OH}^-$. По данным работы [12] в ИК спектре поглощения кристалла LiNbO_3 конгруэнтного состава в области валентных колебаний водородных связей регистрировались полосы поглощения с частотами 3481 и 3489 cm^{-1} , которые соответствуют комплексному дефекту $(V_{\text{Li}})-\text{OH}$. Атом водорода, по мнению авторов работы [12], располагается в вакантных октаэдрах, где ранее находились катионы лития (V_{Li}).

При любом отклонении от стехиометрии ($\text{Li/Nb} \neq 1$) в спектре ИК поглощения наблюдаются несколько (не более шести) более широких полос, свидетельствующих о нескольких позициях атомов водорода в структуре кристалла. Таким образом, изменение количества позиций атомов водорода в структуре монокристалла LiNbO_3 позволяет с достаточной точностью судить о соответствии его состава стехиометрическому составу ($\text{Li/Nb} = 1$). В работах [31,32] были проанализированы спектры ИК поглощения в области частот валентных колебаний OH^- -групп кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$, $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$, $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}:\text{K}_2\text{O}$ (4.5 wt.%), $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}:\text{K}_2\text{O}$ (6.0 wt.%), а также ИК спектры, полученные в работе [3] (рис. 1). В работах [31,32] для номинально чистого конгруэнтного кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ ($\text{Li/Nb} = 0.946$) наблюдаются полосы поглощения с частотами 3470, 3483 и 3486 cm^{-1} ; для кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}:\text{K}_2\text{O}$, полученных методом НТТSSG, в отличие от данных работ [3,30] (где кристаллы также выращивались методом НТТSSG) в ИК спектре в области частот валентных колебаний OH^- -групп наблюдается не одна, а три полосы одинаковой поляризации с частотами 3465, 3480 и 3488 cm^{-1} (рис. 1). Данный факт позволяет сделать вывод, что структура выращенных нами методом НТТSSG кристал-

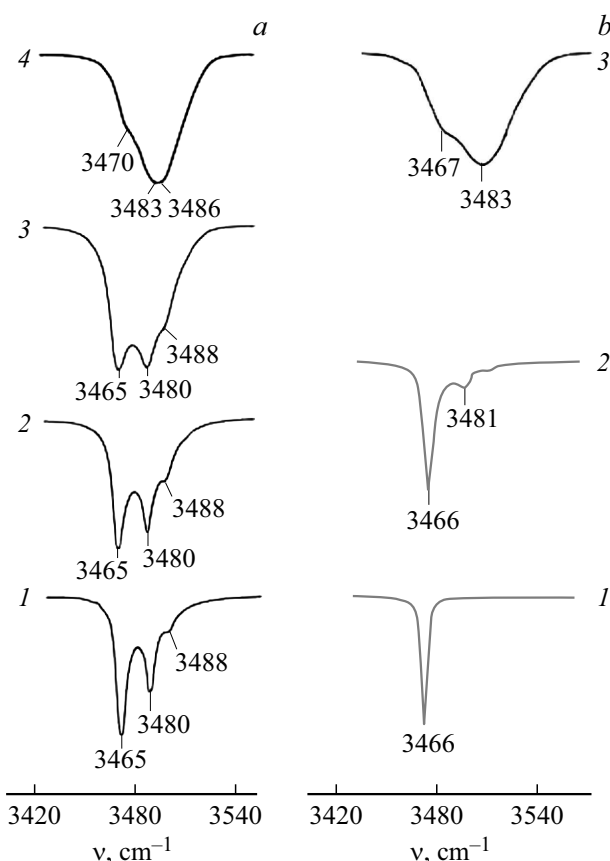


Рис. 1. (а) ИК спектры поглощения (в относительных единицах) в области частот валентных колебаний OH^- -групп кристаллов: 1 — $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$, 2 — $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$ (6.0 wt.% K_2O), 3 — $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$ (4.5 wt.% K_2O), 4 — $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ ($\text{Li/Nb} = 0.946$) [30,31]; (б) ИК спектры поглощения кристаллов, выращенных способом НТТSSG с использованием флюса K_2O : 1 — $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$ (12.1 wt.% K_2O), 2 — $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$ (9.35 wt.% K_2O), а также кристалла: 3 — $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ (48.7 mol.% Li_2O) [3].

лов $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}:\text{K}_2\text{O}$ является промежуточной между структурой кристаллов стехиометрического и конгруэнтного составов. С приближением структуры кристалла к стехиометрическому составу ($\text{Li/Nb} \approx 1$) в ИК спектрах регистрируется сужение полос и понижение интенсивностей полос с частотами 3480 и 3488 cm^{-1} (рис. 1). Таким образом, данные работ [31,32] имеют отличие от данных, представленных в работах [3,30], в которых кристаллы также выращивались методом НТТSSG, но в которых в ИК спектре поглощения реального высокоупорядоченного стехиометрического кристалла регистрируется всего лишь 1 полоса поглощения с частотой 3466 cm^{-1} (рис. 1). Это говорит о том, что в реальном высокоупорядоченном стехиометрическом кристалле, в котором практически отсутствуют дефекты Nb_{Li} , позиции гидроксильных групп эквивалентны и в структуре есть только одно значение квазиупругой постоянной связи $\text{O}-\text{H}$. Причем это значение меньше

значений квазиупругих постоянных связей О–Н в нестехиометрических кристаллах. Эта особенность структуры обусловлена тем, что в высокоупорядоченном стехиометрическом кристалле кислородные октаэдры структуры практически не искажены и близки к идеальным. В стехиометрическом кристалле, близком к идеальному, все октаэдры (октаэдр, в котором находится Nb; октаэдр, в котором находится Li, и вакантный октаэдр) практически эквивалентны (расстояния О–О практически равны), а катионная подрешетка гораздо более упорядочена по сравнению с катионной подрешеткой кристаллов LiNbO_3 любого другого состава [2,3].

Катионная подрешетка кристаллов, выращенных из расплава конгруэнтного состава, является гораздо более разупорядоченной, чем катионная подрешетка стехиометрических образцов, прежде всего ввиду наличия дефектов Nb_{Li} , являющихся наиболее глубокими ловушками электронов. Точечные дефекты катионной подрешетки в кристаллах Nb_{Li} , V_{Li} и др. вследствие изменения длин О–О-связи при образовании дефекта приводят не только к нарушению порядка следования структурных единиц катионной подрешетки вдоль полярной оси, но и к „возмущению“ кислородных октаэдров O_6 [24,31,33–35]. При этом степень „возмущения“ октаэдров (вакантных, а также занятых катионами Li^+ и Nb^{5+}) и длины расстояний О–О в октаэдрах существенно зависят от величины Li/Nb , которая, собственно, и определяет количество точечных дефектов Nb_{Li} и V_{Li} и др. в беспримесных кристаллах. Благодаря наличию в кристалле LiNbO_3 водорода эти точечные дефекты образуют комплексы с OH^- -группами. Именно эти особенности структуры обуславливают тот факт, что в близких к идеальному стехиометрических кристаллах позиции всех OH^- -групп и квазиупругие постоянные связи О–Н в октаэдрах, занятых катионами Li^+ , Nb^{5+} , и в вакантных октаэдрах практически одинаковы. Это уверенно подтверждается и исследованиями [31,32]. Присутствие трех полос в спектре ИК поглощения кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$, $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$, $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$ (4.5 wt.% K_2O), $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$ (6.0 wt.% K_2O) свидетельствует о наличии трех центров, в которых могут локализоваться атомы водорода, связанные с атомами кислорода водородной связью. Точечные дефекты Nb_{Li} , V_{Li} и вакантные октаэдры идеальной структуры (V) являются этими центрами и формируют комплексные дефекты с OH^- -группами. Стоит отметить, что спектры кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$ и $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$ (6.0 wt.% K_2O) практически идентичны, что свидетельствует об одинаковой локализации OH^- -групп в структуре этих кристаллов и об одинаковых значениях квазиупругих постоянных связей О–Н.

Водородные связи в легированных кристаллах LiNbO_3

Тип и концентрация легирующей примеси в кристалле LiNbO_3 существенно влияют на формирование и вид

комплексных дефектов, обусловленных наличием водородных связей, и физические характеристики кристалла [3,6,7]. Так, существование точечных и связанных с ними комплексных дефектов, обусловленных наличием в кристалле многозарядных (фоторефрактивных) катионов (Fe, Cu и др.), оказывает влияние на композиционную однородность и стойкость кристалла к повреждению оптическим излучением [10,12]. Во всех случаях присутствие комплексных дефектов повышает низкотемпературную проводимость, понижает эффект фоторефракции и величину коэрцитивного поля [3,6,12]. Для понимания механизма образования комплексных дефектов и исследования динамики их локализации в кристалле с изменением концентрации примеси необходимо учитывать валентность (степень окисления), электроотрицательность и ионный радиус легирующих добавок. Когда существует несколько видов легирующих примесей в кристалле LiNbO_3 , возможна конкуренция во взаимодействии за занятие позиций примесями в структуре кристалла.

Водородные связи в кристаллах LiNbO_3 одинарного легирования

Легирование „нефоторефрактивными“ добавками Mg, Zn, Sc, In и др. приводит к уменьшению эффекта фоторефракции и величины коэрцитивного поля в кристалле LiNbO_3 . При легировании кристалла LiNbO_3 с изменением концентрации примеси происходит не только изменение отношения Li/Nb , но и перераспределение по октаэдрам основных (литий, ниобий) и примесных катионов. Рост концентрации легирующих нефоторефрактивных добавок в кристалле $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ сопровождается двумя механизмами регулирования порядка расположения структурных единиц катионной подрешетки (механизм упорядочения и механизм разупорядочения), находящимися в условиях конкуренции. Взаимодействие этих механизмов отчасти обуславливает наличие концентрационных порогов легирующих элементов Zn и Mg в кристаллах LiNbO_3 , при переходе через которые (вследствие изменения механизма вхождения легирующего катиона в структуру) кардинально изменяются свойства кристалла [2,7,10,36].

На рис. 2 представлены спектры ИК поглощения в области частот валентных колебаний OH^- -групп кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$, а также серии монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (0.19–5.91 mol.% MgO) и $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (0.04–4.54 mol.% ZnO). Диапазон концентраций 0.19–5.91 mol.% MgO захватывает концентрационные пороги при 3.0 и 5.5 mol.% MgO [2]. Диапазон концентраций 0.04–6.5 mol.% ZnO захватывает концентрационные пороги при 5.3 и 6.8 mol.% ZnO в расплаве [37].

Дефектную структуру кристалла и образование О–Н-связей возможно описать с помощью вакансионных сплит-моделей, используя данные полнопрофильного

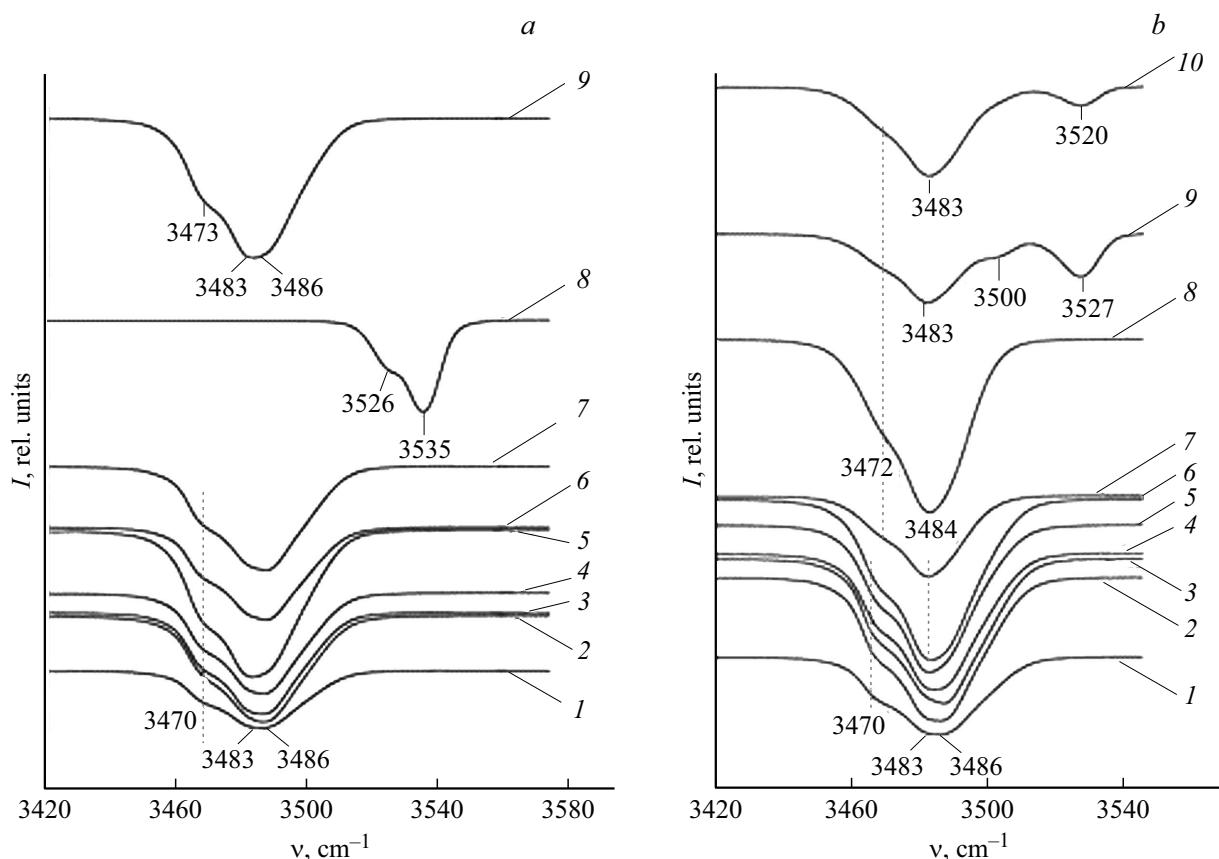


Рис. 2. Спектры ИК поглощения монокристаллов в области частот валентных колебаний OH^- -групп (*a*): 1 — $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ ($\text{Li/Nb} = 0.946$), 2 — $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(0.19)$, 3 — $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(0.48)$, 4 — $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(1.53)$, 5 — $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(1.65)$, 6 — $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(2.13)$, 7 — $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(3.02)$, 8 — $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.29)$, 9 — $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.91 \text{ mol.\% MgO})$; (*b*): 1 — $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ ($\text{Li/Nb} = 0.946$), 2 — $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(0.04)$, 3 — $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(0.07)$, 4 — $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(1.19)$, 5 — $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(1.40)$, 6 — $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(2.01)$, 7 — $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(4.46 \text{ mol.\%})$, 8 — $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(4.54)$, 9 — $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(4.68)$, 10 — $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (6.5 mol.% ZnO в кристалле).

рентгеноструктурного анализа [38]. Согласно сплит-модели компенсации Li -вакансий, в кристаллической решетке $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ происходит частичное замещение одного иона лития ионом ниобия с образованием четырех литиевых вакансий [3,39]. Структура дефектного комплекса в модели литиевых вакансий состоит из точечного дефекта Nb_{Li} , окруженного тремя точечными дефектами V_{Li} в ближайших окрестностях, и одного точечного дефекта $\text{V}_{\text{Li}}-\text{OH}$. Этот дефектный комплекс обладает электрическим дипольным моментом, направленным вдоль оси Z [26]. Отрицательно заряженные точечные дефекты $(\text{V}_{\text{Li}})^-$ притягивают атом водорода, связанный с атомом кислорода водородной связью, который располагается на длинных $\text{O}-\text{O}$ -связях (336 pm). Таким образом, согласно данным работы [9], формируются комплексные дефекты $\text{V}_{\text{Li}}-\text{OH}$, которым соответствуют полосы поглощения с частотами 3483 и 3486 cm^{-1} (рис. 2, кривая 1).

При концентрации в области первого порогового значения $\sim 3.0 \text{ mol.\% MgO}$ для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ и в области концентрационного порога $\sim 6.76 \text{ mol.\% ZnO}$ в расплаве для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ не образуется

новых комплексных дефектов. Это обусловлено тем, что легирующая добавка (Mg, Zn) замещает дефекты Nb_{Li} , образуя дефекты $(\text{Mg}_{\text{Li}}^+, \text{Zn}_{\text{Li}}^+)$, которые по отношению к кристаллической решетке положительно заряжены и не могут притягивать к себе атомы водорода с образованием новых комплексных дефектов. Таким образом, ИК спектры поглощения в области частот валентных колебаний водородных связей серии кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ в области первых „поровых“ значений будут схожи с ИК спектром номинально чистого кристалла конгруэнтного состава $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ (рис. 2, *a*, кривые 1–7 и рис. 2, *b*, кривые 1–8).

С увеличением концентрации легирующей примеси магния вблизи второго концентрационного порога ($\sim 5.5 \text{ mol.\% MgO}$) дефекты Nb_{Li} будут вытеснены катионами Mg^{2+} , и в дальнейшем катионы Mg^{2+} начнут занимать позиции катионов Li^+ и Nb^{5+} идеальной стехиометрической структуры, формируя точечные дефекты Mg_{Li}^+ и $\text{Mg}_{\text{Nb}}^{3-}$, которые образуют самокомпенсирующиеся пары $\text{Mg}_{\text{Li}}^+-\text{Mg}_{\text{Nb}}^{3-}$, имеющие большую силу притяжения для атома водорода. Таким образом, атом водорода будет выходить из дефекта $(\text{V}_{\text{Li}})-\text{OH}^-$

и начнет участвовать в формировании комплексного дефекта $Mg_{Li}^+ - Mg_{Nb}^{3-} - OH$, которому соответствуют полосы поглощения с частотами 3526 и 3535 cm^{-1} . Появление данных особенностей структуры приводит также к сдвигу полос поглощения в ИК спектре в область высоких частот (рис. 2, а, кривая 8). Однако после прохождения второго концентрационного порога ($\sim 5.5\text{ mol.}\% \text{ MgO}$) спектр ИК поглощения практически идентичен спектру кристаллов с концентрацией магния ниже первого порогового значения (рис. 2, а, кривая 10). В работах [26,40] сдвиг полос поглощения в ИК спектре сильно легированных монокристаллов $LiNbO_3:Mg$ ($> 5.5\text{ mol.}\% \text{ MgO}$) связывают с образованием дополнительных фаз ниобатов магния — фазы $Mg_4Nb_2O_9$. Вопрос о существовании дополнительной фазы ниобата лития выше второго концентрационного порога является дискуссионным, поскольку в настоящее время ввиду малой концентрации этой фазы в кристалле нет прямых методов ее определения. Концентрация этой фазы (если она есть в кристалле) чрезвычайно низка и не может быть обнаружена даже методами полнопрофильного рентгеноструктурного анализа в сочетании с расчетами с использованием сплит-моделей катионной подрешетки кристалла ниобата лития. Косвенно о наличии этой фазы (но только предположительно) можно судить по ИК спектрам поглощения в области валентных колебаний OH -групп.

В кристаллах $LiNbO_3$ с концентрацией цинка, превышающей пороговую $\sim 6.76\text{ mol.}\% \text{ ZnO}$, также происходит перестройка структуры катионной подрешетки. Катионы цинка начинают вытеснять катионы ниобия из собственных позиций Nb_{Nb} , образуя точечные дефекты Zn_{Nb} . При этом наблюдаются существенные изменения в спектрах ИК поглощения в области валентных колебаний OH^- -групп (рис. 2, б, кривая 9). Отрицательно заряженные точечные дефекты Zn_{Nb}^{3-} способны локализовать ионы водорода, образуя комплексный дефект $Zn_{Nb} - OH$. Этому комплексному дефекту в спектре „послепорогового“ кристалла $LiNbO_3:Zn$ ($4.68\text{ mol.}\% \text{ ZnO}$ в кристалле) соответствуют полосы поглощения с частотами ~ 3500 и 3527 cm^{-1} (рис. 2, б, кривая 9). Наличие этих полос поглощения характерно для всех „послепороговых“ кристаллов $LiNbO_3:Zn$, выращенных из расплава с концентрацией $ZnO \geq 6.76\text{ mol.}\%$. Так, для кристалла $LiNbO_3:Zn$ ($6.5\text{ mol.}\% \text{ ZnO}$ в кристалле) о наличии комплексных дефектов $Zn_{Nb} - OH$ свидетельствует присутствие в спектре полосы поглощения с частотой 3520 cm^{-1} (рис. 2, б, кривая 10).

Водородные связи в кристаллах $LiNbO_3$ двойного легирования

Согласно данным работ [3,37], двойное легирование кристаллов $LiNbO_3$ „нефоторефрактивными“ и „фоторефрактивными“ катионами дает возможность более тонко регулировать упорядочение структурных единиц

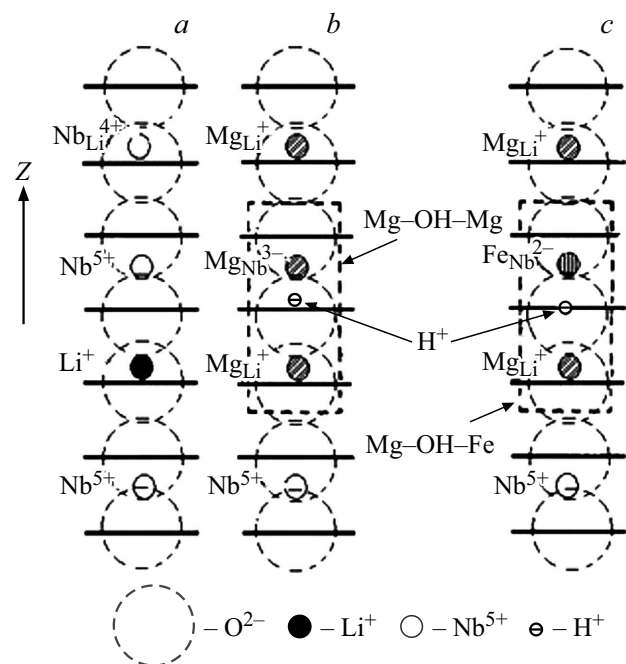


Рис. 3. Дефектная структура кристаллов: $LiNbO_{3cong}$ ($Li/Nb = 0.946$) (а) и $LiNbO_3:Mg$ ($5.05\text{ mol.}\% \text{ MgO}$): Fe ($0.009\text{ mol.}\% \text{ Fe}_2\text{O}_3$) (б, с).

катионной подрешетки, искажение легирующими примесями кислородных октаэдров O_6 , определяющих величину спонтанной поляризации и сегнетоэлектрические свойства кристалла, а также изменять тип и количество дефектов с локализованными электронами, определяющими величину эффекта фоторефракции [3]. Таким образом, при двойном легировании монокристалл $LiNbO_3$ может получиться более композиционно однородным, чем при одинарном легировании [37]. Наличие фотовольтаических активных примесей в виде многозарядных катионов переходных металлов (например, Fe), влияет на композиционную однородность и оптическую стойкость кристалла [3,41–43]. Применяя двойное легирование, когда одна из добавок является „фоторефрактивной“, возможно создавать материалы для оптики с минимальным временем фоторефрактивного отклика и повышенной стойкостью к оптическому повреждению [44].

В кристалле $LiNbO_3$ атом водорода размещается вблизи отрицательно заряженных точечных дефектных центров вследствие малого размера и достаточно большой скорости диффузии. На рис. 3 представлена модель расположения комплексных дефектов в структуре конгруэнтного кристалла $LiNbO_3:Mg:Fe$. Рис. 3 получен на основе общих закономерностей вхождения легирующих добавок в структуру конгруэнтного кристалла $LiNbO_3$, исследованных в работах [2,10], а также на основе рассуждений о наличии и расположении в кристалле $LiNbO_3$ атома водорода [4]. В кристалле $LiNbO_3:Mg:Fe$, легированном магнием выше второго концентрационного порога ($5.5\text{ mol.}\% \text{ MgO}$ в распла-

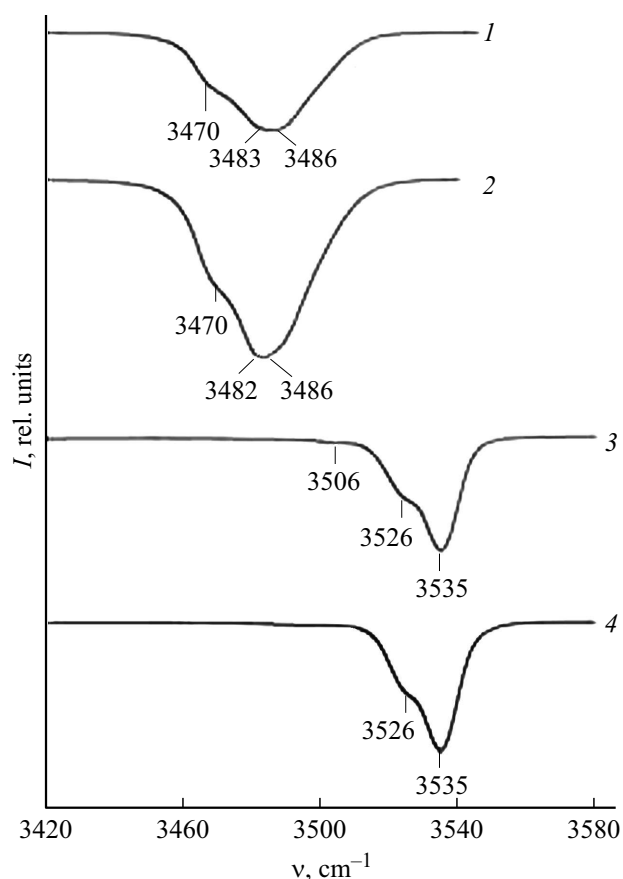


Рис. 4. Спектры ИК поглощения монокристаллов ниобата лития в области частот валентных колебаний OH^- -групп: 1 — $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ ($\text{Li}/\text{Nb} = 0.946$), 2 — $\text{LiNbO}_3:\text{Y}$ (0.24): Mg : (0.63 wt.%), 3 — $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ (0.25): Mg (0.75 wt.%), 4 — $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5.05): Fe (0.009 mol.%). $T = 293 \text{ K}$ [12].

ве), практически все структурные дефекты Nb_{Li} будут вытеснены катионами Mg^{2+} и в дальнейшем с увеличением концентрации катионы Mg^{2+} начнут занимать основные позиции катионов Li^+ и Nb^{5+} идеальной стехиометрической структуры, формируя дефекты Mg_{Li} и Mg_{Nb} . Одновременно с процессом образования дефектов Mg_{Li} и Mg_{Nb} возникают дефектные центры Fe_{Nb} , образованные на месте основных позиций Nb_{Nb} , вытесненных катионами Fe^{3+} . Происходит формирование самокомпенсирующихся пар: $\text{Mg}_{\text{Li}}^+ - \text{Mg}_{\text{Nb}}^{3-}$, $\text{Mg}_{\text{Li}}^+ - \text{Fe}_{\text{Nb}}^{2-}$. Данные пары имеют большую силу притяжения для атома водорода, связанного с атомом кислорода водородной связью, так как обладают большим эффективным отрицательным зарядом. В результате образуется комплексный дефект $\text{Mg}_{\text{Li}} - \text{OH} - \text{M}_{\text{Nb}}$, которому соответствуют полосы поглощения в ИК спектре с частотами 3526 и 3535 cm^{-1} (рис. 4, кривая 4), и комплексный дефект $\text{Mg}_{\text{Li}} - \text{OH} - \text{Fe}_{\text{Nb}}$, которому соответствует полоса поглощения с частотой 3506 cm^{-1} .

Наличие катионов железа $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05):\text{Fe}(0.009 \text{ mol.}\%)$ приводит к уменьшению концентрации OH^- -групп согласно данным, представленным в

работе [25]. Катионы Fe в выращенном кристалле существуют в комплексе с OH^- -группами. При увеличении концентрации катионов Fe в расплаве все больше OH^- -ионов будет расходоваться на образование этих комплексных дефектов. То есть чем больше концентрация железа в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}:\text{Fe}$, тем меньше концентрация других дефектных комплексов с OH^- -группами в этом кристалле.

Расположение атомов водорода на длинных $\text{O}-\text{O}$ -связях (336 pm) приводит к существенно более высокой частоте валентных колебаний OH^- -групп, чем их расположение на более коротких связях [6,45]. При этом, по нашему мнению, вклад в различие частот (и соответственно в значение квазиупругих постоянных связей $\text{O}-\text{H}$) в спектре конгруэнтного кристалла и кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05 \text{ mol.}\% \text{ MgO}):\text{Fe}(0.009 \text{ mol.}\% \text{ Fe}_2\text{O}_3)$ может вносить также различие электроотрицательностей (Mg^{2+} (~ 1.3) и Fe^{3+} (~ 1.8)) и ионных радиусов основных и легирующих катионов. Согласно данным работы [46], полосы поглощения в ИК спектре по частоте будут близки друг другу и будут значительно перекрываться, если радиус катиона легирующей добавки близок к радиусу основных катионов Li^+ и Nb^{5+} . В противном случае полосы поглощения будут отделены друг от друга. Многочарядные катионы Fe^{3+} имеют больший ионный радиус (0.67 Å), чем радиусы ионов Mg^{2+} (0.65 Å), Li^+ (0.66 Å) и Nb^{5+} (0.66 Å) [47]. Все это приводит к сдвигу в высокочастотную область частот валентных колебаний OH^- -групп в спектре кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05):\text{Fe}(0.009 \text{ mol.}\%)$ (рис. 4), что свидетельствует о большем значении квазиупругих постоянных связей $\text{O}-\text{H}$ и о большем „возмущении“ кислородных октаэдров O_6 легированных кристаллов по сравнению с октаэдрами в конгруэнтном кристалле LiNbO_3 .

Характерной особенностью расположения трехвалентных редкоземельных (RE) примесей в структуре кристалла LiNbO_3 является возможность занять одну из четырех катионных позиций: три октаэдрические позиции (Li^+ , Nb^{5+} , свободный октаэдр) и промежуточная тетраэдрическая позиция. Солегирирование трехвалентной RE-примесью приводит к появлению четырех видов самокомпенсирующихся пар [48]. Однако для полного понимания механизма вхождения примесей необходимо учитывать валентность, относительную электроотрицательность и ионный радиус легирующих примесей. Ионный радиус легирующей примеси RE-металлов превышает ионные радиусы катионов Li^+ (0.66 Å) и катионов Mg^{2+} (0.65 Å). Значение относительной электроотрицательности RE-металлов варьирует от 1.1 до 1.3 и отличается от значения относительной электроотрицательности катионов Li^+ (0.98) намного больше, чем для катионов магния Mg^{2+} (1.31). Таким образом, представляется возможным существование самокомпенсирующихся пар $\text{Mg}_{\text{Li}} - \text{RE}_{\text{Nb}}$ и $\text{Mg}_{\text{Li}} - \text{Mg}_{\text{Nb}}$. В работах [48,49] показано, что трехвалентные RE-ионы в кристалле LiNbO_3 занимают в основном позиции Li^+ . Небольшое искажение

кристаллической решетки за счет большого радиуса RE-иона приводит к тому, что RE-ионы находятся не в Li-позиции, а сдвинуты на 0.46 \AA вдоль направления сегнетоэлектрической оси Z [48–50]. В экспериментальных и теоретических исследованиях [51,52] считается, что RE-ионы в структуре кристалла LiNbO_3 занимают основные позиции Nb^{5+} , что согласуется с данными работ [53,54] о расположении RE-ионов в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}:\text{RE}$. В исследованиях [33,45] высказано предположение, что в конгруэнтных кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}:\text{RE}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{RE}$ дополнительные полосы поглощения в ИК спектрах в области валентных колебаний водородных связей связаны с образованием новых комплексных дефектов. Данные дефектные комплексы формируются в таких кристаллах при достижении некоторой пороговой концентрации RE-примеси. Для RE-примесей пороговая концентрация подразумевает расположение RE-ионов в Nb-позиции кристаллической решетки LiNbO_3 .

Согласно данным работы [4], в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Y}:\text{Mg}$ значительная часть трехвалентных ионов занимает случайные позиции в кристаллической решетке LiNbO_3 и даже частично не замещают точечные дефекты Nb_{Li} , V_{Li} , а также катионы ниобия, расположенные в основных позициях идеальной структуры кристалла. Так как концентрация магния в этом кристалле достигает значения второй пороговой концентрации (~ 5.5 мол.% MgO в расплаве), в структуре кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Y}:\text{Mg}$ происходит формирование комплексного дефекта $\text{Mg}_{\text{Li}}^+ - \text{Mg}_{\text{Nb}}^{3-} - \text{OH}^-$, которому соответствует полоса поглощения с частотой 3535 cm^{-1} (рис. 4, кривая 4). Легирующие трехвалентные катионы Y^{3+} в комплексном дефекте $\text{Mg}-\text{OH}-\text{Y}^{3+}$ могут замещать либо позиции Li, либо позиции Nb [55]. В ИК спектре при этом будут отсутствовать полосы поглощения, соответствующие новым комплексным дефектам, обусловленным наличием OH^- -групп в кристалле. Аналогичное поведение проявляется у избыточных катионов ниобия в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{cong}$. С этой точки зрения можно объяснить сходство спектров ИК поглощения кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{cong}$ и кристалла двойного легирования $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0.24):\text{Mg}:(0.63 \text{ wt.}\%)$ (рис. 4, кривые 1 и 2).

Смещение ИК спектра кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}(0.25):\text{Mg}(0.75 \text{ wt.}\%)$ на $\sim 50 \text{ cm}^{-1}$ в высокочастотную область (рис. 4, кривая 3) связано с большим ионным радиусом (111 pm) и большим атомным весом (157) легирующей примеси Gd по сравнению с данными показателями для других элементов Nb (66 pm и 92), Li (66 pm и 7), Y (106 pm и 89). Вхождение легирующих катионов Gd^{3+} в структуру кристаллической решетки изменяет кислородный октаэдр, приводит к увеличению кислородной связи. Это в свою очередь повышает частоту валентных колебаний OH^- -групп и объясняет сдвиг спектра кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}(0.25):\text{Mg}(0.75 \text{ wt.}\%)$ в длинноволновую область.

Заключение

Таким образом, присутствие атомов водорода в структуре кристалла LiNbO_3 приводит к образованию с основными (Nb^{5+} и Li^+), легирующими катионами (Me) и вакансиями (V) комплексных дефектов: $\text{V}_{\text{Li}}-\text{OH}$, $\text{Nb}_{\text{Li}}-\text{OH}$, $\text{Me}-\text{OH}$, $\text{Me}-\text{OH}-\text{Me}$ и др. Наличие в структуре монокристалла ниобата лития разных позиций атомов водорода, связанных с атомом кислорода водородными связями, приводит к изменению количества и параметров полос поглощения ИК спектра в области валентных колебаний водородных связей. Для реального высокоупорядоченного стехиометрического кристалла ($\text{Li}/\text{Nb} = 1$) высокой степени структурного совершенства в ИК спектре наблюдалась единственная узкая полоса поглощения с частотой 3466 cm^{-1} , ширина которой равна 3 cm^{-1} . Этот факт свидетельствует о единственной позиции атомов водорода в структуре кристалла LiNbO_3 . При любом отклонении от стехиометрии ($\text{Li}/\text{Nb} \neq 1$) в спектре наблюдаются несколько (не более шести) более широких полос поглощения, свидетельствующих о нескольких позициях атомов водорода в структуре кристалла. Таким образом, изменение количества позиций атомов водорода в структуре монокристалла LiNbO_3 позволяет с достаточной точностью судить о соответствии его состава стехиометрическому составу ($\text{Li}/\text{Nb} = 1$). Этот факт позволил установить, что по технологии НТТССГ из конгруэнтного расплава с добавлением флюса $\sim 6.0 \text{ wt.}\% \text{ K}_2\text{O}$ на ростовых установках Кристалл-2 можно получать близкие по составу к стехиометрическому ($\text{Li}/\text{Nb} \sim 1$) кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{stoich}$ ($6.0 \text{ wt.}\% \text{ K}_2\text{O}$) приблизительно с такой же дефектностью подрешетки атомов водорода, как и в стехиометрических кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{stoich}$, выращенных из расплава, содержащего $\sim 58.6 \text{ mol.}\% \text{ Li}_2\text{O}$, но значительно превосходящие кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{stoich}$ по общей оптической и структурной однородности [31,32].

Изменения в спектре ИК поглощения в области частот валентных колебаний OH^- -групп кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Me}$ ($\text{Me} = \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Y}, \text{Gd}$) обусловлены образованием комплексных дефектов различного вида: $\text{Me}_{\text{Li}}-\text{OH}^-$, $\text{Me}_{\text{Li}}-\text{Me}_{\text{Nb}}-\text{OH}$. Точечные дефекты Me_{Li} и Me_{Nb} в позициях катионов Li и Nb идеальной стехиометрической структуры формируют самокомпенсирующуюся пару $\text{Me}_{\text{Li}}-\text{Me}_{\text{Nb}}$, которая имеет большую силу притяжения для атомов водорода, связанных с атомами кислорода водородной связью, что и приводит к формированию комплексного дефекта $\text{Me}_{\text{Li}}-\text{Me}_{\text{Nb}}-\text{OH}$. Полученные данные свидетельствуют об изменении при прохождении концентрационных порогов характера комплексообразования OH^- -групп с точечными дефектами катионной подрешетки. ИК спектры поглощения в области частот валентных колебаний водородных связей серии кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ при концентрациях легирующей примеси до первого концентрационного порога схожи с ИК спектром номинально чистого кристалла конгруэнтного состава. С прибли-

жением концентрации легирующей примеси ко второму концентрационному порогу ($\sim 5.5 \text{ mol.}\%$ MgO и $\sim 7 \text{ mol.}\%$ ZnO) происходит постепенное вытеснение дефектов Nb_{Li} катионами Mg и Zn. В дальнейшем катионы Mg и Zn начинают занимать позиции катионов Li и Nb идеальной стехиометрической структуры, формируя комплексные дефекты Mg(Zn)_{Li}-OH и Mg(Zn)_{Nb}-OH, которым соответствуют полосы поглощения с частотами 3526 и 3535 cm^{-1} .

Анализ механизмов образования комплексных дефектов в кристалле двойного легирования LiNbO₃:Mg(5.05):Fe (0.009 mol.%) показал появление комплексных дефектов (Fe_{Nb})-OH-(Mg_{Li}), (Mg_{Li})-(Mg_{Nb})-OH. При этом коэффициент вхождения катионов Fe уменьшается вследствие присутствия в кристалле катионов Mg. В то же время даже незначительное содержание катионов Fe в кристалле вызывает изменение параметров элементарной ячейки кристалла LiNbO₃:Mg:Fe и поляризуемости кислородных октаэдров, что приводит к изменению оптических свойств кристалла.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Ю.С. Кузьминов. *Электрооптический и нелинейнооптический кристалл ниобата лития* (Наука, Москва, 1987).
- [2] Н.В. Сидоров, Т.Р. Волк, Б.Н. Маврин, В.Т.Калинников. *Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны* (Наука, Москва, 2003).
- [3] K. Lengyel, A. Peter, L. Kovacs, G. Corradi, L. Palfavi, J. Hebling, M. Unferdorben, G. Dravec, I. Hajdara, Zs. Szaller, K. Polgar. *Appl. Phys. Rev.*, **2**, 040601 (2015). DOI: 10.1063/1.4929917
- [4] L. Kovacs, M. Wöhlecke, A. Jovanovic, K. Polgar, S. Kapphan. *J. Phys. Chem. Sol.*, **52** (6), 797 (1991). DOI: 10.1016/0022-3697(91)90078-E
- [5] L. Kovacs, Zs. Szaller, K. Lengyel, G. Corradi. *Opt. Mat.*, **37**, 55 (2014). DOI: 10.1016/j.optmat.2014.04.043
- [6] J.M. Cabrera, J. Olivares, M. Carrascosa, J. Rams, R. Müller, E. Diéguez. *Adv. Phys.*, **45** (5), 349 (1996). DOI: 10.1080/00018739600101517
- [7] L. Arizmendi, E.J. Ambite, J.L. Plaza. *Opt. Mat.*, **35** (12), 2411 (2013). DOI: 10.1016/j.optmat.2013.06.043
- [8] Z. Galazka. *J. Cryst. Growth.*, **178** (3), 345 (1997). DOI: 10.1016/S0022-0248(96)01159-1
- [9] K. Lengyel, L. Kovacs, A. Peter, K. Polgar, G. Corradi, A. Baraldi, R. Capelletti. *Appl. Phys. Lett.*, **96**, 191907 (2010). DOI: 10.1063/1.3428772
- [10] T. Volk, M. Wohlecke. *Lithium niobate. Defects, photorefractive and ferroelectric switching* (Springer, Berlin, 2008).
- [11] Y. Kong, W. Zhang, X. Chen, J. Xu, G. Zhang. *J. Phys: Cond. Mat.*, **11** (9), 2139 (1999). DOI: 10.1088/0953-8984/11/9/010
- [12] Y. Kong, J. Xu, W. Zhang, G. Zhang. *J. Phys. Chem. Sol.*, **61** (8), 1331 (2000). DOI: 10.1016/S0022-3697(99)00413-8
- [13] С.В. Евдокимов, А.В. Яценко. *Кристаллогр.*, **48** (4), 594 (2003). [S.V. Yevdokimov, A.V. Yatsenko. *Cryst. Rep.*, **48** (4), 542 (2003). DOI: 10.1134/1.1595175]
- [14] А.Н. Лазарев, Я.И. Рыскин, Г.П. Ставицкая. *Колебания окисных решеток* (Наука, Ленинград, 1980).
- [15] M. Engelsberg, R.E. de Souza, L.H. Pasobahyba, G.C. do Nascimento. *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 359 (1995). DOI: 10.1063/1.114628
- [16] А.В. Яценко. *Укр. физ. журн.*, **44** (3), 411 (1999).
- [17] S.C. Abrahams, P. March. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, **42** (2), 61 (1986). DOI: 10.1107/S0108768186098567
- [18] S.C. Abrahams. *Properties of Lithium Niobate* (Pergamon, New York, 1989).
- [19] 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
- [20] Y. Watanabe, T. Sota, K. Suzuki, N. Iyi, S. Kimura. *J. Physics: Condens. Matter.*, **7** (18), 3627 (1995). DOI: 10.1088/0953-8984/7/18/025
- [21] Y. Furukawa, K. Kitamura, S. Tadekawa, K. Niwa, Y. Yajima, N. Iyi, I. Mnushkina, P. Guggenheim, J.M. Martin. *J. Cryst. Growth.*, **211** (1-4), 230 (2000). DOI: 10.1016/S0022-0248(99)00794-0
- [22] K. Lengyel, V. Timon, A. Hernandez-Laguna, V. Szalay, L. Kovacs. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, **15**, 012015 (2010). DOI: 10.1088/1757-899X/15/1/012015
- [23] H.H. Nahm, C.H. Park. *Appl. Phys. Lett.*, **78** (24), 3812 (2001). DOI: 10.1063/1.1376667
- [24] J.R. Herrington, B. Dischler, A. Räuber, J. Schneider. *Sol. Stat. Commun.*, **12** (5), 351 (1973). DOI: 10.1016/0038-1098(73)90771-0
- [25] M. Cochez, M. Ferriol, P. Bourson, M. Aillerie. *Opt. Mater.*, **21** (4), 775 (2003). DOI: 10.1016/S0925-3467(02)00098-8
- [26] K. Lengyel, L. Kovacs, A. Peter, K. Polgar, G. Corradi. *Appl. Phys. B: Lasers and Optics.*, **87** (2), 317 (2007). DOI: 10.1007/s00340-007-2589-7
- [27] L. Kovacs, I. Foldvari, I. Cravero, K. Polgar, R. Capelletti. *Phys. Lett. A.*, **133** (7-8), 433 (1988). DOI: 10.1016/0375-9601(88)90931-0
- [28] A. Gröne, S. Kapphan. *J. Phys. Chem. Sol.*, **56** (5), 687 (1995). DOI: 10.1016/0022-3697(94)00184-7
- [29] R. Bhatt, S. Kar, K.S. Bartwal, V. Shula, P. Sen, P.K. Sen, V.K. Wadhawan. *Ferroelectrics*, **323** (1), 165 (2005). DOI: 10.1080/00150190500309148
- [30] K. Polgar, A. Peter, L. Kovacs, G. Corradi, Zs. Szaller. *J. Cryst. Growth.*, **177** (3-4), 211 (1997). DOI: 10.1016/S0022-0248(96)01098-6
- [31] Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников, Л.А. Бобрева, С.А. Климин. *Неорг. матер.*, **55** (4), 395 (2019). DOI: 10.1134/S0002337X19040134 [N.V. Sidorov, M.N. Palatnikov, L.A. Bobreva, S.A. Klimin. *Inorg. Mater.*, **55** (4), 365 (2019). DOI: 10.1134/S0020168519040137]
- [32] Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников, Л.А. Бобрева. *ЖСХ*, **60** (9), 1434 (2019). DOI: 10.26902/JSC_id46180 [N.V. Sidorov, M.N. Palatnikov, L.A. Bobreva. *J. Structural Chemistry*, **60**, 1434 (2019). DOI: 10.26902/JSC_id46180]
- [33] X.Q. Feng, J.F. Ying, Y.A. Wu, J.C. Liu. *Chin. Sci. Bull.*, **36**, 297 (1991).
- [34] A. Reisman, F. Holtzberg. *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 6503 (1958). DOI: 10.1021/ja01557a010
- [35] Н.В. Сидоров, П.Г. Чуфырев, М.Н. Палатников, В.Т. Калинин. *Нано- и микросистемная техника*, (3), 12 (2006).

- [36] J.J. Liu, W.L. Zhang, G.Y. Zhang. Phys. St. Sol. A., **156** (2), 285 (1996). DOI: 10.1002/pssa.2211560207
- [37] М.Н. Палатников, Н.В. Сидоров, О.В. Макарова, И.В. Бирюкова. *Фундаментальные аспекты технологии сильно легированных кристаллов ниобата лития* (Изд-во КНЦ РАН, Апатиты, 2017).
- [38] M.N. Palatnikov, N.V. Sidorov, D.V. Manukovskaya, O.V. Makarova, L.A. Aleshina, A.V. Kadetova. J. American Ceramic Society, **100** (8), 3703 (2017). DOI: 10.1111/jace.14851
- [39] N. Iyi, K. Kitamura, F. Izumi, J.K. Yamamoto, T. Hayashi, H. Asano, S. Kimura. J. Sol. State Chem., **101**, 340 (1992). DOI: 10.1016/0022-4596(92)90189-3
- [40] B.C. Grabmaier, F. Otto. J. Cryst. Growth., **79** (1-3), 682 (1986). DOI: 10.1016/0022-0248(86)90537-3
- [41] T. Zhang, B. Wang, F.R. Ling, S.-Q. Fang, Y.-H. Xu. Mater. Chem. Phys., **83** (2-3), 350 (2004). DOI: 10.1016/j.matchemphys.2003.10.010
- [42] H. Wang, J. Wen, B. Li, H. Wang. Phys. St. Sol. (a), **118** (1), K47 (1990). DOI: 10.1002/pssa.2211180151
- [43] X.H. Zhen, L.C. Zhao, Y.H. Xu. Appl. Phys. B., **76** (6), 655 (2003). DOI: 10.1007/s00340-003-1158-y
- [44] Y. Fan, C. Xu, S. Xia, C. Guan, L. Cao, Q. He, G. Jin. J. Cryst. Growth., **312**, 1875 (2010). DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2010.03.001
- [45] L. Kovács, L. Rebouta, J.C. Soares, 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. Matt., **5**, 781 (1993).
- [46] Y. Kong, J. Deng, W. Zhang, J. Wen, G. Zhang, H. Wang. Phys. Lett. A., **196** (1-2), 128 (1994). DOI: 10.1016/0375-9601(94)91057-X
- [47] И.Т. Гороновский, Ю.П. Назаренко, Е.Ф. Некряч. *Краткий справочник по химии. 5-е изд.*, под ред. А.Т. Пилипенко (Наук. думка, Киев, 1987).
- [48] L. Rebouta, P.J.M. Smulders, D.O. Boerma, F. Aguillo, Lopez, M.F. da Silva, J.C. Soares. Phys. Rev. B., **48**, 3600 (1993). DOI: 10.1103/PhysRevB.48.3600
- [49] A. Lorenzo, H. Jaffrezic, B. Roux, G. Boulon, J. Garcia-Sole. Appl. Phys. Lett., **67** (25), 3735 (1995). DOI: 10.1063/1.115366
- [50] T. Gog, M. Griebenow, G. Materlik. Phys. Lett. A., **181** (5), 417 (1993). DOI: 10.1016/0375-9601(93)90398-J
- [51] G. Burns, D.F. O'kane, R.S. Title. Phys. Rev., **167** (2), 314 (1968). DOI: 10.1103/PhysRev.167.314
- [52] T. Tsuboi, S.M. Kaczmarek, G. Boulon. J. Alloys Compd., **380** (1-2), 196 (2004). DOI: 10.1016/j.jallcom.2004.03.043
- [53] H.-N. Dong, S.-Y. Wu, W.-C. Zheng. J. Phys. Chem. Sol., **64** (4), 695 (2003). DOI: 10.1016/S0022-3697(02)00381-5
- [54] S.H. Choh, J.H. Kim, I.-W. Park, H.J. Kim, D. Choi, S.S. Kim. Appl. Magn. Reson., **24**, 313 (2003). DOI: 10.1007/BF03166932
- [55] L. Kovacs, L. Kocsor, Z. Szaller, I. Hajdara, G. Dravecz, K. Lengyel, G. Corradi. Crystals, **7** (8), 230 (2017). DOI: 0.3390/cryst7080230