

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

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

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

e-mail: l.bobreva@ksc.ru

Поступила в редакцию 14.04.2025 г.

В окончательной редакции 30.05.2025 г.

Принята к публикации 02.06.2025 г.

По спектрам ИК поглощения в области валентных колебаний OH^- -групп установлено, что кислородно-октаэдрические кластеры MeO_6 ($\text{Me} — \text{Li, Nb}$, вакантный октаэдр V, примесный ион) в структуре кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ (3.1 wt%) и номинально чистого высокосовершенного кристалла LiNbO_3 стехиометрического состава ($R = [\text{Li}]/[\text{Nb}] = 1$) имеют форму, близкую к форме правильного октаэдра и при этом практически отсутствуют глубокие ловушки электронов — точечные дефекты Nb_{Li} , ответственные за стойкость кристалла к оптическому повреждению. В ИК спектре этих кристаллов наблюдается только одна линия, соответствующая валентным колебаниям атомов водорода, связанных водородной связью с атомами кислорода, совершающими колебания вдоль полярной оси кристалла в мостике Me-O-Me ($\text{Me} — \text{Li, Nb}$, вакансия, примесный металл). Это колебание вызывает изменение дипольного момента элементарной ячейки кристалла и активно в спектре ИК поглощения. При этом частота колебания определяется составом кристалла. Валентные колебания остальных атомов водорода гидроксильных групп OH высокосимметричных кислородно-октаэдрических кластеров MeO_6 кристаллов LiNbO_3 не вызывают изменения дипольного момента элементарной ячейки и не активны в ИК спектре поглощения. В структуре нестехиометрических кристаллов LiNbO_3 существует несколько неэквивалентных позиций OH^- -групп и в их ИК спектре поглощения наблюдается более двух линий в диапазоне частот $3450–3550 \text{ cm}^{-1}$.

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

DOI: 10.61011/OS.2025.07.61108.7813-25

Введение

В настоящее время актуальным является разработка технологий высокосовершенных нелинейно-оптических монокристаллов ниобата лития (LiNbO_3) разного состава, как номинально чистых, так и легированных металлами, пригодных для создания функциональных элементов для различных устройств электронной техники [1–4]. Для разработки функциональных элементов для активно-нелинейных лазерных сред, для преобразования и модуляции лазерного излучения актуально получение высокосовершенных нефоторефрактивных легированных монокристаллов LiNbO_3 и номинально чистых монокристаллов стехиометрического состава, в которых величина $R = [\text{Li}]/[\text{Nb}] = 1$ и отсутствуют точечные дефекты катионной подрешетки Nb_{Li} (ион ниобия расположен в позиции иона лития идеальной стехиометрической структуры) и дефекты в виде рядом расположенных одноименных катионов. Актуальной задачей, необходимой для сопровождения технологий получения таких материалов является развитие методов исследования и контроля структурного совершенства монокристаллов. Обычно в качестве методов контроля высокосовершенных монокристаллов LiNbO_3 разного состава исполь-

зуются лазерная коноскопия в сильно расходящихся пучках лазерного излучения и спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) в области частот фундаментальных колебаний кристаллической решетки и в области двухчастичных состояний акустических колебаний с суммарным волновым вектором, равным нулю [5–7].

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

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

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

В данной статье обсуждаются результаты исследований ИК спектров поглощения в области валентных колебаний атомов водорода гидроксильных групп OH номинально чистых монокристаллов LiNbO_3 , состав которых близок к стехиометрическому ($R \approx 1$) и монокристаллов LiNbO_3 , легированных магнием ($\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$) и эрбием ($\text{LiNbO}_3:\text{Er}$) в широком диапазоне концентраций, включающем концентрационные пороги. В качестве образца сравнения использован монокристалл конгруэнтного состава $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$. Монокристаллы LiNbO_3 стехиометрического состава и монокристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ с высокой концентрацией магния ($\approx 5.0\text{ mol.}\%$) используются для создания нелинейно-оптических материалов для преобразования и модуляции лазерного излучения [12–14]. Монокристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ перспективны в качестве активно нелинейной лазерной среды. Ион Er^{3+} в матрице кристалла LiNbO_3 является очень эффективным излучателем в видимой и в инфракрасной (ИК) областях спектра. У иона Er^{3+} есть несколько линий для генерации лазерного излучения, из которых наибольший интерес представляет переход ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (длина волны $1.55\ \mu\text{m}$) и переход ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ (длина волны $2.9\ \mu\text{m}$) [15–20]. В нелинейно-оптическом кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ возможно осуществление процессов самопреобразования частоты лазерного излучения, когда

под воздействием накачки происходит генерация лазерного излучения на определенной частоте, а за счет нелинейных свойств кристаллической матрицы LiNbO_3 одновременно происходит нелинейное преобразование частоты этого же излучения из ИК диапазона в видимый диапазон.

Экспериментальная часть

Монокристаллы $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$, $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ выращивались методом Чохральского из расплава в воздушной атмосфере из платинового тигля в условиях сравнительно малого ($2\text{--}4\text{ grad/cm}$) осевого температурного градиента в направлении полярной оси Z при постоянных скоростях вращения (16 turn/min) и перемещения (0.8 mm/h). Монокристаллы $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ ($4.5\text{ wt}\%$ K_2O) и $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ (4.5 и $6.0\text{ wt}\%$ K_2O) были получены методом Чохральского по технологии HTSSG (High temperature top speed solution growth) из расплава конгруэнтного состава ($R = 0.946$ в шихте) с добавлением 4.5 и $6.0\text{ wt}\%$ флюса K_2O . При выращивании кристалла фронт кристаллизации был плоским. Использовалась высокочистая, однородная по химическому составу монофазная гранулированная шихта ниобата лития конгруэнтного состава ($R = [\text{Li}]/[\text{Nb}] = 48.6\text{ mol.}\%$ Li_2O) с высокой насыпной плотностью, разработанная в ИХТРЭМС КНЦ РАН (ТУ 0.027.039) [21]. Легирующие элементы в виде оксидов MgO и Er_2O_3 вводились в шихту непосредственно перед наплавлением тигля. Расплав для гомогенизации состава перед началом выращивания кристалла выдерживался в течение 6 h в условиях перегрева на 150°C выше точки плавления кристалла. Выращенный монокристалл отжигали при температуре 1200°C в течение 5 h . Все выращенные кристаллы были монодоменированы посредством высокотемпературного электродиффузионного отжига при приложении постоянного электрического напряжения в процессе охлаждения образцов со скоростью 20 grad/h в температурном интервале $1240\text{--}890^\circ\text{C}$. Подробно получение монокристаллов изложено в работах [4,22,23]. Концентрацию элементов Mg^{2+} и Er^{3+} и концентрацию следовых (неконтролируемых) количеств примесных металлов в кристаллах определяли методом эмиссионной спектрометрии с использованием спектрометра ICPS-900 фирмы Shimadzu. Концентрация следовых количеств примесных металлов в исследованных кристаллах составляла: $\text{Zr, Si, Ca, Fe, Sb, Al, Te} < 1 \cdot 10^{-3}$; $\text{Ti, Co, Bi, Mo, Mn, Mg, Pb, Sn, Ni, Cr, V, Cu} < 4 \cdot 10^{-4}\text{ wt}\%$.

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

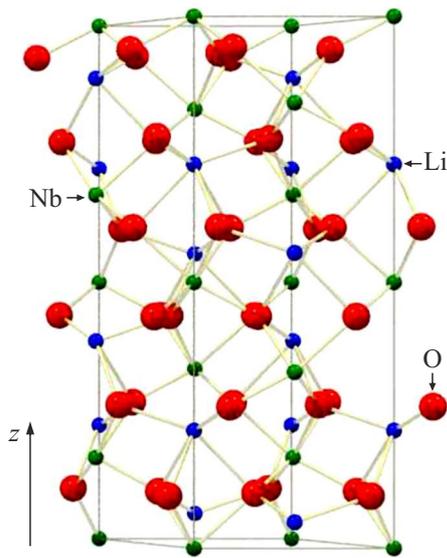


Рис. 1. Трехмерная модель структуры кристалла LiNbO_3 [11].

излучением на монодоменизированных монокристаллах $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$, $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$, вырезанных в форме параллелепипедов ($8 \times 6 \times 10 \text{ mm}^3$), ребра которых совпадали по направлению с кристаллографическими осями ($X \times Y \times Z$, Z — полярная ось кристалла). Грани кристалла были тщательно полированы.

Результаты и их обсуждение

Ниобат лития является нестехиометрической фазой переменного состава с широкой областью гомогенности на фазовой диаграмме (44.5–50.5 mol.% Li_2O при 1460 К), сильно сужающейся с понижением температуры [4,24]. Структура кристалла LiNbO_3 любого состава состоит из кислородно-октаэдрических кластеров MeO_6 ($\text{Me} — \text{Li}^+$, Nb^{5+} , вакантный октаэдр V, примесный ион), соединенных гранями и ребрами [25,26] (рис. 1). При этом только две трети кластеров MeO_6 заполнены основными (Li^+ и Nb^{5+}) и примесными элементами, а треть кластеров MeO_6 остаются вакантными. Нестехиометрические кристаллы LiNbO_3 ($R = [\text{Li}]/[\text{Nb}] \neq 1$), в том числе кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$, характеризуются сложным спектром точечных и объемных (комплексных) структурных дефектов, создающих в реальном кристалле сложный и трудно моделируемый структурный беспорядок [4,7,8,22,27,28]. Основными дефектами структуры кристалла LiNbO_3 любого состава являются точечные дефекты в виде основных ионов (Li^+ , Nb^{5+}), расположенных в кластерах MeO_6 не в своих позициях, ионы примесных металлов, а также микровключения примесных фаз других ниобатов лития и различные комплексные дефекты, в том числе комплексные дефекты, обусловленные наличием водородных связей. В кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ существуют явно выраженные концентрационные поро-

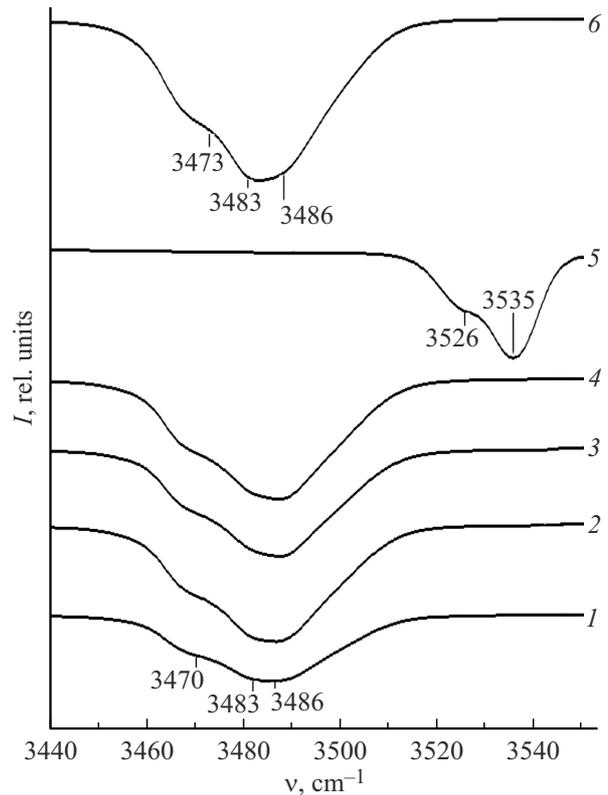


Рис. 2. Спектры ИК поглощения в области валентных колебаний атомов водорода OH^- -групп монокристаллов: 1 — $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$, 2 — $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(1.53 \text{ mol.\% MgO})$, 3 — $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(2.13)$, 4 — $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(3.02)$, 5 — $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.29)$, 6 — $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.91)$. $T = 293 \text{ K}$.

ги при $\approx 5.5 \text{ mol.\% MgO}$ и при 2.5 wt% Er при прохождении которых скачком изменяются длины связей между структурными единицами кристалла, особенности вхождения примесных и основных металлов (Li, Nb) и состояние дефектности кристалла [22,23,27]. При этом пространственная группа симметрии, характеризующая элементарную ячейку кристалла, и число формульных единиц в элементарной ячейке не изменяются.

На рис. 2–4 представлены зависимости ИК спектров поглощения в области валентных колебаний атомов водорода OH^- -групп от состава исследованных кристаллов LiNbO_3 . В спектре номинально чистого конгруэнтного кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ ($R = 0.946$) наблюдаются три линии с частотами 3470, 3483 и 3486 cm^{-1} , соответствующие валентным колебаниям атомов водорода в разных кластерах MeO_6 (рис. 2, кривая 1). Спектры кристаллов с концентрацией магния и эрбия вдали от концентрационного порога по количеству линий соответствуют спектрам номинально чистого конгруэнтного кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ (рис. 2, кривые 2–4, рис. 3, кривые 2, 3). При этом в спектре кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ количество линий, экспериментально наблюдаемых при концентрациях магния до концентрационного порога при 5.5 mol.% MgO, равно количеству линий, наблю-

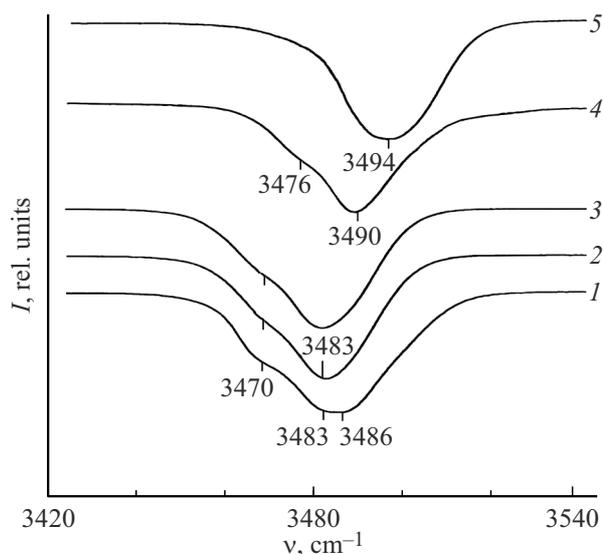


Рис. 3. Спектры ИК поглощения в области валентных колебаний атомов водорода OH^- -групп монокристаллов: 1 — $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$, 2 — $\text{LiNbO}_3:\text{Er}(0.16 \text{ wt}\%)$, 3 — $\text{LiNbO}_3:\text{Er}(2.0)$, 4 — $\text{LiNbO}_3:\text{Er}(2.5)$, 5 — $\text{LiNbO}_3:\text{Er}(3.1)$. $T = 293 \text{ K}$.

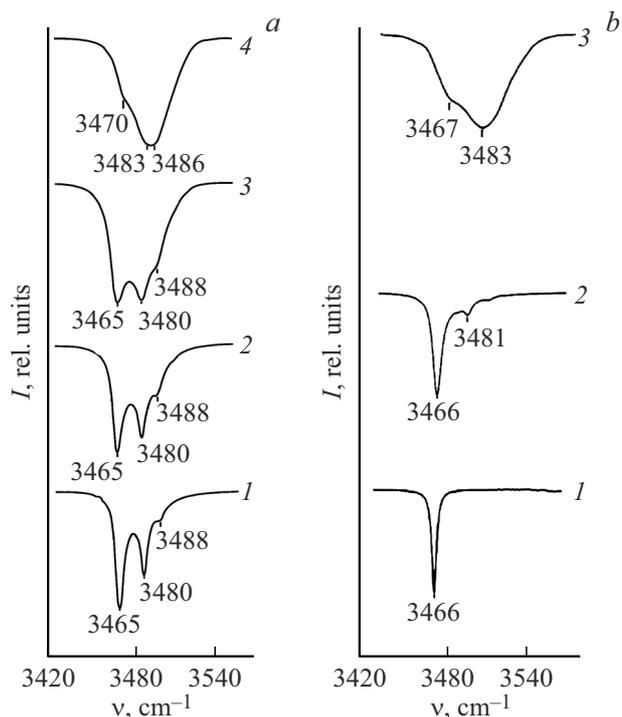


Рис. 4. Спектры ИК поглощения в области валентных колебаний атомов водорода OH^- -групп монокристаллов. (a): 1 — $\text{LiNbO}_{3\text{stex}}$, 2 — $\text{LiNbO}_{3\text{stex}}(6.0 \text{ mol}\% \text{ K}_2\text{O})$, 3 — $\text{LiNbO}_{3\text{stex}}(4.5 \text{ mol}\% \text{ K}_2\text{O})$, 4 — $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}(48.6 \text{ mol}\% \text{ Li}_2\text{O})$; (b): данные работы [11] $\text{LiNbO}_{3\text{stex}}$, 1 — $\text{LiNbO}_{3\text{stex}}(12.1 \text{ mol}\% \text{ K}_2\text{O})$, 2 — $\text{LiNbO}_{3\text{stex}}(9.35)$, $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}(48.7 \text{ mol}\% \text{ Li}_2\text{O})$. $T = 293 \text{ K}$.

даемых после концентрационного порога (рис. 2). Указанные особенности спектров до пороговых кристаллов

$\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ свидетельствуют об одинаковом количестве неэквивалентных позиций, занимаемых в кристалле атомами водорода, соединенными с атомами кислорода водородной связью.

Из рис. 2–4 видно, что при приближении состава легированных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ к концентрационному порогу и состава номинально чистых кристаллов LiNbO_3 к стехиометрическому составу ($R=[\text{Li}]/[\text{Nb}]=1$) наблюдается существенная трансформация спектров: изменяется количество линий в спектре, их частота и интенсивность. При этом изменение частоты линий свидетельствует об изменении квазиупругих постоянных водородных связей в группах OH вследствие перестройки дефектной структуры с изменением состава кристаллов и образования новых комплексных дефектов, обусловленных водородными связями: $\text{V}_{\text{Li}}\text{-OH}$, $\text{Me}_{\text{Nb}}\text{-OH}$, $\text{Me}_{\text{Li}}\text{-OH-Me}_{\text{Nb}}$ и др.

В конгруэнтном кристалле LiNbO_3 существуют 1 wt% точечных дефектов Nb_{Li} (ниобий расположен в литиевом октаэдре) и 4 wt% точечных дефектов V_{Li} (вакантный литиевый октаэдр) [8,27]. Дефекты Nb_{Li} являются глубокими ловушками электронов и сильно влияют на фоторефрактивные свойства кристалла LiNbO_3 . Точечный дефект Nb_{Li} имеет эффективный заряд +4 по отношению к решетке. Точечный дефект V_{Li} имеет отрицательный заряд -1 , за счет которого атомы водорода притягиваются к нему, формируя сложный комплексный дефект $\text{V}_{\text{Li}}\text{-OH}$ [9–11]. Линии поглощения с частотами 3483 и 3486 cm^{-1} в спектре ИК поглощения конгруэнтного кристалла LiNbO_3 относятся к этому комплексному дефекту. Частоты этих линий поглощения заметно зависят от стехиометрии (величины $R=[\text{Li}]/[\text{Nb}]$) и концентрации легирующей примеси в кристалле [8,29,30]. При приближении концентрации магния к концентрационному порогу при $\approx 5.5 \text{ mol}\% \text{ MgO}$ происходит вытеснение ионами магния ионов ниобия, расположенных в литиевых октаэдрах. При концентрационном пороге $\approx 5.5 \text{ mol}\% \text{ MgO}$ в структуре кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ происходит скачкообразное практически полное исчезновение точечных дефектов Nb_{Li} и V_{Li} и соответственно комплексных дефектов $\text{V}_{\text{Li}}\text{-OH}$ [29,30]. В ИК спектре поглощения такое скачкообразное изменение механизма вхождения ионов магния в структуру кристалла при концентрационном пороге $\approx 5.5 \text{ mol}\% \text{ MgO}$ проявляется в скачкообразном смещении частот валентных колебаний атомов водорода в высокочастотную область более чем на 60 cm^{-1} (рис. 2, кривая 5). Ионы магния в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ при концентрационном пороге будут занимать основные позиции ионов Li , Nb , формируя точечные дефекты Mg_{Li} и Mg_{Nb} . Эти точечные дефекты являются самокомпенсирующейся парой $\text{Mg}_{\text{Li}}\text{-Mg}_{\text{Nb}}$, к которой притягивается атом водорода, образуя новые комплексные дефекты $\text{Mg}_{\text{Nb}}\text{-OH}$ и $\text{Mg}_{\text{Li}}\text{-OH-Mg}_{\text{Nb}}$. Данным дефектам в ИК спектре поглощения кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ соответствуют полосы поглощения 3526 и 3535 cm^{-1} (рис. 2, кривая 5).

Совсем иная ситуация с изменением состава наблюдается для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ и для близких к стехиометрическому составу номинально чистых кристаллов LiNbO_3 , выращенных по технологии HTTSSG с использованием флюса K_2O . Из рис. 3, 4 видно, что при приближении состава кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ к концентрационному порогу при $\approx 2.5 \text{ wt}\%$ Er, а для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{K}_2\text{O}$ при приближении к стехиометрическому составу ($R \rightarrow 1$) уменьшается количество линий в ИК спектре поглощения в области валентных колебаний атомов водорода OH^- -групп. То есть с изменением состава кристаллов интенсивность некоторых линий стремится к нулю. В спектре стехиометрического кристалла LiNbO_3 (стех. $R = 1$) и в спектре кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ с концентрацией эрбия выше концентрационного порога при $\approx 2.5 \text{ wt}\%$ Er наблюдается только одна линия с частотой 3466 и 3494 cm^{-1} соответственно. Причем ширина этой линии ($\approx 20 \text{ cm}^{-1}$) в спектре кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ ($3.1 \text{ wt}\%$) существенно больше, чем в спектре стехиометрического кристалла ($\approx 3.0 \text{ cm}^{-1}$), что свидетельствует о большем разупорядочении водородных связей в структуре кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ ($3.1 \text{ wt}\%$), чем в высокосовершенном стехиометрическом кристалле, полученном в работе [11].

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

Таким образом, чем более совершенен (симметричен) кислородно-октаэдрический кластер MeO_6 кристалла LiNbO_3 , чем ближе его форма к форме правильного октаэдра, тем меньше будут отличаться друг от друга длины O-O - и O-H -связей в кластерах MeO_6 , тем меньше будут отличаться друг от друга и частоты валентных колебаний атомов водорода OH^- -групп. В предельном случае для высокосовершенного идеального стехиометрического кристалла LiNbO_3 , в котором кислородные октаэдры O_6 структуры эквивалентны, все OH^- -группы

и длины водородных связей O-H , за исключением OH^- -группы, участвующей в валентном мостиковом колебании атомов кислорода Me-O-Me вдоль полярной оси кристалла, будут эквивалентны, и в ИК спектре поглощения будет наблюдаться только одна линия (рис. 4, b). Только это валентное колебание атомов водорода, связанного водородной связью с атомом кислорода, совершающим колебания вдоль полярной оси кристалла в мостике Me-O-Me ($\text{Me} = \text{Li}, \text{Nb}$, вакансия, примесный металл [27]), вызывает изменение дипольного момента элементарной ячейки кристалла и поэтому оно активно в спектре ИК поглощения. Валентные колебания остальных атомов водорода гидроксильных групп OH высокосимметричных кислородных октаэдров LiO_6 , NbO_6 и VO_6 стехиометрического кристалла LiNbO_3 высокой степени структурного совершенства не вызывают изменения дипольного момента элементарной ячейки кристалла и не активны в ИК спектре поглощения. В структуре реальных нестехиометрических кристаллов LiNbO_3 существует несколько неэквивалентных позиций OH^- -групп, и в их ИК спектре поглощения наблюдается более двух линий в диапазоне частот $3450\text{--}3550 \text{ cm}^{-1}$ (рис. 2–4).

Этот экспериментальный факт может иметь важное значение для контроля технологий получения высокосовершенных кристаллов LiNbO_3 . Уместно отметить следующее: одна линия с частотой 3466 cm^{-1} была обнаружена ранее только в спектре ИК поглощения строго стехиометрического кристалла LiNbO_3 высокой степени структурного совершенства, полученном по технологии HTTSSG [11], в котором $R = [\text{Li}]/[\text{Nb}] = 1$ и отсутствуют точечные дефекты Nb_{Li} , являющиеся глубокими ловушками электронов, ответственные за эффект фоторефракции (optical damage). Соответственно в столь высокосовершенном стехиометрическом кристалле LiNbO_3 отсутствуют также комплексные дефекты $(\text{Nb}_{\text{Li}})\text{-OH}$, связанные с точечными дефектами Nb_{Li} [11]. В то же время в полученных нами также по технологии HTTSSG номинально чистых кристаллах LiNbO_3 с составом, близким к стехиометрическому, в спектре ИК поглощения в области частот валентных колебаний атомов водорода OH^- -групп наблюдается несколько линий (рис. 4, a). То есть стехиометрический состав кристалла LiNbO_3 здесь не достигнут. Присутствие в ИК спектре поглощения кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Er}^{3+}$ ($3.1 \text{ wt}\%$) только одной широкой линии, соответствующей валентным колебаниям атомов водорода в OH^- -группах различных кислородно-октаэдрических кластеров MeO_6 структуры кристалла (рис. 3), указывает на то, что кластеры MeO_6 в структуре кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Er}^{3+}$ ($3.1 \text{ wt}\%$), так же как и кластеры MeO_6 ($\text{Me} = \text{Li}, \text{Nb}$, вакансия V) высокосовершенного кристалла стехиометрического состава [11], имеют форму, близкую к форме правильного октаэдра, т.е. практически не искажены. Таким образом, технологию получения высокосовершенных стехиометрических кристаллов LiNbO_3 можно контролировать по количеству линий, соответствующих валентным колебаниям

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

Этот вывод, сделанный на основании данных ИК спектроскопии поглощения, подтверждается литературными данными рентгеноструктурного анализа, полученными для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}^{3+}$ с разной концентрацией эрбия. В работе [22] методом полнопрофильного рентгеноструктурного анализа (метод Ритвелда) были определены длины связей и коэффициенты заселенностей (G) следующих позиций: Nb_{Li} , Nb_{V} , Er_{Li} , Er_{V} в кислородно-октаэдрических кластерах MeO_6 кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}^{3+}$ с разной концентрацией эрбия. Было показано, что с увеличением концентрации Er^{3+} для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ уменьшается дисперсия углов и уже при концентрации $\text{Er} \geq 2.8 \text{ wt\%}$ в структуре кристалла полностью отсутствуют дефекты Nb_{Li} . Этот факт свидетельствует о том, что форма кислородно-октаэдрических кластеров MeO_6 с увеличением концентрации эрбия в кристалле LiNbO_3 становится более совершенной и приближается к форме правильного октаэдра.

Таким образом, можно утверждать, что в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Er}^{3+}(3.1 \text{ wt\%})$ в спектре ИК поглощения которого в области валентных колебаний атомов водорода OH^- -групп наблюдается только одна линия (рис. 3), величина $R = [\text{Li}]/[\text{Nb}] \approx 1$ и форма кислородно-октаэдрических кластеров MeO_6 близка к форме правильного октаэдра, т.е. близка к таковой для кристалла стехиометрического состава. Однако в структуре кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Er}^{3+}(3.1 \text{ wt\%})$ относительно номинально чистого высокосовершенного кристалла строго стехиометрического состава $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ наблюдается хаотическое разупорядочение атомов водорода, соединенных с атомами кислорода водородной связью. Об этом свидетельствует гораздо большее уширение линии с частотой 3494 cm^{-1} в ИК спектре поглощения кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Er}^{3+}(3.1 \text{ wt\%})$ (рис. 3) по сравнению с линией 3466 cm^{-1} спектра ИК поглощения стехиометрического кристалла (рис. 4, б). Величина $R = [\text{Li}]/[\text{Nb}]$ в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Er}^{3+}(3.1 \text{ wt\%})$ должна быть близка к единице.

Таким образом, если в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ величина $R = [\text{Li}]/[\text{Nb}] \approx 1$ (около стехиометрический состав), то в структуре кристалла должны практически отсутствовать точечные дефекты Nb_{Li} , являющиеся глубокими электронными ловушками, ответственными за эффект фоторефракции, а ионы Er^{3+} будут занимать не одну, а две позиции в катионной подрешетке. Причем, согласно данным работ [22,23], одна из позиций является основной (Er_{Li}) и заселена существенно больше другой позиции (Er_{V}). Кроме того, согласно данным рентгеноструктурного анализа, в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Er}^{3+}$ происходит еще и уменьшение концентрации точечных дефектов Er_{V} [22,23], что также приводит к более совершенной форме кислородно-октаэдрических кластеров

MeO_6 . Из полученных результатов становится также понятным, почему, согласно данным работы [23], кристалл $\text{LiNbO}_3:\text{Er}^{3+}(3.1 \text{ wt\%})$ отличается малым эффектом фоторефракции — в нем мала концентрация дефектов Nb_{Li} , ответственных за эффект фоторефракции.

Заключение

По спектрам ИК поглощения в области валентных колебаний OH^- -групп установлено, что кислородно-октаэдрические кластеры MeO_6 ($\text{Me} — \text{Li}^+$, Nb^{5+} , вакантный октаэдр V, примесный ион) в структуре кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Er}^{3+}(3.1 \text{ wt\%})$, так же как и кислородно-октаэдрические кластеры MeO_6 высокосовершенного композиционно однородного кристалла стехиометрического состава ($R = [\text{Li}]/[\text{Nb}] = 1$), имеют форму, близкую к форме правильного октаэдра. Этот вывод подтверждается литературными данными рентгеноструктурного анализа [22,23]. Подтверждено также, что в структуре кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Er}^{3+}(3.1 \text{ wt\%})$ мала концентрация точечных дефектов Nb_{Li} , ответственных за эффект фоторефракции. Таким образом, атомы водорода, соединенные с атомами кислорода водородной связью, более упорядочены в структуре кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Er}^{3+}(3.1 \text{ wt\%})$, в котором концентрация эрбия выше пороговой концентрации $\approx 2.5 \text{ wt\%}$ Er, чем в кристаллах с допороговыми концентрациями Er^{3+} , что является необычным. Этот факт может быть использован для разработки высокосовершенных функциональных элементов оптических устройств с нелинейно-оптическим преобразованием лазерного и широкополосного излучения. Необходимо также отметить следующее. Учитывая быстроту регистрации спектров, ИК спектроскопия в области валентных колебаний атомов водорода гидроксильных групп OH может служить в качестве экспресс метода определения структурного совершенства кислородно-октаэдрических кластеров MeO_6 в кристаллах LiNbO_3 , как номинально чистых, так и легированных, полученных по разным технологиям. В спектрах ИК поглощения кристаллов LiNbO_3 , характеризующихся высокосовершенными кислородно-октаэдрическими кластерами MeO_6 , форма которых близка к форме правильного октаэдра, в области валентных колебаний атомов водорода OH^- -групп должна наблюдаться только одна линия. При этом частота и ширина линии определяются составом кристалла.

Финансирование работы

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

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] L. Arizmendi. Phys. Stat. Sol. A, **201** (2), 253 (2004). DOI: 10.1002/pssa.200303911
- [2] O. Sánchez-Dena, S.D. Villalobos-Mendoza, R. Farías, C.D. Fierro-Ruiz. Crystals, **10** (11), 990 (2020). DOI: 10.3390/cryst10110990
- [3] P. Gunter, J.P. Huighard. *Photorefractive Materials and Their Applications 2* (N.Y. Springer Series in Optical Sciences. LLC. 2007). 640 p. DOI: 10.1007/0-387-34081-5
- [4] Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников, Н.А. Теплякова, И.В. Бирюкова, Р.А. Титов, О.В. Макарова, С.М. Маслобоева. *Монокристаллы ниобата и танталата лития разного состава и генезиса* (РАН, М., 2022), 288 с.
- [5] Н.В. Сидоров, О.Ю. Пиккуль, Н.А. Теплякова, М.Н. Палатников. *Лазерная коноскопия и фотоиндуцированное рассеяние света в исследованиях свойств нелинейно-оптического кристалла ниобата лития* (РАН, М., 2019), 350 с.
- [6] A.A. Anikiev, N.V. Sidorov, M.N. Palatnikov, M.F. Umarov, E.N. Anikieva. Opt. Mat., **111**, 110729 (2021). DOI: 10.1016/j.optmat.2020.110729
- [7] Н.В. Сидоров, Н.А. Теплякова, М.Н. Палатников. УФН, **195** (3), 260 (2025). DOI: 10.3367/UFN.2024.11.039806 [N.V. Sidorov, N.A. Teplyakova, M.N. Palatnikov. Phys. Usp., **68** (3), (2025). DOI: 10.3367/UFNe.2024.11.039806].
- [8] T. Volk, M. Wohlecke. *Lithium Niobate. Defects, Photorefraction and Ferroelectric* (Switching, Springer, Berlin, 2008), 250 p.
- [9] L. Kovacs, Zs. Szaller, K. Lengyel, G. Corradi. Opt. Mat., **37**, 55 (2014). DOI: 10.1016/j.optmat.2014.04.043
- [10] J. M. Cabrera, J. Olivares, M. Carrascosa, J. Rams, R. Müller, E. Diéguez. Advances in Phys., **45** (5), 349 (1996). DOI: 10.1080/00018739600101517
- [11] K. Lengyel, A. Peter, L. Kovacs, G. Corradi, L. Palfavi, J. Hebling, M. Unferdorben, G. Dravec, I. Hajdara, Zs. Szaller, K. Appl. Phys. Rev., **2**, 040601 (2015). DOI: 10.1063/1.4929917
- [12] V. Kemlin, D. Jegouso, J. Debray, E. Boursier, P. Segonds, B. Boulanger, H. Ishizuki, T. Taira, G. Mennerat, J. Melkonian, A. Godard. Opt. Exp., **21** (23), 28886 (2013). DOI: 10.1364/OE.21.028886
- [13] R.T. Murray, T.H. Runcorn, S. Guha, J.R. Taylor. Opt. Exp., **25** (6), 6421 (2017). DOI: 10.1364/OE.25.006421
- [14] V. Ya. Shur, A.R. Akhmatkhanov, I.S. Baturin. Appl. Phys. Rev., **2**, 040604-1 (2015). DOI: 10.1063/1.4928591
- [15] Y. Ruan, X. Wang, T. Tsuboi. J. Alloys and Compd., **275**, 246 (1998). DOI: 10.1016/S0925-8388(98)00313-2
- [16] J.-C.G. Büzli, S.V. Eliseeva, SPR S FLUOR, **7**, 1 (2010). DOI: 10.1007/4243_2010_3
- [17] V.V. Galutskiy, K.V. Puzanovskiy, S.A. Shmargilov, E.V. Stroganova. J. Phys. Conf. Ser., **2103**, 012183 (2021). DOI: 10.1088/1742-6596/2103/1/012183
- [18] Е.В. Строганова, Н.Н. Налбантов, В.В. Галуцкий, Н.А. Яковенко. Опт. и спектр., **121** (6), 922 (2016). [E.V. Stroganova, N.N. Nalbantov, V.V. Galutskiy, N.A. Yakovenko. Opt. Spectrosc., **121** (6), 922 (2016). DOI: 10.1134/S0030400X16120262].
- [19] N.N. Nalbantov, E.V. Stroganova, V.V. Galutskiy. J. Phys. Conf. Ser., **737**, 012017 (2016). DOI: 10.1088/1742-6596/737/1/012017
- [20] L.X. Lovisa, T.B.O. Nunes, E.C. Tavares, R.C.L. Machado, L.F. Dos Santos, M.R.D. Bomio, F.V. Motta. Appl. Phys. A, **130**, 226 (2024). DOI: 10.1007/s00339-024-07399-6
- [21] М.Н. Палатников, Н.В. Сидоров, И.В. Бирюкова, О.Б. Щербина, В.Т. Калинин. Пер. мат. **2**, 93 (2011).
- [22] М.Н. Палатников, Н.В. Сидоров, О.В. Палатникова, И.В. Бирюкова. *Дефектная структура кристаллов ниобата лития одинарного и двойного легирования* (РАН, М., 2024), 331 с.
- [23] М.Н. Палатников, И.В. Бирюкова, О.Б. Щербина, Н.В. Сидоров, О.В. Макарова, Н.А. Теплякова. Кристаллография, **61** (6), 999 (2016). DOI: 10.7868/S0023476116040160
- [24] L.O. Svaasand, M. Erikund, G. Nakken, A.P. Grand. J. Cryst. Growth., **22** (3), 230 (1974). DOI: 10.1016/0022-0248(74)90099-2
- [25] S.C. Abrahams, J.M. Reddy, J.L. Bernstein. J. Phys. Chem. Sol., **27** (6/7), 997 (1966). DOI: 10.1016/0022-3697(66)90072-2
- [26] Y. Shozaki, T. Mitsui. J. Phys. Chem. Solids., **24** (8), 1057 (1963). DOI: 10.1016/0022-3697(63)90012
- [27] Н.В. Сидоров, Т.Р. Волк, Б.Н. Маврин, В.Т. Калинин. *Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны* (Наука, М., 2003), 250 с.
- [28] H.J. Donnerberg, S.M. Tomlinson, C.R.A. Catlow, O.F. Schirmer. J. Phys. Chem. Solids., **52** (1), 201 (1991). DOI: 10.1103/physrevb.40.11909
- [29] L. Kovács, L. Rebouta, J.C. Soarest, M.F. da Silva, M. Hage-Ali, J.P. Stoquert, P. Siffert, J.A. Sanz-Garcia, G. Corradi, Z. Szaller, K. Polgar. J. Phys.: Condens. Matter., **5** (7), 781 (1993). DOI: 10.1088/0953-8984/5/7/006
- [30] A. Kling. Materials, **16**, 797 (2023). DOI: 10.3390/ma16020797