

ВОДОРОДНЫЕ СВЯЗИ В КРИСТАЛЛАХ НИОБАТА ЛИТИЯ РАЗНОГО СОСТАВА

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

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФГБУН Федерального
исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук»
184209, Россия, Мурманская область, Апатиты, Академгородок, 26а
n.tepliakova@ksc.ru*

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.376

Аннотация: Методом ИК-спектроскопии в области валентных колебаний OH – групп выполнен анализ комплексных дефектов, обусловленных наличием в структуре кристалла водородных связей, в номинально чистых кристаллах ниобата лития конгруэнтного и стехиометрического состава с разным отношением Li/Nb , а также в кристаллах $LiNbO_3 : Zn(0,04–6,5 \text{ мол.}\% ZnO)$, легированных цинком в широком диапазоне концентраций, полученным по технологии прямого легирования расплава. Выявлено влияние легирующих примесей на концентрацию OH – 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 $LiNbO_3 : Zn(0,04–6,5 \text{ мол.}\% ZnO)$ получены данные, свидетельствующие об изменении при прохождении концентрационных порогов характера комплексообразования OH – групп с точечными дефектами катионной подрешетки. 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 OH –) в спектре конгруэнтного кристалла и легированных кристаллов может вносить также различие электроотрицательностей и ионных радиусов основных и легирующих катионов.

Ключевые слова: монокристалл, ниобат лития, дефекты, ИК-спектры поглощения, легирование, валентные колебания OH – групп.

1. Введение

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 –) [1-5]. Механизм включения атома водорода в кристаллическую решетку кристалла не совсем понятен. Считается, что он входит в решетку из воздушной атмосферы во время роста кристалла [1, 6]. 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.

Метод ИК-спектроскопии в области валентных колебаний OH – групп 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.

2. Постановка задачи

Целью работы было установление влияние состава кристалла на концентрацию OH – групп и характер комплексных дефектов, связанных с OH – группами в номинально чистых кристаллах $LiNbO_3$ близких к стехиометрическому и конгруэнтного ($LiNbO_3$ конг) составов, а также в легированных кристаллах $LiNbO_3 : Zn(0,04–6,5 \text{ мол.\% } ZnO)$.

Выращивание кристаллов $LiNbO_3$ конг и $LiNbO_3 : Zn(0,04–6,5 \text{ мол.\% } ZnO)$ производилось в воздушной атмосфере из конгруэнтного расплава методом Чохральского на модернизированной установке «Кристалл-2», оснащенной системой автоматического контроля диаметра кристалла. Использовалась гранулированная шихта конгруэнтного состава с высокой насыпной плотностью, полученная методом синтеза-грануляции. Кристаллы $LiNbO_3$ стех выращивались из расплава с 58,6 мол.% Li_2O . Более подробно выращивание номинально чистых кристаллов описано в работе [7]. Монодоменизация кристаллов осуществлялась методом высокотемпературного электродиффузионного отжига в условиях приложения постоянного электрического напряжения. Контроль степени монодоменичности осуществлялся методом анализа частотной зависимости электрического импеданса и путем определения величины статического пьезомодуля кристаллической були. Образцы для исследования вырезались из монодоменизированных кристаллов в форме прямоугольных параллелепипедов, ребра которых совпадали по направлению с кристаллофизическими осями кристалла. Грани параллелепипедов тщательно полировались. Регистрация спектров ИК-поглощения производилась в вакууме с помощью спектрометра IFS 66 v/s фирмы Bruker.

3. Результаты и обсуждение

В Таблице 1 приведены значения параметров линий спектров ИК-поглощения исследованных монокристаллов в области $3420–3550 \text{ см}^{-1}$, в которой проявляются валентные колебания OH – групп.

Таблица 1. Значения частот ν , ширин S и интенсивностей I линий в ИК-спектрах поглощения в кристаллах $LiNbO_3$ разного состава при $t = 25^\circ C$.

Кристалл	ν , см ⁻¹	I , отн. ед.	S , см ⁻¹
$LiNbO_3 : Zn$ (0,04)	3467	0,089	10,169
	3481	0,341	23,180
	3490	0,107	12,355
	3499	0,102	16,420
$LiNbO_3 : Zn$ (0,07)	3467	0,068	9,065
	3482	0,344	27,198
	3490	0,079	12,079
	3499	0,438	16,138
$LiNbO_3 : Zn$ (1,19)	3468	0,118	12,994
	3481	0,288	18,251
	3489	0,101	12,421
	3497	0,124	18,480
$LiNbO_3 : Zn$ (1,40)	3468	0,130	13,898
	3489	0,287	15,659
	3490	0,186	15,733
	3499	0,065	16,143
$LiNbO_3 : Zn$ (2,01)	3468	0,139	13,723
	3481	0,329	17,521
	3489	0,165	13,952
	3498	0,102	17,077
$LiNbO_3 : Zn$ (4,46)	3459	0,014	15,150
	3469	0,063	12,950
	3482	0,170	15,980
	3491	0,085	16,848
$LiNbO_3 : Zn$ (4,54)	3469	0,1895	17,400
	3481	0,0478	12,684
	3483	0,3044	16,660
	3492	0,1761	16,480
$LiNbO_3 : Zn$ (4,68)	3469	0,068	17,350
	3483	0,118	14,971
	3489	0,080	16,950
	3500	0,060	15,454
	3527	0,077	9,031
$LiNbO_3 : Zn$ (6,5)	3469	0,066	16,865
	3483	0,205	17,326
	3491	0,071	12,989
	3502	0,023	12,328
	3520	0,042	12,7341
$LiNbO_3$ конг	3467	0,04	10,22
	3483	0,18	23,08
	3486	0,34	27,85
	3490	0,06	12,51
$LiNbO_3$ стех	3465	0,25	6,44
	3480	0,17	7,77
	3488	0,06	10,19
	3498	0,01	9,37

Видно, что ширина полос в спектре кристалла $LiNbO_3$ стех существенно меньше, чем в спектре кристалла $LiNbO_3$ конг (см. Таблицу 1), что указывает

на более упорядоченное расположение OH –групп в кристалле стехиометрического состава.

Для реального высокоупорядоченного стехиометрического кристалла ($Li/Nb=1$) высокой степени структурного совершенства в ИК-спектре наблюдалась единственная узкая полоса поглощения с частотой $3465–3466\text{ см}^{-1}$, ширина которой равна 3 см^{-1} [1, 5]. Этот факт свидетельствует о единственной позиции атомов водорода в структуре кристалла $LiNbO_3$. 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 OH –. Причем это значение меньше значений квазиупругих постоянных связей OH – в нестехиометрических кристаллах. Эта особенность структуры обусловлена тем, что в высокоупорядоченном стехиометрическом кристалле, кислородные октаэдры структуры практически не искажены и близки к идеальным, а катионная подрешетка гораздо более упорядочена по сравнению с катионной подрешеткой кристаллов $LiNbO_3$ любого другого состава [1, 8]. При любом отклонении от стехиометрии ($Li/Nb \neq 1$) в спектре наблюдаются несколько (не более шести) более широких полос поглощения, свидетельствующих о нескольких позициях атомов водорода в структуре кристалла [9]. Таким образом, изменение количества позиций атомов водорода в структуре монокристалла $LiNbO_3$ позволяет с достаточной точностью судить о соответствии его состава стехиометрическому составу ($Li/Nb=1$).

Легирование «нефоторефрактивной» добавкой ZnO или аналогами 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 , а также перераспределение по октаэдрам основных (литий, ниобий) и примесных катионов. Рост концентрации легирующих нефоторефрактивных добавок в кристалле $LiNbO_{3\text{ конг}}$ 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 легирующего элемента Zn в кристаллах $LiNbO_3$, при переходе через которые (вследствие изменения механизма вхождения легирующего катиона в структуру) кардинально изменяются свойства кристалла [2, 6, 8, 10].

В Таблице 1 представлены параметры спектров ИК-поглощения серии

монокристаллов $LiNbO_3 : Zn(0,04-6,5 \text{ мол. \% } ZnO)$. Диапазон выбранных концентраций захватывает концентрационные пороги при 5,3 и 6,8 мол. % ZnO в расплаве [7].

ИК-спектры поглощения в области частот валентных колебаний водородных связей серии кристаллов $LiNbO_3 : Zn$ в области первых «поровых» значений, схожи с ИК-спектром номинально чистого кристалла конгруэнтного состава $LiNbO_3$ конг (см. Таблицу 1). В кристаллах $LiNbO_3 : Zn$ с концентрацией цинка, превышающей пороговую $\sim 6,76 \text{ мол. \% } ZnO$, происходит перестройка структуры катионной подрешетки. Катионы цинка начинают вытеснять катионы ниобия из собственных позиций. При этом наблюдаются существенные изменения в спектрах ИК-поглощения в области валентных колебаний OH –групп (см. Таблицу 1). В кристалле $LiNbO_3$ атом водорода размещается вблизи отрицательно заряженных точечных дефектных центров вследствие малого размера и достаточно большой скорости диффузии. Катионы цинка, замещая в структуре кристалла дефекты Nb_{Li} , образуют с OH –группами различного состава комплексные дефекты. Этим комплексным дефектам в спектре «послепороговых» кристаллов $LiNbO_3 : Zn$ соответствуют полосы поглощения с частотами ~ 3500 и 3527 см^{-1} , (см. Таблицу 1).

4. Заключение

Таким образом, присутствие атомов водорода в структуре кристалла $LiNbO_3$ приводит к образованию с основными, легирующими катионами и вакансиями комплексных дефектов различного вида: $OH - Nb_{Li}$, $OH - V_{Li}$ и аналогами. 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. Изменение количества позиций атомов водорода в структуре монокристалла $LiNbO_3$ позволяет с достаточной точностью судить о соответствии его состава стехиометрическому составу ($Li / Nb = 1$).

Изменения в спектре ИК поглощения в области частот валентных колебаний OH –групп серии кристаллов $LiNbO_3 : Zn(0,04-6,5 \text{ мол. \% } ZnO)$ свидетельствуют об изменении при прохождении концентрационных порогов характера комплексообразования OH –групп с точечными дефектами катионной подрешетки. Так как наличие OH –групп играет важную роль в формировании вторичной структуры и физических характеристик кристалла, изменение характера комплексообразования основных и легирующих катионов с OH –группами будет приводить к

изменению поляризуемости кислородных октаэдров и, вследствие этого, к изменению оптических свойств кристалла.

Библиографический список:

1. Lengyel, K. Growth, defect structure, and THz application of stoichiometric lithium niobate / K. Lengyel, Á. Péter, L. Kovács et al. // *Applied Physics Reviews*. – 2015. – V. 2. – I. 4. – P. 040601-1-040601-28. DOI: 10.1063/1.4929917.
2. Arizmendi, L. Analysis of the OH – binding energy in lithium niobate crystals / L. Arizmendi, E.J. Ambite, J.L. Plaza // *Optical Materials*. – 2013. – V. 35. – I. 12. – P. 2411-2413. DOI: 10.1016/j.opt.mat.2013.06.043.
3. Gałazka, Z. Radial temperature distribution in $LiNbO_3$ crystals pulled by the Czochralski technique / Z. Gałazka // *Journal of Crystal Growth*. – 1997. – V. 178. – I. 3. – P. 345-349. DOI: 10.1016/S0022-0248(96)01159-1.
4. Lengyel, K. Thermal kinetics of OH – ions in $LiNbO_3:Mg$ crystals above the photorefractive threshold / K. Lengyel, L. Kovács, A. Péter et al. // *Applied Physics Letters*. – 2010. – V. 96. – I. 19. – P. 191907-1-191907-3. DOI: 10.1063/1.3428772.
5. Polgár, K. Growth of stoichiometric $LiNbO_3$ single crystals by top seeded solution growth method / K. Polgár, A. Péter, L. Kovács, G. Corradi, Zs. Szaller // *Journal of Crystal Growth*. – 1997. – V. 177. – I. 3-4. – P. 211-216. DOI: 10.1016/S0022-0248(96)01098-6.
6. Volk, T. Lithium niobate. Defects, photorefractive and ferroelectric switching / T. Volk, M. Wohlecke. – Berlin: Springer, 2008. – 250 p. DOI: 10.1007/978-3-540-70766-0.
7. Палатников, М.Н. Фундаментальные аспекты технологии сильно легированных кристаллов ниобата лития / М.Н. Палатников, Н.В. Сидоров, О.В. Макарова, И.В. Бирюкова. – Апатиты: КНЦ РАН, 2017. – 241 с.
8. Сидоров, Н.В. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны / Н.В. Сидоров, Т.Р. Волк, Б.Н. Маврин, В.Т. Калинин. – М.: Наука, 2003. – 255 с.
9. Cabrera, J.M. Hydrogen in lithium niobate / J.M. Cabrera, J. Olivares, M. Carrascosa et al. // *Advances in Physics*. – 1996. – V. 45. – I. 5. – P. 349-392. DOI: 10.1080/00018739600101517.
10. Liu, J. Defect chemistry analysis of the defect structure in Mg -doped $LiNbO_3$ crystals / J. Liu, W. Zhang, G. Zhang // *Physica Status Solidi a*. – 1996. – V. 156. – I. 2. – P. 285-291. DOI: 10.1002/pssa.2211560207.

References:

1. Lengyel K., Péter Á., Kovács L. et al. Growth, defect structure, and THz application of stoichiometric lithium niobate, *Applied Physics Reviews*, 2015, vol. 2, issue 4, pp. 040601-1-040601-28. DOI: 10.1063/1.4929917.
2. Arizmendi L., Ambite E.J., Plaza J.L. Analysis of the OH – binding energy in lithium niobate crystals, *Optical Materials*, 2013, vol. 35, issue 12, pp. 2411-2413. DOI: 10.1016/j.opt.mat.2013.06.043.
3. Gałazka Z. Radial temperature distribution in $LiNbO_3$ crystals pulled by the Czochralski technique, *Journal of Crystal Growth*, 1997, vol. 178, issue 3, pp. 345-349. DOI: 10.1016/S0022-0248(96)01159-1.
4. Lengyel K., Kovács L., Péter A. et al. // Thermal kinetics of OH – ions in $LiNbO_3:Mg$ crystals above the photorefractive threshold, *Applied Physics Letters*, 2010, vol. 96, issue 19, pp. 191907-1-191907-3. DOI: 10.1063/1.3428772.
5. Polgár K., Péter A., Kovács L., Corradi G., Szaller Zs. Growth of stoichiometric $LiNbO_3$ single crystals by top seeded solution growth method, *Journal of Crystal Growth*, 1997, vol. 177, issue I. 3-4, pp. 211-216. DOI: 10.1016/S0022-0248(96)01098-6.
6. Volk T., Wohlecke M. *Lithium niobate. Defects, photorefractive and ferroelectric switching*. Berlin, Springer, 2008, 250 p. DOI: 10.1007/978-3-540-70766-0.
7. Palatnikov M.N., Sidorov N.V., Makarova O.V., Biryukova I.V. *Fundamental'nye aspekty tekhnologii sil'no legirovannykh kristallov niobata litiya* [Fundamental aspects of the technology of heavily doped lithium niobate crystals]. Apatity, KSC RAS Publ., 2017, 241 p. (In Russian).
8. Sidorov N.V., Volk T.P., Mavrin B.N., Kalinnikov V.T. *Niobat litiya: defekty, fotorefraktsiya, kolebatel'nyi spektr, polyaritony* [Lithium niobate: defects, photorefractive, vibrational spectrum, polaritons]. Moscow, Nauka Publ., 2003, 255 p. (In Russian).
9. Cabrera J.M., Olivares J., Carrascosa M. et al. Hydrogen in lithium niobate, *Advances in Physics*, 1996, vol. 45, issue 5, pp. 349-392. DOI: 10.1080/00018739600101517.

10. Liu J., Zhang W., Zhang G. Defect chemistry analysis of the defect structure in Mg -doped $LiNbO_3$ crystals, *Physica Status Solidi a*, 1996, vol. 156, issue 2, pp. 285-291. DOI: 10.1002/pssa.2211560207.

Original paper

HYDROGEN BONDS IN LITHIUM NIOBATE CRYSTALS OF DIFFERENT COMPOSITION

N.V. Sidorov, N.A. Teplyakova, M.N. Palatnikov

Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences», Apatity, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.376

Abstract: An analysis of complex defects was carried out by IR-spectroscopy method in the area of OH – groups stretching vibrations. The defects are caused by hydrogen bonds present in the structure of nominally pure congruent lithium niobate crystals, crystals of stoichiometric composition with a different Li / Nb ratio, as well as in $LiNbO_3 : Zn(0,04–6,5 \text{ мол.\% } ZnO)$ crystals doped in a wide range of concentrations due to direct doping of the melt method. Dopants were determined to influence OH – groups concentration, type and localization of complex defects in the crystals structure. A change in the amount of hydrogen sites in the $LiNbO_3$ crystals structure was shown to evaluate the composition either stoichiometric or congruent. The character of OH – groups complexing with cation sublattice point defects was shown to change when doped crystals $LiNbO_3 : Zn(0,04–6,5 \text{ мол.\% } ZnO)$ trespass concentration thresholds. Dopant incorporation mechanism changes at this drastically, thus crystal properties also change quite sharply. Frequencies (as well as quasi-elastic constants of OH – bonds) change in congruent and doped crystals due to a difference in electronegativities and ionic radii of the main and dopant cations.

Keywords: single crystal, lithium niobate, defects, IR absorption spectra, doping, stretching vibrations of OH – group.

Сидоров Николай Васильевич – д.ф.-м.н., профессор, и.о. главного научного сотрудника с исполнением обязанностей заведующего сектором колебательной спектроскопии лаборатории материалов электронной техники Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФГБУН Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук»

Теплякова Наталья Александровна – к.ф.-м.н., старший научный сотрудник сектора колебательной спектроскопии лаборатории материалов электронной техники Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФГБУН Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук»

Палатников Михаил Николаевич – д.т.н., и.о. главного научного сотрудника с сохранением обязанностей заведующего лабораторией материалов электронной техники Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФГБУН Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук»

Nikolay V. Sidorov – Dr. Sc., Professor, Chief Researcher and acting Head of Sector of Vibrational Spectroscopy of Materials of Electronic Engineering Laboratory, Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences»

Natalya A. Teplyakova – Ph. D., Senior Researcher, Sector of Vibrational Spectroscopy of Materials of Electronic Engineering Laboratory, Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences»

Mikhail N. Palatnikov – Dr. Sc., Chief Researcher and acting Head of Materials of Electronic Engineering Laboratory, Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences»

Поступила в редакцию/received: 19.08.2021; после рецензирования/revised: 23.09.2021; принята/accepted 29.09.2021.