

**КОМПЛЕКСНЫЕ ДЕФЕКТЫ В КРИСТАЛЛАХ НИОБАТА ЛИТИЯ,
ЛЕГИРОВАННЫХ МАГНИЕМ В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ,
И ИХ ПРОЯВЛЕНИЕ В ИК СПЕКТРЕ ПОГЛОЩЕНИЯ
В ОБЛАСТИ ВАЛЕНТНЫХ КОЛЕБАНИЙ ОН-ГРУПП**

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

УДК 535.34;548.0

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева — обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра “Кольский научный центр Российской академии наук”, 184209, Апатиты, Академгородок, 26а, Россия; e-mail: sidorov@chemy.kolasc.net.ru

(Поступила 4 марта 2019)

Выполнены сравнительные исследования дефектной структуры номинально чистых конгруэнтных и стехиометрических кристаллов LiNbO_3 , а также серии конгруэнтных кристаллов, легированных магнием в диапазоне концентраций 0.19—5.91 мол. % MgO , захватывающем два концентрационных порога: при ~3.0 и ~5.5 мол. % MgO . Обнаружено, что в ИК спектре поглощения основные параметры полос (частота, полуширина и интенсивность), соответствующие валентным колебаниям ОН-групп, в области концентрационного порога при 5.5 мол. % MgO испытывают скачок. Установлено, что сдвиг полосы валентных колебаний ОН-групп в высокочастотную область на ~50 cm^{-1} происходит вследствие образования комплекса $(\text{Mg}_{\text{Li}})^+-(\text{Mg}_{\text{Nb}})^{3-}-(\text{OH})^-$ при достижении концентрации Mg , соответствующей второму концентрационному порогу.

Ключевые слова: монокристалл, ниобат лития, легирование, комплексные и точечные дефекты, фоторефрактивный эффект, валентные колебания ОН-групп.

We made a comparative investigation of the defective structure of nominally pure congruent and stoichiometric LiNbO_3 crystals as well as a set of congruent magnesium doped crystals within the concentration range 0.19—5.91 mol. % MgO including two concentration thresholds of 3.0 and ~5.5 mol. % MgO . We detected that in the IR absorption spectrum the main band parameters (frequency, half-width, and intensity), related to the valence vibrations of OH groups, near the concentration threshold at 5.5 mol. % MgO display abrupt changes. It is established that the blue shift of the band of the valence vibrations of OH-groups on 50 cm^{-1} takes place owing to the $\text{Mg}_{\text{Li}}^+-\text{Mg}_{\text{Nb}}^{3-}-\text{OH}^-$ complex formation when the Mg concentration achieves the second concentration threshold.

Keywords: single crystal, lithium niobate, doping, complex and point defects, photorefractive effect, stretching vibrations of OH-groups.

Введение. Применение монокристалла LiNbO_3 в качестве нелинейно-оптического материала для преобразования и генерации лазерного излучения ограничено наличием эффекта фоторефракции, существенное влияние на который оказывают особенности его широко развитой дефектной структуры и водородные связи [1—3]. Эффект фоторефракции можно значительно уменьшить путем легирования кристалла LiNbO_3 “нефоторефрактивными” катионами металлов ($\text{Me} = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{In}^{3+}$ и др.), способными эффективно регулировать концентрацию дефектов в виде глубоких и мелких ловушек электронов. При легировании изменяются другие физические характеристики кристалла (температура Кюри, колебательный спектр, край фундаментального оптического поглощения, величина коэфици-

**COMPLEX DEFECTS IN CRYSTALS OF LITHIUM NIOBATE DOPING MAGNESIUM
IN A WIDE RANGE OF CONCENTRATIONS AND THEIR MANIFESTATION IN THE IR
ABSORPTION SPECTRUM IN THE REGION OF STRETCHING VIBRATIONS OF OH-GROUPS**

N. V. Sidorov*, L. A. Bobreva, M. N. Palatnikov (*Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the the Russian Academy of Sciences”, 26a, Akademgorodok, Apatity, Murmansk region, 184209, Russia; e-mail: sidorov@chemy.kolasc.net.ru*)

тивного поля, электропроводность и др. [2, 3]). Особенно сильные изменения происходят вблизи концентрационных порогов, когда кардинально и скачком изменяется механизм вхождения легирующей добавки в структуру кристалла [2, 3]. Так, наибольшее снижение фоторефракции в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (более чем на два порядка) наблюдается в области второго концентрационного порога при ≈ 5.5 мол.% MgO [1, 2]. Сильнолегированные кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ характеризуются также низким коэрцитивным полем и перспективны как материалы для преобразования излучения на периодически поляризованных доменах микронных и субмикронных размеров [3, 4]. Однако сильное легирование приводит к высокой дефектности и композиционной неоднородности кристалла [3]. Водород, неизбежно присутствующий в кристалле LiNbO_3 , выращенном в воздушной атмосфере, образует с основными (Nb^{5+} и Li^+) и легирующими катионами гидроксильные комплексы типа $\text{Me}-\text{OH}$ [5–9], которые являются мелкими электронными ловушками, повышающими эффект фоторефракции за счет изменения эффективности излучательной рекомбинации фотовозбужденных носителей без их захвата на глубокие уровни [10, 11].

В данной работе по спектрам ИК поглощения в области валентных колебаний водородных связей исследовано влияние легирующей добавки магния в диапазоне концентраций 0.19–5.91 мол.% MgO на особенности локализации ОН-групп в кристаллах LiNbO_3 , выращенных из конгруэнтного расплава. Диапазон концентраций легирующей добавки магния в кристалле захватывает два концентрационных порога: при ~ 3.0 и 5.5 мол.% MgO [2, 3]. Обзор исследований ИК спектров поглощения в области валентных колебаний ОН-групп в кристаллах LiNbO_3 разного состава дан в [5–9, 12, 13]. ИК спектры поглощения в области валентных колебаний ОН-групп кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ некоторых составов исследовались также в [14–16].

Методика эксперимента. Монокристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (0.19–5.91 мол.% MgO) выращены методом Чохральского на установке “Кристалл-3” в воздушной атмосфере по единой технологии из конгруэнтного расплава ($R = \text{Li}/\text{Nb} = 1$) [3, 17]. С целью снятия термоупругих напряжений выращенные кристаллы подвергались термической обработке при 200 °С в течение 24 ч. Концентрацию магния в кристалле определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии (спектрометр ICPS-9000 (Shimadzu)).

Монодоменизация кристаллов проводилась высокотемпературным электродиффузионным отжигом (ВТЭДО) путем приложения постоянного тока при охлаждении образцов со скоростью 20 °С/ч в интервале ~ 1240 –890 °С. Контроль степени монодоменичности осуществлялся методом анализа частотной зависимости электрического импеданса и определением статического пьезомодуля ($d_{33\text{ст}}$) кристаллической були.

Образцы для исследования спектров ИК поглощения вырезались из монодоменизированных кристаллов в форме прямоугольных параллелепипедов размером $\sim 8 \times 7 \times 6$ мм, ребра которых совпадали по направлению с кристаллофизическими осями X , Y , Z (Z — полярная ось кристалла). Грани параллелепипедов тщательно полировались. ИК спектры регистрировали на спектрометре IFS 66 v/s Bruker.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 приведены спектры ИК поглощения в области валентных колебаний ОН-групп серии монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (0.19–5.91 мол.% MgO), а также для сравнения спектры номинально чистых конгруэнтного ($\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$, $R = \text{Li}/\text{Nb} = 1$) и стехиометрического ($\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$, $R = 1$) кристаллов. В спектре высокоупорядоченного стехиометрического кристалла, согласно [18], проявляется только одна линия, частота которой (3466 см^{-1}) намного меньше частот линий, наблюдаемых в спектре нестехиометрических кристаллов. Это свидетельствует о том, что в высокоупорядоченном стехиометрическом кристалле позиции гидроксильных групп эквивалентны и для структуры характерно только одно значение квазиупругой постоянной связи О–Н, причем оно меньше квазиупругих постоянных связей О–Н в нестехиометрических кристаллах. Это обусловлено тем, что в высокоупорядоченном стехиометрическом кристалле в отсутствие дефектов Nb_{Li} кислородные октаэдры практически не искажены. В стехиометрическом кристалле 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, 18]. Следовательно, для идеального стехиометрического кристалла позиции всех ОН-групп и квазиупругие постоянные О–Н-связи в октаэдрах, занятых катионами Li^+ , Nb^{5+} , и в вакантных октаэдрах одинаковы. Однако по данным теоретической работы [19] и в стехиометрическом кристалле позиции протонов также неэквивалентны.

Совсем иная ситуация наблюдается в конгруэнтных кристаллах. Основные дефекты катионной подрешетки чистых конгруэнтных кристаллов LiNbO_3 — дефекты Nb_{Li} и вакансии лития V_{Li} [1, 2, 20, 21]. В конгруэнтном кристалле степень искажения октаэдров (вакантных и занятых Li^+ и Nb^{5+}) и расстояние O—O существенно зависят от отношения $R = \text{Li}/\text{Nb}$, определяющего количество дефектов Nb_{Li} и V_{Li} . В легированном кристалле степень искажения октаэдров зависит еще от типа легирующей добавки, ее концентрации и характера вхождения легирующих катионов в структуру кристалла [1—3, 22]. При этом в октаэдрах в направлении полярной оси всегда имеются два существенно разных расстояния Me—O , что и обеспечивает большую анизотропию кристаллического поля в направлении полярной оси и сегнетоэлектрические свойства кристалла, которые можно регулировать легированием [2, 3].

Указанные особенности структуры существенно влияют на локализацию протонов в структуре и приводят к тому, что в ИК спектре поглощения нестехиометрических кристаллов LiNbO_3 в области валентных колебаний водородных связей проявляются несколько полос поглощения [1, 5, 8, 9, 12, 14—16]. Так, в спектре исследуемых кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (0.19—5.91 мол.% MgO) в области 3420—3540 cm^{-1} проявляются три интенсивные полосы поглощения одинаковой поляризации с частотами 3470 (ν_1), 3483 (ν_2), 3486 (ν_3), cm^{-1} (рис. 1), что свидетельствует о разных позициях групп OH^- в структуре кристалла и разных значениях квазиупругих постоянных связей O—H в вакантных октаэдрах и в октаэдрах, занятых основными (Li^+ , Nb^{5+}) и легирующими (Mg^{2+}) катионами.

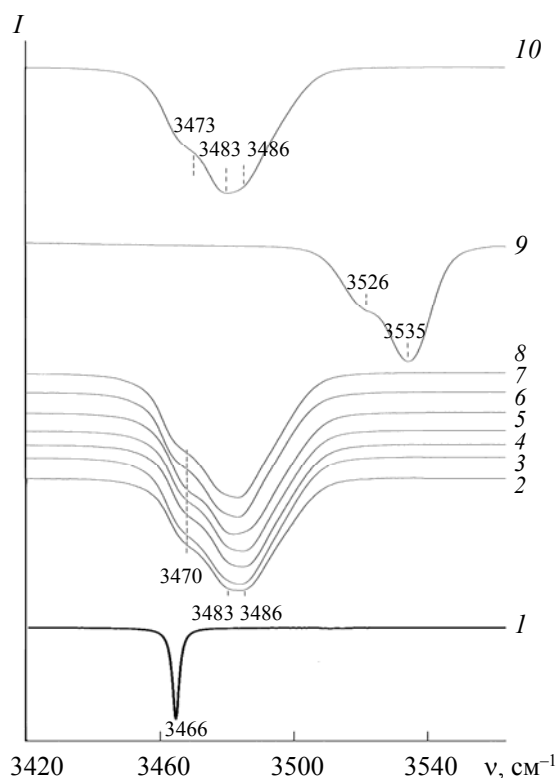


Рис. 1. Спектры ИК поглощения монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ в области валентных колебаний OH -групп: 1 — LiNbO_3 стех, 2 — LiNbO_3 конг, 3 — $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (0.19 мол.% MgO), 4 — $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (0.48), 5 — $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (1.53), 6 — $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (1.65), 7 — $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (2.13), 8 — $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (3.02), 9 — $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5.29), 10 — $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5.91 мол.% MgO)

Согласно [23], в ИК спектрах идеального (бездефектного) кристалла LiNbO_3 строго стехиометрического состава ($R = 1$, дефекты Nb_{Li} и другие точечные дефекты катионной подрешетки полностью отсутствуют) в области валентных колебаний водородных связей вообще не должно быть полос поглощения. Это обусловлено тем, что в идеальной кристаллической решетке стехиометрического кристалла LiNbO_3 не существует позиции, которую мог бы занять протон [23]. Однако данные [18, 24] свидетельствуют о том, что в ИК спектре реального кристалла стехиометрического состава даже

с высокоупорядоченной катионной подрешеткой в области валентных колебаний ОН-групп наблюдается узкая полоса поглощения с частотой 3467 см^{-1} и полушириной $<3\text{ см}^{-1}$ (рис. 1). Авторы [24] предполагают, что полоса поглощения 3466 см^{-1} соответствует валентным колебаниям комплекса OH_{Li^-} , где протон занимает позицию Li. В то же время в работе [8] считается, что в стехиометрическом кристалле протоны замещают ионы Li^+ , но располагаются на О–О-связях с расстоянием 336 пм в кислородной плоскости, ближайшей к Li-позиции. В [5, 19, 25] высказано предположение, что протоны в конгруэнтном кристалле, характеризующемся искаженными кислородными октаэдрами, локализируются в кислородной плоскости вблизи трех различных О–О-связей ($272, 288$ и 336 пм). При этом в ИК спектре конгруэнтного кристалла и кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ в области валентных колебаний водородных связей наблюдаются полосы поглощения $3470, 3483, 3486\text{ см}^{-1}$ (рис. 1). Для конгруэнтных кристаллов, легированных другими добавками (например, цинком), частоты незначительно отличаются [14, 15]. Этот факт свидетельствует о влиянии дефектов катионной подрешетки и особенностей расположения катионов в ней на валентные колебания водородных связей в кристалле LiNbO_3 .

Существует несколько вакансионных сплит-моделей, позволяющих моделировать дефектную структуру кристалла LiNbO_3 в зависимости от его состава [2, 20–22]. Согласно модели компенсации Li-вакансий, в кристаллической решетке конгруэнтного кристалла LiNbO_3 существует $\sim 1\text{ мол.}\%$ точечных дефектов $\text{Nb}_{\text{Li}^{4+}}$ и $\sim 4\text{ мол.}\%$ точечных дефектов V_{Li^-} [2, 22]. Отрицательно заряженные дефекты (V_{Li^-}) притягивают протоны (H^+), которые располагаются на длинных О–О-связях (336 пм), и образуют новые водородные связи с кислородом. Таким образом формируются комплексные дефекты (V_{Li^-})–ОН[–], которым, согласно [8], соответствуют полосы поглощения 3481 и 3489 см^{-1} . По данным настоящей работы это полосы поглощения 3483 и 3486 см^{-1} (рис. 1).

При изменении состояния ионной среды (электроотрицательности) вокруг протонов изменяются длины О–Н-связей и наблюдаются изменения в ИК спектрах в области валентных колебаний водородных связей. Так, появление полос поглощения с частотами 3483 и 3486 см^{-1} свидетельствует о том, что протоны H^+ находятся в вакантных октаэдрах, в которых ранее в идеальной структуре находились катионы Li^+ , т. е. о появлении точечных дефектов V_{Li^-} [8]. При этом данные полосы поглощения указывают на то, что точечные дефекты V_{Li^-} находятся вблизи дефектных центров $(\text{Nb}_{\text{Li}^{5+}})^{4+}$. Таким образом, неизбежно, что валентные колебания О–Н-связей комплексов OH_{Li^-} будут взаимодействовать с дефектными центрами $(\text{Nb}_{\text{Li}^{5+}})^{4+}$.

На рис. 2 представлена возможная схема дефектной структуры кристалла LiNbO_3 . Положение *A* иллюстрирует ситуацию, в которой протон находится в литиевом октаэдре идеальной кристаллической решетки LiNbO_3 . При замещении катиона Li^+ катионом Nb^{5+} вследствие сохранения электрического баланса появляются четыре вакантных октаэдра (дефекты V_{Li^-}), расположенные вокруг дефектного центра $(\text{Nb}_{\text{Li}^{5+}})^{4+}$. Видно, что ближайшими для появления дефектов V_{Li^-} являются позиции *B* и *B'*. Для энергетического соответствия дефекту $(\text{Nb}_{\text{Li}^{5+}})^{4+}$ должны появиться четыре дефекта V_{Li^-} , возможны варианты: два дефекта в позиции *B*, два — в позиции *B'*; три дефекта в позиции *B* и один в позиции *B'*; один дефект в позиции *B* и три — в позиции *B'*. Таким образом, окружающая ионная среда в случае присоединения протонов по позициям *B* и *B'* не играет существенной роли, а именно: на кислородный треугольник ниже позиции *B* меньше влияет дефектный центр $(\text{Nb}_{\text{Li}^{5+}})^{4+}$, чем тот же дефект на позицию *B'*. Однако расстояние в конгруэнтном кристалле между позицией *B* и дефектным центром $(\text{Nb}_{\text{Li}^{5+}})^{4+}$, по нашим расчетам, короче ($\sim 4.17\text{ \AA}$), чем в позиции *B'* ($\sim 4.22\text{ \AA}$). Следовательно, в позиции *B* более существенную роль играет дефектный центр $(\text{Nb}_{\text{Li}^{5+}})^{4+}$, чем в позиции *B'*. Этот факт дает основание предположить, что полоса поглощения 3486 см^{-1} в ИК спектре (рис. 1) соответствует положению *B*, а полоса 3483 см^{-1} — положению *B'*.

Для кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ концентрационные пороги ~ 3.0 и $\sim 5.5\text{ мол.}\%$ [2]. При концентрациях ниже первого “порогового” значения магний вытесняет дефекты $(\text{Nb}_{\text{Li}^{5+}})^{4+}$, формируя дефекты Mg_{Li^+} [2]. При этом количество протонов не увеличивается вблизи дефектов V_{Li^-} , поскольку при малых концентрациях катионы Mg^{2+} существенно не влияют на присоединение протона, так как они являются положительно заряженными дефектами по отношению к кристаллической решетке, не способными притягивать протоны [5, 8, 26]. Это подтверждается видом ИК спектра поглощения: полосы 3483 и 3486 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям ОН-групп в комплексе колебаниями OH_{Li^-} , не изменяют своего положения (рис. 1). Таким образом, ИК спектры поглощения в области валентных колебаний водородных связей конгруэнтных кристаллов LiNbO_3 , легированных Mg^{2+} , при концентрациях ниже первых порогов похожи на ИК спектры номинально чистого конгруэнтного кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$, что действительно наблюдается экспериментально (рис. 1 и 3).

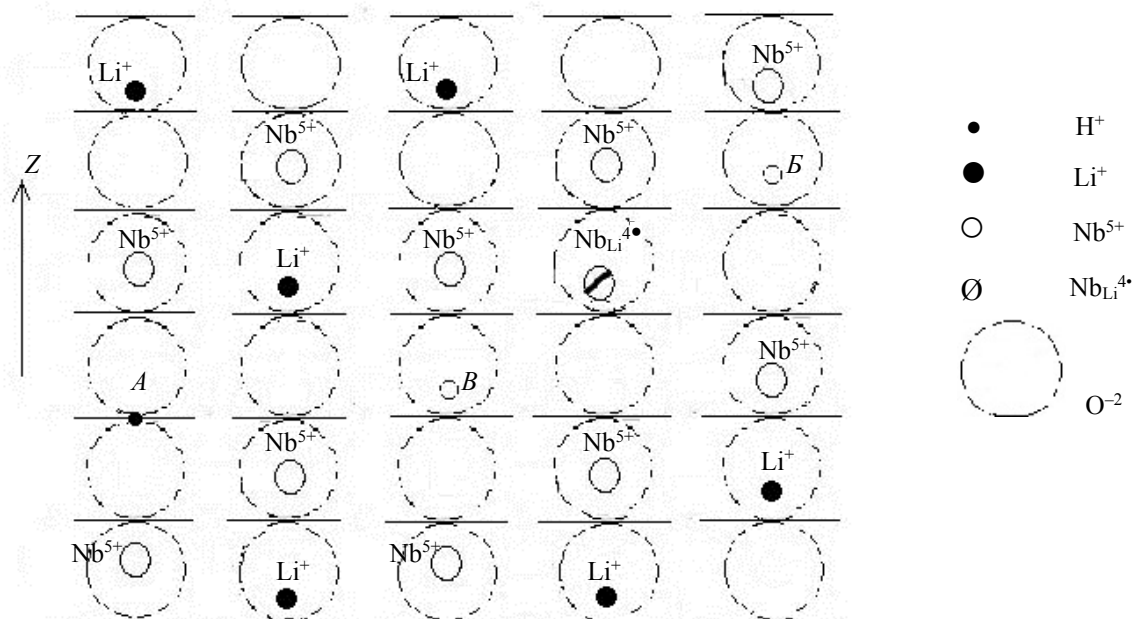


Рис. 2. Схема дефектной структуры кристалла LiNbO_3 : A — позиция протона, B, B — ближайшие позиции появления дефектов V_{Li}^-

Ситуация кардинально изменяется при концентрациях магния в кристалле вблизи второго концентрационного порога (~ 5.5 мол.% MgO). В спектре ИК поглощения наблюдается существенный ($\sim 50 \text{ см}^{-1}$) сдвиг полосы ν_1 в высокочастотную область (рис. 1 и 3). Механизм этого сдвига можно объяснить следующим образом. При концентрации легирующей добавки магния выше второго концентрационного порога все структурные дефекты Nb_{Li} будут вытеснены катионами Mg^{2+} и катионы Mg^{2+} начнут занимать позиции катионов Li^+ и Nb^{5+} идеальной стехиометрической структуры, формируя дефекты Mg_{Li}^+ и $\text{Mg}_{\text{Nb}}^{3-}$, которые образуют самокомпенсирующиеся пары $\text{Mg}_{\text{Li}}^+ - \text{Mg}_{\text{Nb}}^{3-}$. Поскольку данные пары имеют большую силу притяжения для H^+ , протон из комплексного дефекта ($(V_{\text{Li}})^-\text{OH}^-$) будет выходить и перетягиваться к самокомпенсирующейся паре. Таким образом сформируется комплексный дефект $\text{Mg}_{\text{Li}}^+ - \text{Mg}_{\text{Nb}}^{3-} - \text{OH}$. Появление данных особенностей структуры должно привести к увеличению энергии водородных связей и соответствующих квазиупругих постоянных, а следовательно, частоты валентного колебания связи $\text{O}-\text{H}$. Кроме того, надо принять во внимание, что постоянные кристаллической решетки кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ увеличиваются с ростом концентрации магния [2, 27], причем наибольшее расширение кристаллической решетки происходит в направлении полярной оси. Эти изменения в структуре приводят к увеличению длины $\text{O}-\text{O}$ -связи. Образование комплексов и расширение решетки вдоль полярной оси при легировании должны привести к сдвигу частот валентных колебаний водородных связей в высокочастотную область, что и наблюдается экспериментально для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ при прохождении второго концентрационного порога (рис. 1 и 3).

Из рис. 3 видно, что при приближении концентрации Mg ко второму концентрационному порогу частоты ν_1 и ν_2 валентных колебаний водородных связей возрастают, а при концентрациях магния существенно выше второго концентрационного порога, наоборот, уменьшаются. Это можно объяснить следующим образом. Согласно [3, 9, 21, 27], в сильнолегированных монокристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ при концентрациях Mg выше второго концентрационного порога возможно формирование дефектов включения в виде примесных кристаллических фаз (ниобатов магния), прежде всего фазы $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$. Решетка кристалла $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ изоморфна решетке LiNbO_3 , а параметры элементарной ячейки очень близки [27]. Таким образом, полоса поглощения 3535 см^{-1} может соответствовать валентным колебаниям OH -группы, связанной с фазой включения $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$. Из рис. 3 также видно, что легирование кристалла магнием приводит к уменьшению интенсивности главным образом линии 3470 см^{-1} (ν_1). Это можно объяснить уменьшением количества протонов вблизи собственных точечных дефектов катионной подрешетки вследствие образования комплексных дефектов. При этом интенсивности,

полуширины и частоты всех остальных линий испытывают аномалии при прохождении основного (второго) концентрационного порога ~ 5.5 мол.% MgO. В то же время при прохождении первого порога заметный скачок наблюдается только для интенсивности линии ν_1 (рис. 3).

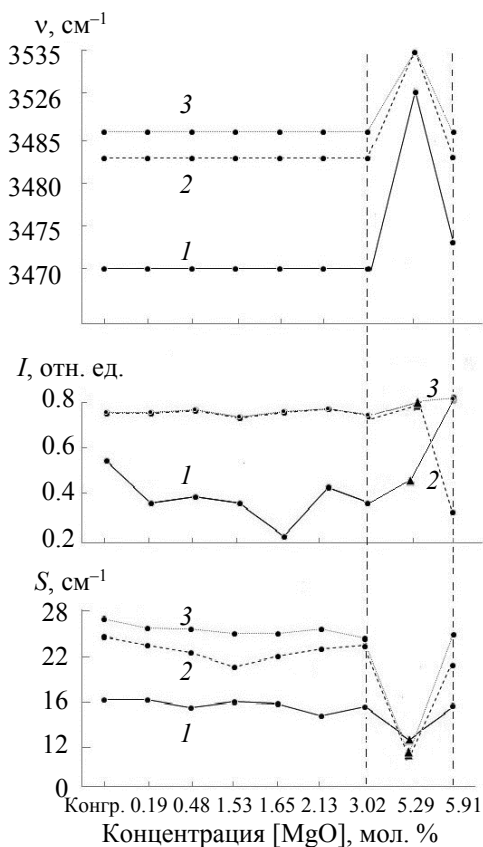


Рис. 3. Зависимости частоты (ν), относительной интенсивности (I) и полуширины (S) линий, соответствующих валентным колебаниям OH-групп, в ИК спектре поглощения кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ от концентрации магния: 1 — ν_1 (3470 см^{-1}), 2 — ν_2 (3483 см^{-1}), 3 — ν_3 (3486 см^{-1})

Заключение. Исследованы концентрационные изменения в спектрах ИК поглощения в области валентных колебаний OH-групп кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (0.19—5.91 мол.% MgO), выращенных из конгруэнтного расплава. В спектре проявляются три полосы поглощения (3470 , 3483 , 3486 см^{-1}), что свидетельствует о разных позициях OH-групп в кристалле и разных квазиупругих постоянных связей O—H в вакантных октаэдрах и октаэдрах, занятых основными (Li^+ , Nb^{5+}) и легирующими катионами Mg^{2+} . Показано, что основные параметры полос поглощения в области валентных колебаний OH-групп зависят от состава кристалла и характера окружения OH-групп и испытывают аномалии при прохождении концентрационных порогов ~ 3.0 и ~ 5.5 мол.% MgO. При этом в спектре кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5.29 мол.% MgO) при концентрации MgO вблизи второго порога наблюдаются только две полосы поглощения с частотами 3526 и 3535 см^{-1} . При прохождении второго порога увеличивается частота ν_1 (3470 см^{-1}) валентных колебаний водородных связей вследствие кардинального изменения характера внедрения катионов Mg^{2+} в структуру кристалла, происходят полное вытеснение катионами Mg^{2+} структурных дефектов Nb_{Li} и образование дефектов $\text{Mg}_{\text{Nb}}^{3-}$ и Mg_{Li}^+ в позициях катионов Li^+ и Nb^{5+} идеальной стехиометрической структуры с формированием самокомпенсирующихся пар $\text{Mg}_{\text{Li}}^+ - \text{Mg}_{\text{Nb}}^{3-}$. Интенсивность линии 3470 см^{-1} заметно изменяется с изменением концентрации Mg^{2+} в исследуемом диапазоне. Полученные данные свидетельствуют об изменении характера комплексообразования OH-групп с точечными дефектами катионной подрешетки.

- [1] T. Volk, M. Wohlecke. Lithium Niobate. Defects, Photorefracton and Ferroelectric Switching, Berlin, Springer (2008)
- [2] Н. В. Сидоров, Т. Р. Волк, Б. Н. Маврин, В. Т. Калинин. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны, Москва, Наука (2003)
- [3] 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)
- [4] V. Kemlin, D. Jegouso, J. Debray, E. Boursier, P. Segonds, B. Boulanger, H. Ishizuki, T. Taira, G. Mennerat, J. Melkonian, A. Godard. Opt. Express, **21**, N 23 (2013) 28886—28891
- [5] J. M. Cabrera, J. Olivares, M. Carrascosa, J. Rams, R. Müller, E. Diéguez. Adv. Phys., **45**, N 5 (1996) 349—392
- [6] K. Lengyel, L. Kovacs, A. Peter, K. Polgar, G. Corradi, A. Baraldi, R. Capelletti. Appl. Phys. Lett., **96** (2010) 1—3
- [7] M. Cochez, M. Ferriol, P. Bourson, M. Aillerie. Opt. Mater., **21** (2003) 775—781
- [8] Y. Kong, Z. Wanlin, C. Xiaojun, X. Jingjun, Z. Guangyin. J. Phys.: Condens. Matter, **11** (1999) 2139—2143
- [9] K. Lengyel, L. Kovacs, A. Peter, K. Polgar, G. Corradi. Appl. Phys. B: Las. Opt., **87** (2007) 317—322
- [10] А. А. Блистанов, В. М. Любченко, А. Н. Горюнова. Кристаллография, **43**, № 1 (1998) 86—92
- [11] М. Н. Палатников, Н. В. Сидоров, И. В. Бирюкова, П. Г. Чуфырев, В. Т. Калинин. Перспект. матер., **4** (2003) 48—54
- [12] Xi-Qi Feng, B. Tang Tong. J. Phys.: Condens. Matter, **5** (1993) 2423—2430
- [13] J. Liu, W. Zhang, G. Zhang. Phys. Status Solidi A, **156** (1996) 285—291
- [14] Н. В. Сидоров, М. Н. Палатников, Л. А. Бобрева, Н. Н. Новикова. Неорг. матер., **53**, № 7 (2017) 727—731 [N. V. Sidorov, L. A. Bobreva, M. N. Palatnikov, N. N. Novikova. Inorg. Mater., **53** (2017) 713—717]
- [15] Н. В. Сидоров, Л. А. Бобрева, М. Н. Палатников. Опт. и спектр., **123**, № 2 (2017) 246—252 [N. V. Sidorov, L. A. Bobreva, M. N. Palatnikov. Opt. Spectrosc., **123** (2017) 258—263]
- [16] Н. В. Сидоров, Н. А. Теплякова, М. Н. Палатников, Л. А. Бобрева. Журн. прикл. спектр., **84**, № 4 (2017) 521—526 [N. V. Sidorov, N. A. Teplyakova, L. A. Bobreva, M. N. Palatnikov. J. Appl. Spectr., **84** (2017) 549—554]
- [17] M. N. Palatnikov, I. V. Biryukova, N. V. Sidorov, A. V. Denisov, V. T. Kalinnikov, P. G. R. Smith, V. Ya. Shur. J. Cryst. Growth, **291** (2006) 390—397
- [18] K. Lengyel, A. Peter, L. Kovacs, G. Corradi, L. Palfavi, J. Hebling, M. Unferdorben, G. Dravecz, I. Hajdara, Zs. Szaller, K. Polgar. Appl. Phys. Rew., N 2 (2015) 040601—0406028
- [19] С. В. Евдокимов, А. В. Яценко. Кристаллография, **48**, № 4 (2003) 594—598 [S. V. Yevdokimov, A. V. Yatsenko. Crystallogr. Rep., **48**, N 4 (2003) 542—546]
- [20] N. Zotov, H. Boysen, F. Frey. J. Phys. Chem. Solids, **55**, N 2 (1994) 145—152
- [21] H. J. Donnerberg, S. M. Tomlinson, C. R. A. Catlow. J. Phys. Chem. Solids, **52**, N 1 (1991) 201—210
- [22] N. Iyi, K. Kitamura, F. Izumi, J. K. Yamamoto, T. Hayashi, H. Asano, S. Kimura. J. Solid State Chem., **101** (1992) 340—352
- [23] A. Grone, S. Kapphan. J. Phys. Chem. Solids, **56** (1995) 687—701
- [24] K. Polgar, A. Peter, L. Kovacs, G. Corradi, Zs. Szaller. J. Cryst. Growth, **177** (1997) 211—216
- [25] J. R. Herrington, B. Dischler, A. Rauber, J. Schneider. J. Solid State Commun., **12** (1973) 351—354
- [26] L. Arizmendi, J. Ambite Emilio, L. Plaza Jose. Opt. Mater., **35** (2013) 2411—2413
- [27] B. C. Grabmaier, F. Otto. J. Cryst. Growth, **79** (1986) 682—688