

ОСОБЕННОСТИ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛА $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05):\text{Fe}(0.009 \text{ мол.}\%)$

**Н. В. Сидоров, Н. А. Теплякова*, Л. А. Бобрева,
О. В. Макарова, М. Н. Палатников**

УДК 535.34;548.4

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, Россия; e-mail: tepl_na@chemy.kolasc.net.ru

(Поступила 27 ноября 2019)

Методами спектроскопии ИК поглощения, комбинационного рассеяния света, лазерной коноскопии и оптической спектроскопии исследованы дефекты и оптические свойства кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05):\text{Fe}(0.009 \text{ мол.}\%)$. Установлено, что в спектре указанного кристалла по отношению к спектру номинально чистого конгруэнтного кристалла LiNbO_3 полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям ОН-групп, сдвинуты в высокочастотную область и более узкие, что свидетельствует о большем порядке в расположении ОН-групп и большей жесткости связей О–Н в структуре кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05):\text{Fe}(0.009 \text{ мол.}\%)$, чем в конгруэнтном кристалле.

Ключевые слова: *монокристалл, ниобат лития, двойное легирование, комплексный дефект, фоторефрактивный эффект, спектр ИК поглощения, валентные колебания ОН-групп.*

The defects and optical properties of a $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05):\text{Fe}(0.009 \text{ mol.}\%)$ crystal are studied by the methods of IR-absorption spectroscopy, Raman spectroscopy, laser conoscopy, and optical spectroscopy. It is established that the bands of absorption related to valent vibrations of OH groups shift to the high-frequency area and are narrower for this crystal compared to a nominally pure congruent crystal. It indicates a higher order in the OH groups location and the higher stiffness of O–H bonds in the structure of the $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05):\text{Fe}(0.009 \text{ mol.}\%)$ crystal than in a congruent crystal.

Keywords: *monocrystal, lithium niobate, codoping, complex defect, photorefractive effect, IR absorption spectrum, valent vibrations of OH-groups.*

Введение. Интерес к получению нелинейно-оптических материалов на основе монокристалла ниобата лития (LiNbO_3) обусловлен его уникальными физическими характеристиками [1–3]. Ниобат лития является кислородно-октаэдрической фазой переменного состава [1, 2]. Это сегнетоэлектрик с запрещенной зоной, близкой по величине к широкозонным полупроводникам, причем ширина запрещенной зоны зависит как от состава, так и от технологических особенностей получения кристалла [4]. Управляя структурным беспорядком путем легирования, изменения стехиометрии, можно эффективно воздействовать на состояние ансамбля дефектов, особенности формирования в них кластеров и микроструктур, особенности локализации примесей в структуре кристалла. Такой подход позволяет в широких пределах изменять практически значимые физические характеристики кристалла LiNbO_3 [1–4].

FEATURES OF THE DEFECT STRUCTURE AND OPTICAL PROPERTIES OF A $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05):\text{Fe}(0.009 \text{ mol.}\%)$ CRYSTAL

N. V. Sidorov, N. A. Teplyakova*, L. A. Bobreva, O. V. Makarova, M. N. Palatnikov (*I. V. Tananaev Institute of Chemistry — Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Science Centre of Russian Academy of Sciences, Apatity, 184209, Russia; e-mail: tepl_na@chemy.kolasc.net.ru*)

Кристаллы LiNbO_3 , выращенные в воздушной атмосфере, всегда содержат в структуре гидроксильные группы (OH^-) [3, 5—7]. Присутствие OH^- групп повышает низкотемпературную проводимость, снижает эффект фоторефракции и величину коэрцитивного поля [4, 5—7]. Концентрация и особенности локализации OH^- групп в кристалле LiNbO_3 зависят от его состава [2, 5—7], а также от многих трудно учитываемых технологических факторов: способа приготовления шихты и исходных прекурсоров для ее синтеза, типа и концентрации легирующих добавок и их локализации в структуре, термической предыстории кристалла и др. Однако именно технологическим факторам формирования структурного состояния гидроксильных групп в кристалле LiNbO_3 практически не уделялось внимания. Поведение OH^- групп в структуре кристаллов LiNbO_3 обычно исследуют по ИК спектрам поглощения [2, 5—10].

В данной работе методами ИК спектроскопии в области валентных колебаний OH^- групп, спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) света, лазерной коноскопии в широкоапертурных пучках лазерного излучения и измерением края оптического фундаментального поглощения исследованы дефекты структуры кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05):\text{Fe}(0.009 \text{ мол.}\%)$, его оптическая однородность и фоторефрактивные свойства. Кристаллы LiNbO_3 с содержанием Mg , близким ко второму концентрационному порогу ($\sim 5.0 \text{ мол.}\% \text{ MgO}$ [2]), перспективны как оптические материалы с низкими эффектом фоторефракции и коэрцитивным полем для оптических преобразователей на периодически поляризованных доменных структурах субмикронных размеров [11, 12]. Особенностью кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05):\text{Fe}(0.009 \text{ мол.}\%)$ является то, что “нефоторефрактивные” катионы Mg^{2+} подавляют эффект фоторефракции, а “фоторефрактивные” катионы Fe^{3+} , наоборот, должны его усиливать, что важно, например, для голографической записи информации [2]. Информация об изменении “ловушечных” свойств Fe^{3+} имеет принципиальное значение для понимания особенностей переноса заряда в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$. Необходимо отметить, что концентрация Mg в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05):\text{Fe}(0.009 \text{ мол.}\%)$ значительно выше первого концентрационного порога ($\sim 3.0 \text{ мол.}\% \text{ MgO}$ [2]) и области максимального упорядочения структурных единиц ($1.2\text{—}3.0 \text{ мол.}\%$) кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ [2, 13].

Эксперимент. Получение монокристаллов LiNbO_3 с химически однородно распределенной по объему выращенной були легирующей добавкой — задача большой практической значимости [14]. Метод легирования путем введения в шихту соответствующего оксида (прямого легирования) не позволяет получать оптически и структурно высокосовершенные кристаллы, особенно для больших концентраций легирующих добавок [14]. В работе [15] показано, что легирующую добавку можно вводить непосредственно в Nb_2O_5 , являющийся прекурсором для получения шихты ниобата лития. Этот метод (гомогенного легирования) позволяет получать шихту с однородным распределением легирующей добавки, в том числе при значительных концентрациях примеси [15]. Прекурсоры $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg}:\text{Fe}$ для синтеза шихты LiNbO_3 получены из особо чистых реэкстрактов, образующихся при переработке отходов ниобата лития по фторидно-солянокислотной технологии, по методике [15]. Кристаллы LiNbO_3 выращены методом Чохральского и монодоменизированы методом высокотемпературного электродиффузионного отжига (ВТЭДО) при охлаждении образцов со скоростью $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{ч}$ в интервале $\sim 1240\text{—}890 \text{ }^\circ\text{C}$ в условиях приложения электрического напряжения. Контроль степени монодоменинности осуществлялся методом анализа частотной зависимости электрического импеданса и путем определения статического пьезомодуля ($d_{333\text{ст}}$) кристаллической були.

ИК спектры зарегистрированы с помощью спектрометра IFS 66 v/s (Bruker). Спектры КР возбуждались излучением с $\lambda = 514.5 \text{ нм}$ аргонового лазера Spectra Physics (модель 2018-RM), регистрировались спектрографом T64000 (Horiba Jobin Yvon) с использованием конфокального микроскопа и обрабатывались с помощью программ Horiba LabSpec 5.0 и Origin 8.1. Точность определения частот, ширин и интенсивностей линий $\pm 1.0, \pm 3.0 \text{ см}^{-1}$ и 5% соответственно. Спектры оптического поглощения зарегистрированы спектрофотометром СФ-256 УВИ. Для лазерной коноскопии использовано излучение YAG:Nd-лазера MLL-100 ($\lambda_0 = 532.0 \text{ нм}$, $P = 1$ и 90 мВт). Методика получения коноскопических картин описана в [16].

Результаты и их обсуждение. На рис. 1, *a* приведены спектры ИК поглощения в области валентных колебаний OH^- групп кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$, $\text{LiNbO}_{3\text{конгр}}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05):\text{Fe}(0.009 \text{ мол.}\%)$ до и после ВТЭДО, на рис. 1, *б* и *в* — спектры КР, соответствующие $E(TO)$ - и $A_1(TO)$ -фононам. Видно, что в ИК спектре кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{конгр}}$ проявляются три полосы поглощения (ПП) одинаковой поляризации: $3470, 3483$ и 3486 см^{-1} . В то же время в спектре кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$, отличающегося гораздо более упорядоченной катионной подрешеткой и более совершенными октаэдрами O_6 , при-

сутствует только одна узкая ПП 3467 см^{-1} [17]. Спектр кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05):\text{Fe}(0.009 \text{ мол.}\%)$ сдвинут в высокочастотную область, в нем также проявляются ПП одинаковой поляризации 3506, 3526, 3535 см^{-1} , причем их ширины меньше, чем в спектре кристалла LiNbO_3 конгр (рис. 1, а), что свидетельствует о более упорядоченном расположении ОН-групп в структуре кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05):\text{Fe}(0.009 \text{ мол.}\%)$. Этот факт требует дальнейшего исследования, поскольку структура кристалла двойного легирования должна быть более разупорядочена, чем структура LiNbO_3 конгр.

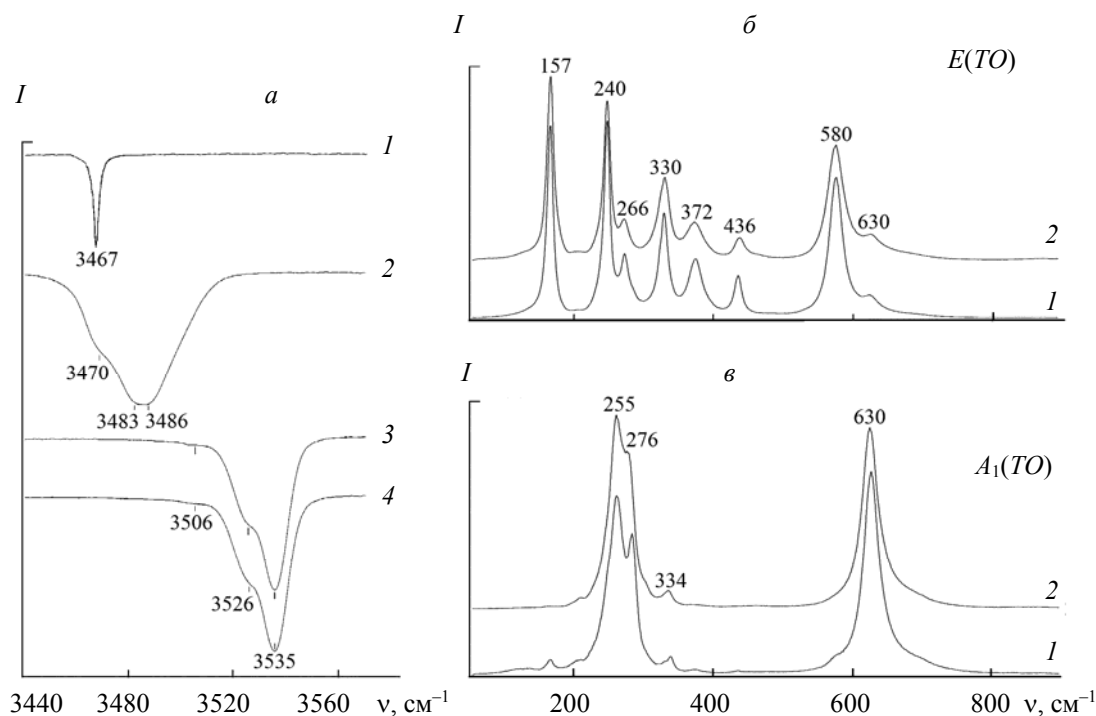


Рис. 1. Спектры ИК поглощения монокристаллов LiNbO_3 в области валентных колебаний ОН-групп: LiNbO_3 стех (1), LiNbO_3 конгр (2), $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05):\text{Fe}(0.009 \text{ мол.}\%)$ (3) и $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05):\text{Fe}(0.009 \text{ мол.}\%)$ (4) после отжига (а); спектры КР кристаллов LiNbO_3 конгр (1) и $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05):\text{Fe}(0.009 \text{ мол.}\%)$ (2) в геометриях рассеяния $Y(ZX)Y$ (б) и $Y(ZZ)Y$ (в)

Наличие нескольких ПП в спектрах кристаллов LiNbO_3 конгр и $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05):\text{Fe}(0.009 \text{ мол.}\%)$ свидетельствует о разных позициях ОН-групп и разных значениях квазиупругих постоянных связей О–Н в октаэдрах. Этот результат согласуется с данными [5, 6, 17, 18]. В [5, 6] показано, что в кристаллах LiNbO_3 частота и интенсивность ПП, соответствующей валентным колебаниям ОН-групп, связаны с локализацией протонов вблизи длин О–О-связи 272, 288 и 336 пм в плоскостях кислорода. Расположение протонов на длинных О–О-связях (336 пм) приводит к более высокой частоте валентных колебаний ОН-групп, чем их расположение на более коротких связях [5, 6]. При этом вклад в различие частот (и, соответственно, в значение квазиупругих постоянных связей О–Н) в спектрах кристаллов LiNbO_3 конгр и $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05):\text{Fe}(0.009 \text{ мол.}\%)$ может вносить также различие электроотрицательностей Mg^{2+} (~1.3) и Fe^{3+} (~1.8), масс и ионных радиусов основных и легирующих катионов [19]. Согласно [8], ПП значительно перекрываются, если радиус катиона легирующей добавки близок к радиусу основных катионов Li^+ и Nb^{5+} . Радиус иона Fe^{3+} (0.67 Å) больше, чем ионов Mg^{2+} (0.65 Å), Li^+ (0.66 Å) и Nb^{5+} (0.66 Å) [20]. Таким образом, сдвиг частот валентных колебаний ОН-групп в спектре кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05):\text{Fe}(0.009 \text{ мол.}\%)$ в высокочастотную область (рис. 1, а) свидетельствует о большем значении квазиупругих постоянных связей О–Н и может быть обусловлен “возмущением” кислородных октаэдров O_6 легированных кристаллов по сравнению с октаэдрами в номинально чистом кристалле LiNbO_3 конгр, что подтверждают данные КР.

На рис. 1, б и в приведены спектры КР кристаллов LiNbO_3 конгр и $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05):\text{Fe}(0.009 \text{ мол.}\%)$ в области 20–1000 см^{-1} в геометриях рассеяния $Y(ZX)Y$ и $Y(ZZ)Y$. Активны, соответственно, $E(TO)$ - и

$A_1(TO)$ -фононы [2, 19]. В табл. 1 приведены частоты и ширины линий. Видно, что практически все линии в спектре КР кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05):\text{Fe}(0.009 \text{ мол.}\%)$ шире, чем в спектре кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{конгр}}$. При этом линии 576 см^{-1} ($E(TO)$) и 630 см^{-1} ($A_1(TO)$), отвечающие дважды вырожденным и полносимметричным колебаниям кислородных октаэдров O_6 , испытывают наибольшее уширение (табл. 1), что свидетельствует о заметном возмущении октаэдров O_6 легирующими катионами. Линии 255 и 276 см^{-1} , соответствующие ($A_1(TO)$)-колебаниям внутриоктаэдрических катионов вдоль полярной оси, также шире в спектре кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05):\text{Fe}(0.009 \text{ мол.}\%)$, что указывает на больший беспорядок в его катионной подрешетке по сравнению с $\text{LiNbO}_{3\text{конгр}}$. При этом спектры КР образцов кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05):\text{Fe}(0.009 \text{ мол.}\%)$, полученные до и после ВТЭДО, идентичны, что указывает на несущественное влияние отжига на упорядочение структурных единиц катионной подрешетки.

При легировании кристалла ниобата лития магнием до первого концентрационного порога катионы Mg^{2+} располагаются только в позициях Li^+ идеальной структуры стехиометрического состава ($\text{Li}/\text{Nb} = 1$) [2, 3, 21]. При малых концентрациях катионы Mg^{2+} практически не влияют на присоединение H^+ , поскольку являются положительно заряженными дефектами по отношению к кристаллической решетке $[\text{Mg}_{\text{Li}}]^+$ [7]. Однако ситуация может измениться при приближении концентрации Mg ко второму пороговому значению, когда Mg^{2+} активно занимает позиции Nb^{5+} . В этом случае катионы Mg^{2+} могут действовать как отрицательно заряженные дефекты $[\text{Mg}_{\text{Nb}}]^{3-}$ и в структуре образуются комплексные дефекты Mg-OH-Me (Me — легирующий, примесный или основной катион). По этой причине ПП 3506 и 3526 см^{-1} в ИК спектре кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05):\text{Fe}(0.009 \text{ мол.}\%)$ по аналогии с [6] для $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}:\text{Me}^{3+}$ ($\text{Me}^{3+} = \text{Fe}^{3+}$ и др.) могут быть обусловлены появлением дефекта Mg-OH-Fe^{3+} (рис. 2). В этом дефекте ионы Mg^{2+} , OH^- и Fe^{3+} занимают, соответственно, позиции Li^+ , Nb^{5+} и вакантные октаэдры, образуя локально нейтральный комплекс [6, 10]. При этом ПП 3535 см^{-1} , как показано в [17], относится к валентным колебаниям OH -групп в комплексе Mg-OH .

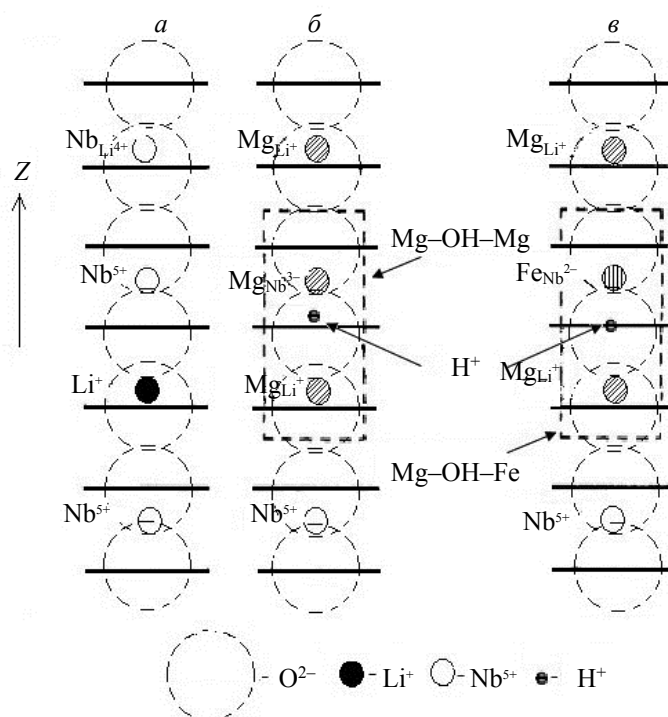


Рис. 2. Структура кристаллов LiNbO_3 : *a* — номинально чистый кристалл $\text{LiNbO}_{3\text{конгр}}$; *б* — комплексные дефекты Mg-OH-Mg в структуре кристалла LiNbO_3 , легированного магнием; *в* — комплексные дефекты Mg-OH-Fe в структуре кристалла LiNbO_3 , легированного магнием и железом

Сдвиг ИК спектра в области валентных колебаний OH -групп на $\sim 50 \text{ см}^{-1}$ в высокочастотную сторону (рис. 1, *a*) указывает на то, что O-H -связи в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05):\text{Fe}(0.009 \text{ мол.}\%)$ более жесткие, чем в номинально чистых кристаллах $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ и $\text{LiNbO}_{3\text{конгр}}$. С учетом [7, 8] это

можно объяснить следующим образом. Ниже значения второго концентрационного порога катионы Mg^{2+} и Fe^{3+} занимают преимущественно литиевые позиции идеальной структуры, а выше порога — преимущественно ниобиевые позиции. Таким образом, ПП 3535 см^{-1} должна соответствовать валентным колебаниям ОН-групп, находящихся вблизи дефектов $[Mg_{Nb}]^{3-}$ (Mg^{2+} , находящихся в позиции Nb^{5+}). ПП 3506 см^{-1} должна отвечать валентным колебаниям ОН-групп вблизи дефекта $[Fe_{Nb}]^{2-}$ (катионов Fe^{3+} , находящихся в позиции катионов Nb^{5+}). Поскольку потенциально концентрация дефектов $[Mg_{Nb}]^{3-}$ должна быть больше концентрации дефектов $[Fe_{Nb}]^{2-}$ более чем на два порядка, большая часть протонов в структуре кристалла $LiNbO_3:Mg(5.05):Fe(0.009\text{ мол.}\%)$ локализуется на дефектах $[Mg_{Nb}]^{3-}$ вследствие их радикально большего количества и большего эффективного отрицательного заряда. Именно поэтому соответствующей О–Н-связи отвечает гораздо более интенсивная ПП 3535 см^{-1} в ИК спектре по сравнению с ПП 3506 см^{-1} (рис. 1, а). В спектре КР при этом наблюдается уширение линий, соответствующих колебаниям внутриоктаэдрических катионов и кислородных октаэдров O_6 (табл. 1).

Т а б л и ц а 1. Частоты (ν , см^{-1}) и ширины (S , см^{-1}) линий в спектрах КР монокристаллов $LiNbO_{3\text{конгр}}$ и $LiNbO_3:Mg(5.05):Fe(0.009\text{ мол.}\%)$ при $T = 293\text{ К}$

$LiNbO_{3\text{конгр}}$		$LiNbO_3:Mg(5.05):Fe(0.009\text{ мол.}\%)$	
ν	S	ν	S
<i>E(TO)</i>			
156	12	157	12
240	11	240	12
268	14	266	14
280	12		
324	13	330	20
371	23	372	27
393	14		
434	14	436	17
576	15	580	27
		630	47
876	30		
<i>A(TO)</i>			
256	22	255	26
276	14	276	17
331	15	334	16
630	25	630	29

В легированном кристалле ниобата лития протоны из-за малых размеров имеют быстрое распространение и скорость дрейфа, следовательно, способны накапливаться вблизи дефектов в виде заряженных центров [7, 8]. На рис. 2 показаны структуры номинально чистого кристалла $LiNbO_{3\text{конгр}}$ и кристаллов $LiNbO_3:Mg$ и $LiNbO_3:Mg:Fe$. В кристаллах $LiNbO_3:Mg(>5.0\text{ мол.}\% MgO)$ дефект $[Mg_{Nb}]^{3-}$ — единственный сравнительно массовый центр с низкой электроотрицательностью [6—8, 10]. На рис. 2, б и в показано, что треугольники ионов кислорода в плоскости нормали к диполу $Mg_{Li^+}-Mg_{Nb}^{3-}$ и диполу $Mg_{Li^+}-Fe_{Nb}^{2-}$ являются благоприятным местом для расположения протонов с образованием комплексов $Mg_{Li}-OH-Mg_{Nb}$ и $Mg_{Li}-OH-Fe_{Nb}$. Наличие этих комплексов должно приводить к появлению в ИК спектре новой ПП в области $3500\text{—}3525\text{ см}^{-1}$ [6, 8, 10]. Действительно, ПП 3526 см^{-1} присутствует в ИК спектре кристаллов $LiNbO_3:Mg(5.05):Fe(0.009\text{ мол.}\%)$ (рис. 1, а), что с высокой вероятностью подтверждает наличие в нем дефектов $Mg_{Li}-OH-Mg_{Nb}$ и $Mg_{Li}-OH-Fe_{Nb}$. Интенсивность этой ПП, очевидно, зависит от электроотрицательности, а также массы и размера ионного радиуса второй легирующей добавки (Fe) [8, 9].

Особенность кристаллов $LiNbO_{3\text{конгр}}$ и $LiNbO_3:Mg(5.05):Fe(0.009\text{ мол.}\%)$ — более низкий эффект фоторефракции по сравнению с $LiNbO_{3\text{стех}}$. Даже при сравнительно высокой (160 мВт) мощности лазерного излучения фоторефрактивный отклик в этих кристаллах отсутствует [22]. Такое поведение необычно для кристалла $LiNbO_3:Mg(5.05):Fe(0.009\text{ мол.}\%)$, содержащего глубокие ловушки электронов — катионы Fe^{3+} . Результат воздействия лазерного излучения на кристаллы $LiNbO_3:Mg:Fe$ зависит

от концентрации нефоторефрактивных катионов Mg. При концентрации Mg^{2+} ниже второго концентрационного порога основные акцепторные центры (переходные металлы, дефекты Nb_{Li}) действуют как ловушки электронов. В частности, происходит перезарядка ионов железа $Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$ или образование поляронов при захвате электронов дефектами Nb_{Li} . При концентрациях Mg^{2+} выше второго концентрационного порога результаты воздействия лазерного излучения на кристаллы $LiNbO_3:Mg:Fe$ изменяются. В таких кристаллах Fe^{3+} локализуется в Nb-позициях [2, 3]. При этом очевидно, что центр $[Fe_{Nb}^{3+}]^{2-}$ с эффективным зарядом -2 не может быть электронной ловушкой. В то же время такие ловушки электронов, как дефекты Nb_{Li}^{4+} , в кристаллах $LiNbO_3:Mg(>5.0 \text{ мол.}\%)$ отсутствуют [2, 3]. При этом катионы Fe^{3+} находятся в столь малых концентрациях, что не оказывают заметного влияния на эффект фоторефракции, как в $LiNbO_3$, легированных только железом. Однако концентрация Fe в кристалле $LiNbO_3:Mg(5.05):Fe(0.009 \text{ мол.}\%)$ достаточно существенна для ухудшения его оптической прозрачности.

На рис. 3 представлены спектры оптического поглощения кристаллов $LiNbO_{3\text{конгр}}$ и $LiNbO_3:Mg(5.05):Fe(0.009 \text{ мол.}\%)$ (до отжига). Кристаллы $LiNbO_3:Mg(5.05):Fe(0.009 \text{ мол.}\%)$ имеют легкую красно-коричневую окраску, в то время как $LiNbO_{3\text{конгр}}$ абсолютно бесцветные. Для кристалла $LiNbO_3:Mg(5.05):Fe(0.009 \text{ мол.}\%)$ наблюдается резкий сдвиг края фундаментального поглощения в длинноволновую область, что свидетельствует об образовании большого количества заряженных дефектов и наличии структурных микронеоднородностей (кластеров). Спектр кристалла также характеризуется наличием слабо выраженных ПП при $\sim 400\text{—}600 \text{ нм}$. Эта область обработана с помощью программы Origin и определены длины волн максимумов поглощения ~ 485.05 и 497.10 нм . По данным [2, 20], первый максимум соответствует внутрицентровому переходу иона Fe^{3+} ($Fe^{3+}[Nb]-Li^+[I]$), второй — фотоионизации Fe^{2+} , находящегося в позиции Li^+ .

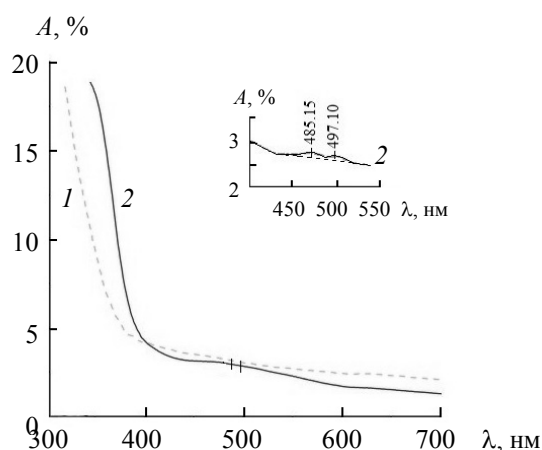


Рис. 3. Край фундаментального оптического поглощения кристаллов $LiNbO_{3\text{конгр}}$ (1) и $LiNbO_3:Mg(5.05):Fe(0.009 \text{ мол.}\%)$ (2); на вставке — фрагмент спектра оптического поглощения кристалла $LiNbO_3:Mg(5.05):Fe(0.009 \text{ мол.}\%)$ в увеличенном масштабе в области $\sim 400\text{—}550 \text{ нм}$

Разупорядочение структуры кристалла $LiNbO_3:Mg(5.05):Fe(0.009 \text{ мол.}\%)$, проявляющееся в спектре КР (рис. 1, б), уверенно проявляется и в коноскопических картинах. Вид коноскопических картин (рис. 4, а—г) свидетельствует о достаточно высокой оптической однородности кристаллов $LiNbO_{3\text{конгр}}$ и $LiNbO_3:Mg(5.05):Fe(0.009 \text{ мол.}\%)$ (до отжига). Однако для $LiNbO_3:Mg(5.05):Fe(0.009 \text{ мол.}\%)$ наблюдаются аномалии, особенно заметные при мощности излучения 90 мВт (рис. 4, г), а именно: в области левой нижней и правой верхней ветвей “мальтийского креста” наблюдаются дополнительные системы интерференционных полос. На коноскопических картинах кристалла $LiNbO_3:Mg(5.05):Fe(0.009 \text{ мол.}\%)$ (после отжига) (рис. 4, д, е) проявляется спекл-структура в отсутствие четких контуров интерференционных полос. Это обусловлено тем, что процесс монодоменизации (ВТЭДО) кристаллов $LiNbO_3$ не приводит к их идеальной униполярности, т. е. определенная часть объема кристалла и после проведения ВТЭДО, по-видимому, состоит частично из доменов противоположного знака. Процесс монодоменизации представляет собой охлаждение кристалла в постоянном электрическом поле от температуры выше $T_{\text{Кюри}}$. При высокой ионной проводимости по литию при этом происходит, по

сути, твердофазный электролиз кристалла, что в условиях не полностью обратимых по литию электродов приводит к появлению градиентов концентрации основных и примесных компонентов в объеме кристалла, которые могут вызывать повышение оптической неоднородности. Кроме того, в сильно легированных кристаллах, подобных $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05):\text{Fe}(0.009 \text{ мол.}\%)$, формируются также полярные кластеры, образованные локализованными вдоль полярной оси примесными и собственными дефектами [3], которые также могут повышать композиционную неоднородность кристаллов LiNbO_3 .

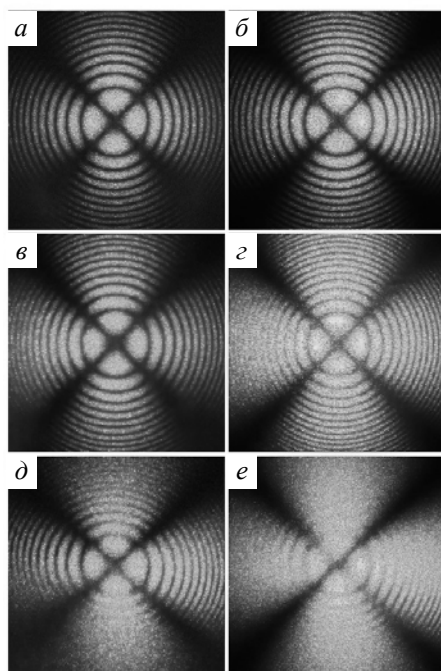


Рис. 4. Коноскопические картины кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{конгр}}$ (*a, б*) и $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05):\text{Fe}(0.009 \text{ мол.}\%)$ до отжига (*в, г*); $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05):\text{Fe}(0.009 \text{ мол.}\%)$ после отжига (*д, е*); $\lambda = 532 \text{ нм}$, $P = 1$ (*a, в, д*) и 90 мВт (*б, г, е*)

Заключение. В ИК спектрах поглощения кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{конгр}}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05):\text{Fe}(0.009 \text{ мол.}\%)$ проявляются три полосы поглощения, что свидетельствует о трех разных позициях ОН-групп и разных квазиупругих постоянных связей О–Н в вакантных октаэдрах и октаэдрах, занятых основными (Li^+ , Nb^{5+}) и легирующими катионами Mg^{2+} и Fe^{3+} . Показано, что полоса поглощения 3535 см^{-1} относится к валентным колебаниям ОН-групп в комплексном дефекте Mg–ОН, а полосы поглощения 3506 и 3526 см^{-1} связаны с появлением комплексного дефекта Mg–ОН–Ме. Распределение интенсивностей в ИК спектре поглощения кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05):\text{Fe}(0.009 \text{ мол.}\%)$ можно объяснить вытеснением катионами Mg точечных дефектов Nb_{Li} при приближении концентрации Mg ко второму пороговому значению ($\sim 5.0 \text{ мол.}\%$). Расположение атомов водорода на длинных О–О-связях (336 пм) приводит к существенно более высоким частотам валентных колебаний ОН-групп. Это проявляется в ИК спектре сдвигом полосы поглощения от 3486 см^{-1} ($\text{LiNbO}_{3\text{конгр}}$) до 3535 см^{-1} ($\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05):\text{Fe}(0.009 \text{ мол.}\%)$). Показано, что в кристаллах ниобата лития с двойным легированием появление новой полосы поглощения в области валентных колебаний ОН-групп зависит от электроотрицательности и ионного радиуса легирующей примеси. Более сильное размытие коноскопической картины, сдвиг края фундаментального оптического поглощения, уширение линий в спектре комбинационного рассеяния света кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05):\text{Fe}(0.009 \text{ мол.}\%)$ обусловлены большим беспорядком в расположении структурных единиц катионной подрешетки, “возмущением” кислородных октаэдров, а также наличием микроструктур (кластеров), образующихся вследствие неравномерного вхождения легирующих добавок магния и железа в структуру в процессе роста кристалла и его последующей электродиффузионной обработки.

- [1] **А. А. Блистанов.** Кристаллы квантовой и нелинейной оптики, Москва, МИСИС (2000)
- [2] **Н. В. Сидоров, Т. Р. Волк, Б. Н. Маврин, В. Т. Калинин.** Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны, Москва, Наука (2003)
- [3] **T. Volk, M. Wohlecke.** Lithium Niobate. Defects, Photorefractive and Ferroelectric Switching, Berlin, Springer (2008)
- [4] **Н. В. Сидоров, М. Н. Палатников, Н. А. Теплякова, А. В. Сюй, Е. О. Киле, Д. С. Штарев.** Неорг. матер., **54**, № 6 (2018) 611—615; doi: 10.7868/S0002337X18060106 [N. V. Sidorov, M. N. Palatnikov, N. A. Teplyakova, A. V. Syuy, E. O. Kile, D. S. Shtarev. Inorg. Mater., **54**, N 6 (2018) 581—584; doi: 10.1134/S0020168518060134]
- [5] **J. M. Cabrera, J. Olivares, M. Carrascosa, J. Rams, R. Müller, E. Diéguez.** Adv. Phys., **45**, N 5 (1996) 349—392; doi: 10.1080/00018739600101517
- [6] **L. Kovacs, M. Wohlecke, A. Jovanovic, K. Polgar, S. Kapphan.** J. Phys. Chem. Sol., **52**, N 6 (1991) 797—803; [http://doi.org/10.1016/0022-3697\(91\)90078-E](http://doi.org/10.1016/0022-3697(91)90078-E)
- [7] **L. Arizmendi, E. J. Ambite, J. L. Plaza.** Opt. Mater., **35**, N 12 (2013) 2411—2413; <http://dx.doi.org/10.1016/j.opt.mat.2013.06.043>
- [8] **Y. Kong, W. Zhang, J. Xu, W. Yan, H. Liu, X. Xie, X. Li, L. Shi, G. Zhang.** Infrared Phys. Technol., **45** (2004) 281—289; doi: 10.1016/j.infrared.2003.12.001
- [9] **M. Cochez, M. Ferriol, P. Bourson, M. Aillerie.** Opt. Mater., **21** (2003) 775—781
- [10] **L. Kovacs, L. Rebouta, J. C. Soares, M. F. da Silva, M. Hage-Alill, J. P. Stoquert, P. Siffer, J. A. Sanz-Garcia, G. Corradit, Zs. Szallert, K. Polgar.** J. Phys.: Condens. Matter, **5**, N 7 (1993) 781—794
- [11] **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; <http://doi.org/10.1364/OE.21.028886>
- [12] **R. T. Murray, T. H. Runcorn, S. Guha, J. R. Taylor.** Opt. Express, **25**, N 6 (2017) 6421—6430; <http://doi.org/10.1364/OE.25.006421>
- [13] **N. V. Sidorov, Yu. A. Serebryakov.** Vib. Spectrosc., **6** (1994) 215—223; [http://doi.org/10.1016/0924-2031\(94\)85008-9](http://doi.org/10.1016/0924-2031(94)85008-9)
- [14] **M. N. Palatnikov, N. V. Sidorov.** In: Oxide Electronics and Functional Properties of Transition Metal Oxides, USA, NOVA Science Publisher (2014) 31—168
- [15] **С. М. Маслобоева, М. Н. Палатников, Л. Г. Арутюнян, Д. И. Иваненко.** Изв. С-Пб технолог. ин-та, **64**, № 38 (2017) 34—43
- [16] **О. Ю. Пикуль, Н. В. Сидоров.** Лазерная коноскопия кристаллов, КНЦ РАН, Апатиты (2014)
- [17] **K. Lengyel, A. Peter, L. Kovacs, G. Corradi, L. Palfavi, J. Hebling, M. Unferdorben, G. Dravecz, I. Hajdara, Z. Szaller, K. Polgar.** Appl. Phys. Rev., N 2 (2015) 040601—040628; <http://doi.org/10.1063/1.4929917>
- [18] **K. Polgar, L. Kovacs, I. Földvari, I. Cravero.** Sol. State Commun., **59**, N 6 (1986) 375—379; [http://doi.org/10.1016/0038-1098\(86\)90566-1](http://doi.org/10.1016/0038-1098(86)90566-1)
- [19] **M. D. Fontana, P. Bourson.** Appl. Phys. Rev., **2** (2015) 040602-1—040602-14; <http://doi.org/10.1063/1.4934203>
- [20] **V. T. Gabrielyan, E. L. Lebedeva, A. L. Pirozerski, S. A. Normatov.** Ferroelectrics, **281**, N 1 (2002) 151—161; <https://doi.org/10.1080/00150190215117>
- [21] **Г. Х. Китаева, К. А. Кузнецов, И. И. Наумова, А. Н. Пенин.** Квант. электрон., **30**, № 8 (2000) 726—732 [G. Kh. Kitaeva, K. A. Kuznetsov, I. I. Naumova, A. N. Penin. Quantum Electron., **30**, N 8 (2000) 726—732; <http://dx.doi.org/10.1070/QE2000v030n08ABEH001799>]
- [22] **Н. В. Сидоров, М. Н. Палатников, А. А. Крук, А. А. Яничев, О. В. Макарова, Н. А. Теплякова, О. Ю. Пикуль.** Опт. и спектр., **116**, № 2 (2014) 298—305; doi: 10.7868/S003040341402024X [N. V. Sidorov, M. N. Palatnikov, A. A. Kruk, A. A. Yanichev, O. V. Makarova, N. A. Teplyakova, O. Yu. Pikoul. Opt. Spectr., **116**, N 2 (2014) 274—280; doi: 10.1134/S0030400X14020234]