

УДК 535.543.2:549.752/.757:546.34

Оригинальная статья

Особенности дефектной структуры кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Cu}$ и их проявление в спектре ИК-поглощения в области валентных колебаний атомов водорода OH^- -групп

Н.В. Сидоров¹, Л.А. Бобрева^{1,2}, М.Н. Палатников¹, А.Ю. Пятышев³, М.К. Тарабрин⁴,
А.А. Бушунов⁴

¹Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФГБУН Федерального
исследовательского центра «Кольский научный центр РАН»

184209, Россия, Мурманская область, Академгородок, 26а

²ФГАОУ ВО «Мурманский арктический университет»

1833038, Россия, Мурманск, улица Спортивная, 13

³ФГБУН «Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН»

119333, Россия, Москва, Ленинский проспект, 53

⁴ФГБОУ ВО «Московский государственный технический
университет им. Н.Э. Баумана»

105005, Россия, Москва, 2-я Бауманская ул., 5, стр. 1

l.bobreva@ksc.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.277

Аннотация: Методом спектроскопии ИК-поглощения в области валентных колебаний OH^- -групп исследованы кристаллы $\text{LiNbO}_3\text{:Cu}$ (0,005 мас.%), $\text{LiNbO}_3\text{:Cu}$ (0,015 мас.%), $\text{LiNbO}_3\text{:Cu}$ (0,022 мас.%), $\text{LiNbO}_3\text{:Cu}$ (0,042 мас.%), $\text{LiNbO}_3\text{:Cu}$ (0,46 мас.%), выращенные методом Чохральского по технологии прямого легирования шихты конгруэнтного состава. Обнаружено, что регистрируемые полосы поглощения в инфракрасном спектре в диапазоне частот 3469–3490 см^{-1} связаны с отклонением состава кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Cu}$ от стехиометрического, вследствие дефицита катионов Li^+ в его структуре. Вхождение легирующей примеси Cu^{2+} приводит к разупорядочению катионной подрешетки и заметной деформации кислородных октаэдров, за счет увеличением длин связи $\text{O}-\text{O}$. При этом в ИК-спектре регистрируется новая полоса поглощения с частотой 3487 см^{-1} , соответствующая комплексному дефекту $V_{\text{Li}}-\text{OH}$. Расчет объемной концентрации OH^- -групп показал наибольшее значение для кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Cu}$ (0,005 мас.%), $\text{LiNbO}_3\text{:Cu}$ (0,015 мас.%) $\text{LiNbO}_3\text{:Cu}$ (0,022 мас.%). Данные изменения происходят вследствие одновременного формирования в структуре кристалла двух видов комплексных дефектов: $\text{Cu}_{\text{Li}}^+-\text{OH}-\text{Cu}_{\text{Nb}}^{3-}$ и $V_{\text{Li}}-\text{OH}$. Изменение механизма вхождения легирующей примеси в структуру кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Cu}$ (0,042 мас.%) приводит к уменьшению концентрации OH^- -групп.

Ключевые слова: ниобат лития, фоторефрактивная примесь, точечные дефекты, комплексные дефекты, ИК-спектроскопия.

1. Введение

Кристаллы ниобата лития (LiNbO_3) являются важным материалом для фотонных и оптоэлектронных систем, интегральной и лазерной оптики благодаря удачному сочетанию электрооптических и нелинейно-оптических свойств [1–3]. Однако, несмотря на огромный потенциал применения кристалла ниобата лития, его использование для различных оптических приложений ограничено проявлением эффекта

фоторефракции. Фоторефрактивные свойства кристалла зависят от особенностей его дефектной структуры, определяемыми стехиометрией ($R = Li / Nb$), а также типом и концентрацией собственных и примесных дефектов, а также от особенностей технологий получения шихты и монокристаллов. Более того, кристалл должен обладать достаточно высокой химической, структурной, композиционной и оптической однородностью для последующих применений [4].

Эффект фоторефракции и величину коэрцитивного поля в кристалле $LiNbO_3$ можно существенно понизить путем легирования высокими (близкими ко второму концентрационному порогу и выше) концентрациями металлов $Mg^{2+}, Zn^{2+}, Gd^{3+}$ и др. [1, 4]. Такие сильно легированные кристаллы находят применение в качестве оптических материалов для преобразования лазерного излучения, в том числе, на периодически поляризованных доменных структурах [5]. Фоторефрактивную чувствительность кристалла $LiNbO_3$ можно повысить с помощью легирования примесями переходных металлов (Fe, Cu, Cr). Кристаллы с высоким эффектом фоторефракции могут быть использованы для создания голографических устройств хранения информации [6].

Кристаллы $LiNbO_3$, являющиеся нестехиометрической фазой переменного состава, обладают высокой степенью дефектности. Согласно сплит-модели Li -вакансий [7], в кристаллической решетке конгруэнтного кристалла присутствуют точечные дефекты замещения атомов лития атомами ниобия (Nb_{Li}) и точечные дефекты V_{Li} . Кроме указанных точечных дефектов существуют дефекты в виде мелких ловушек электронов [1]. Важным видом дефектов, формирующемся в кристалле $LiNbO_3$ при выращивании его в воздушной атмосфере, является дефект в виде гидроксильной группы OH . При выращивании кристалла $LiNbO_3$ в воздушной атмосфере атом водорода взаимодействует с атомами кислорода кислородных октаэдров O_6 структуры кристалла $LiNbO_3$, образуя водородные связи, что приводит к формированию дефектов кристаллической решётки в виде гидроксильных OH^- -групп. Присутствие атомов водорода в структуре кристалла $LiNbO_3$ приводит к образованию с основными (Li^+ и Nb^{5+}) и легирующими катионами (Me) комплексных дефектов: $V_{Li}-OH$, $Nb_{Li}-OH$, $Me-OH$, $Me-OH-Me$ [8, 9]. При этом расположение атомов водорода в структуре меняется в зависимости от отношения R (Li / Nb) и концентрации легирующей добавки [8]. Присутствие OH^- -групп влияет на такие свойства кристалла $LiNbO_3$ как фотолюминесценция, фоторефракционная термофиксация, темновая проводимость, фоторефрактивная чувствительность [9]. В виду того, что

атом водорода чрезвычайно восприимчив к малейшим изменениям кристаллического поля, метод ИК-спектроскопии в области валентных колебаний OH^- -групп может быть эффективно использован для изучения дефектной структуры кристалла $LiNbO_3$. Ранее эксперименты по регистрации ИК-спектров поглощения в области валентных колебаний OH^- -групп в кристаллах $LiNbO_3:Cu$ (0,03-0,1 ат.%) проводились в работах [10, 11]. Оказалось, что интенсивность и спектральное положение полосы поглощения не зависит от концентрации ионов меди. В [12] анализировалось поглощение в области валентных колебаний OH^- -групп для кристаллов $LiNbO_3:Cu$, легированных медью при помощи термодиффузии. Было установлено наличие прямой зависимости между концентрацией ионов меди и площадью под кривой поглощения.

2. Постановка задачи

Целью данной работы было методом спектроскопии ИК-поглощения в области валентных колебаний водородной связи исследовать особенности локализации легирующей примеси Cu^{2+} и влияние этих особенностей локализации на комплексные дефекты, связанные с OH^- -группами в кристаллах $LiNbO_3:Cu$ (0,005 мас.%), $LiNbO_3:Cu$ (0,015 мас.%), $LiNbO_3:Cu$ (0,022 мас.%), $LiNbO_3:Cu$ (0,042 мас.%) и $LiNbO_3:Cu$ (0,46 мас.%). Полученные данные сравнивались с данными для номинально чистого конгруэнтного кристалла кристалла $LiNbO_{3congr}$. Кристаллы выращивались в воздушной атмосфере методом Чохральского по единой методике на установке «Кристалл-2». Применялся метод прямого легирования конгруэнтного расплава, когда легирующая примесь вводится в расплав в виде соответствующего оксида квалификации ОсЧ. Подробно методика роста кристаллов и приготовление шихты описаны в работе [4]. Кристаллические образцы для исследований имели форму прямоугольных параллелепипедов размерами $\sim 8 \times 7 \times 6$ мм³ с ребрами, совпадающими по направлению с главными кристаллофизическими осями X , Y , Z , где ось Z – полярная ось кристалла. Грани параллелепипедов тщательно полировались. Регистрация спектров производилась с помощью спектрометра Bruker VERTEX 70x со спектральным разрешением 0,4 см⁻¹. Измерения проводились при давлении 1,78 ГПа и комнатной температуре.

3. Результаты и их обсуждение

Легированные кристаллы $LiNbO_3$ конгруэнтного состава обладают широкой полосой поглощения в ИК-спектре, состоящей из нескольких перекрывающихся компонентов. Многокомпонентность полос поглощения, соответствующих валентным колебаниям OH^- -групп, связана

с разным расположением атомов водорода в структуре кристалла LiNbO_3 [8, 9]. Для ИК-спектров поглощения исследуемых кристаллов характерно расщепление полосы поглощения на несколько компонентов с частотами: 3470 см^{-1} , 3483 см^{-1} , 3486 см^{-1} и 3487 см^{-1} (см. рис. 1).

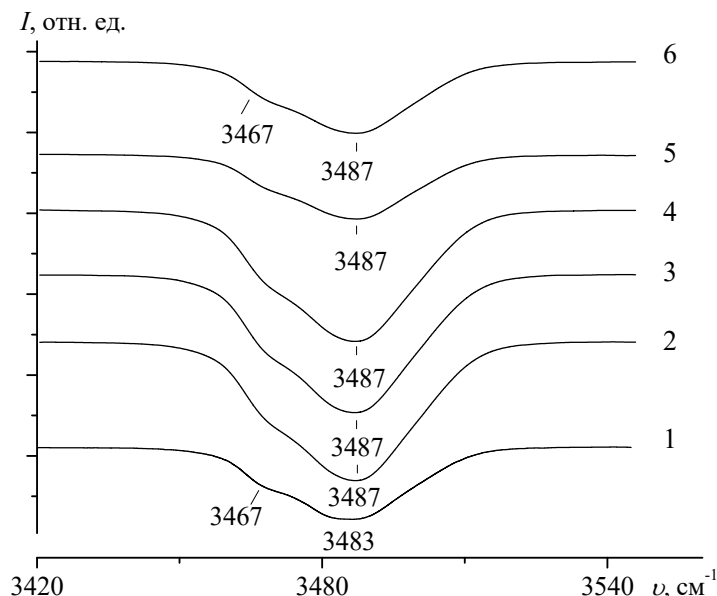


Рис. 1. Спектры ИК-поглощения в области валентных колебаний OH^- -групп монокристаллов LiNbO_3 : 1 – $\text{LiNbO}_{3\text{congr}}$, 2 – $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}$ (0,005 мас.%), 3 – $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}$ (0,015 мас.%), 4 – $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}$ (0,022 мас.%), 5 – $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}$ (0,042 мас.%), 6 – $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}$ (0,46 мас.%).

На рис. 1 приведены спектры ИК-поглощения монокристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{congr}}$, $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}$ (0,005 мас.%), $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}$ (0,015 мас.%), $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}$ (0,022 мас.%), $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}$ (0,042 мас.%) и $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}$ (0,46 мас.%). Все наблюдаемые нами полосы поглощения имеют одинаковую поляризацию, перпендикулярную сегнетоэлектрической оси Z . В кристалле конгруэнтного состава отношение R (Li/Nb) меньше единицы. Согласно сплит-модели Li -вакансий, в структуре кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{congr}}$ будут появляться точечные дефекты: отрицательно заряженные V_{Li}^- (вакансии Li) и положительно заряженные $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ (катионы Nb , расположенные в позициях катионов Li). Один точечный дефект ($\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$) приводит к появлению четырех вакансий в позициях лития (V_{Li}^-) [7]. Отрицательно заряженный точечный дефект (V_{Li}^-) притягивает атом водорода, связанный с атомом кислорода водородной связью, и формирует комплексный дефект $V_{\text{Li}}-\text{OH}$. Появление данных полос в диапазоне частот $3465\text{--}3490\text{ см}^{-1}$ связаны с нарушением стехиометрии в кристалле, вследствие дефицита

катионов Li^+ в его структуре и образования точечных дефектов (V_{Li} , Nb_{Li}), а также формирования с ними комплексных дефектов $V_{Li} - OH$, $Nb_{Li} - OH$.

В кристалле $LiNbO_3$ число собственных дефектов Nb_{Li} уменьшается при увеличении отношения $R = Li / Nb$ или при введении в структуру легирующей добавки [1, 9]. Медь является фоторефрактивной легирующей добавкой, поскольку она изменяет заряд под действием света ($Cu^{2+} \rightarrow Cu^+$) [13]. Таким образом, кристаллы $LiNbO_3 : Cu$ проявляют фоторефрактивную реакцию не только потому, что они содержат внутренние дефекты с локализованными на них электронами, как в конгруэнтном кристалле $LiNbO_{3congr}$, но и из-за того, что ионы меди перезаряжаются под действием света [14]. В ИК-спектрах поглощения для кристаллов $LiNbO_3 : Cu$ (0,005 мас.%), $LiNbO_3 : Cu$ (0,015 мас.%), $LiNbO_3 : Cu$ (0,022 мас.%) наблюдается рост интенсивности полос поглощения, а для кристаллов $LiNbO_3 : Cu$ (0,042 мас.%) и $LiNbO_3 : Cu$ (0,46 мас.%) регистрируется увеличение полуширины (см. рис. 1). Вхождение легирующей примеси Cu^{2+} связано с разупорядочением катионной подрешетки и заметной деформации кислородных октаэдров, за счет увеличением длин связи $O-O$. При этом в ИК-спектре регистрируется новая полоса поглощения с частотой 3487 см^{-1} , связанная с этими преобразованиями.

Валентные колебания атомов водорода в группе OH кристалла чрезвычайно чувствительны к своему непосредственному кристаллическому окружению, локальной симметрии основных и примесных катионов. Легирующие примеси и дефекты могут сильно влиять на электрические, структурные, оптические и магнитные свойства кристалла $LiNbO_3$. Важная информация о валентном состоянии парамагнитной примеси и ее расположении в кристаллической решетке может быть получена методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Кристаллы $LiNbO_3$ имеют тригональную структуру, принадлежащую к пространственной группе C_{3v}^6 , где катионы Li^+ и Nb^{5+} занимают октаэдрическую позицию. Октаэдры, занятые ионами Nb , имеют два разных расстояния $Nb-O$, а именно, $R_1 \approx 1,889\text{ Å}$ и $R_2 \approx 2,112\text{ Å}$. Октаэдры, занятые ионами Li также характеризуются двумя расстояниями $Li-O$: $R_1 \approx 2,068\text{ Å}$ и $R_1 \approx 2,238\text{ Å}$ [15]. Когда легирующая примесь Cu попадает в решетку $LiNbO_3$, она может замещать позицию катионов Li , Nb или локализоваться в вакантном октаэдре структуры. По этой причине кислородные октаэдры O_6 структуры могут растягиваться или сжиматься, вследствие изменения длин связей $Cu-O$ вдоль оси z . Одновременно с этим происходят изменения длин связей вдоль осей x и y .

[16]. В [17] исследована локальная структура и параметры ЭПР примесного катиона Cu^{2+} в кристалле $LiNbO_3$. Обнаружено, что примесный катион Cu^{2+} занимает основные тригонально искаженные октаэдрические позиции Li , а октаэдры O_6 испытывают искажение Яна-Теллера от тригональных до ромбически вытянутых. Удлиненный $[CuO_6]^{10-}$ кластер имеет осевое удлинение на 0,102 Å вдоль оси z , а плоские связи, испытывают относительное изменение на 0,023 Å.

Проявляющиеся в спектрах ЭПР и в ИК-спектрах поглощения эффекты разупорядочения структуры кристалла $LiNbO_3$, обусловленные катионами Cu^{2+} , должны проявляться также в спектре комбинационного рассеяния света (КРС). Колебательные спектры очень чувствительны к изменению взаимодействий между структурными единицами, а, следовательно, и к различным перестройкам структуры кристалла (нарушение стехиометрии кристалла, изменение состояния его дефектности), возникающим при изменении состава. В [14] при исследовании спектра КРС в области частот (500-800 cm^{-1}) для кристалла $LiNbO_3:Cu$ (0,015 мас.%) регистрировались две интенсивные линии с частотой 580 cm^{-1} и 630 cm^{-1} , отвечающие, соответственно, колебаниям атомов кислорода кислородных октаэдров O_6 $E(TO)$ и $A_1(TO)$ типа симметрии. Полуширины этих линий была больше, чем в кристалле стехиометрического состава. Это может быть связано с искажениями кислородных октаэдров NbO_6 вследствие введения в структуру кристалла катионов меди Cu^{2+} , которая имеет больший ионный радиус (0,80 Å), что приводит к уширению линий спектра КРС [14].

Данные о состоянии дефектности и композиционной однородности кристаллов $LiNbO_3:Cu$, полученные методами колебательной спектроскопии (ИК-спектроскопии и КРС), особенно информативны в сочетании с данными лазерной коноскопии, фотоиндуцированного рассеяния света (ФИРС). Результаты исследования ФИРС, представленные в работе [18] показали, что при легировании конгруэнтного кристалла ниобата лития катионами меди в кристалле наблюдается возрастание величины диффузионного поля, уменьшение величины фотовольтаического поля и заметное уменьшение ширины запрещенной зоны. Таким образом, данные ФИРС свидетельствуют о наличии в запрещенной зоне кристалла $LiNbO_3:Cu$ (0,015 мас.%) высокой плотности мелких энергетических уровней, повышающих эффект фоторефракции и электропроводность кристалла.

Из спектра ИК-поглощения можно рассчитать концентрацию OH^- -групп в кристалле $LiNbO_3$ по методу Клавира [19]. Точность расчета

определяется сложностью спектра ИК-поглощения и сильным перекрыванием линий в области валентных колебаний OH^- -групп. На рис. 2 приведены данные по концентрациям OH^- -групп в исследуемых кристаллах. Видно, что для кристаллов $LiNbO_3:Cu$ (0,005 мас.%), $LiNbO_3:Cu$ (0,015 мас.%), $LiNbO_3:Cu$ (0,022 мас.%) наблюдается более высокая концентрация OH^- -групп. Происходит это за счет формирования одновременно двух видов комплексных дефектов: $Cu_{Li}^+ - OH - Cu_{Nb}^{3-}$ и $V_{Li} - OH$. Ионные радиусы катионов Nb^{5+} (0,66 Å), Li^+ (0,68 Å) и Cu^{2+} (0,80 Å) почти одинаковы [20]. Катионы Cu^{2+} могут заменять основные позиции как катионов Li , так и катионов Nb . Это связано с высокой подвижностью катионов меди по сравнению с катионами ниобия [21]. Изначально, когда легирующая примесь Cu замещает основные позиции Nb , согласно данным работы [22], то образуется точечный дефектный центр (Cu_{Nb}^{3-}). Для сохранения электронейтральности некоторая часть меди занимает позиции точечных дефектов Nb_{Li} , формируя точечный дефектный центр (Cu_{Li}^+). К этой паре дефектов $Cu_{Li}^+ - Cu_{Nb}^{3-}$ притягивается атом водорода, формируя комплексный дефект $Cu_{Li}^+ - OH - Cu_{Nb}^{3-}$. Но при этом некоторое количество атомов водорода продолжает формировать комплексный дефект $V_{Li} - OH$, располагаясь около отрицательно заряженных точечных дефектов (V_{Li}^-).

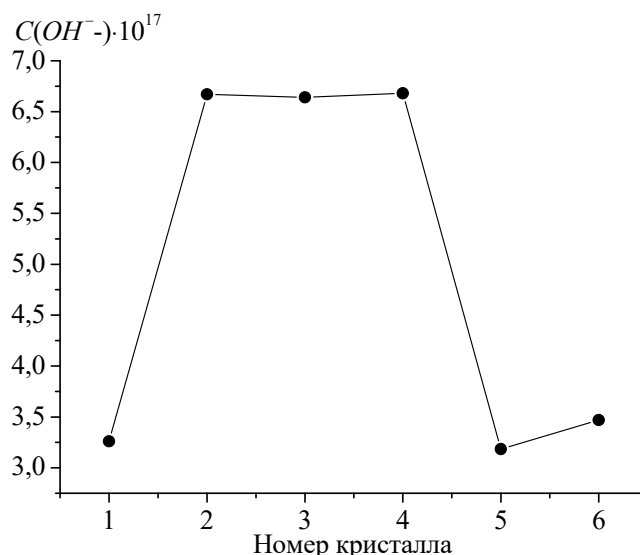


Рис. 2. Концентрация OH^- -групп ($C(OH^-) / 10^{17} \text{ см}^{-3}$) в кристаллах: 1 – $LiNbO_{3congr}$, 2 – $LiNbO_3:Cu$ (0,005 мас.%), 3 – $LiNbO_3:Cu$ (0,015 мас.%), 4 – $LiNbO_3:Cu$ (0,022 мас.%), 5 – $LiNbO_3:Cu$ (0,042 мас.%), 6 – $LiNbO_3:Cu$ (0,46 мас.%).

Согласно нашим данным, в кристалле $LiNbO_3:Cu$ (0,042 мас.%)

концентрация OH^- -групп минимальна. Уменьшение концентрации дефектов, обусловленных присутствием OH^- -групп в кристаллах $LiNbO_3:Cu$ (0,042 мас.%) и $LiNbO_3:Cu$ (0,46 мас.%), связано с разными механизмами вхождения легирующей примеси в структуру кристалла. Увеличение концентрации легирующей примеси Cu приводит к изменению локализации катионов меди в структуре кристалла. Катионы Cu^{2+} располагаются в основных позициях Li , формируя точечный дефект Cu_{Li}^+ [22]. Если все больше образуется точечных дефектов Cu_{Li}^+ и все меньше точечных дефектов Cu_{Nb}^{3-} , то происходит отталкивание атома водорода от положительно заряженного точечного дефекта (Cu_{Li}^+) и при этом формируется только один вид комплексного дефекта $V_{Li}-OH$. Поэтому концентрация OH^- -групп для кристаллов $LiNbO_3:Cu$ (0,042 мас.%), $LiNbO_3:Cu$ (0,46 мас.%) уменьшается.

4. Заключение

Исследованы спектры ИК-поглощения в области валентных колебаний OH^- -групп кристаллов $LiNbO_{3congr}$, $LiNbO_3:Cu$ (0,005 мас.%), $LiNbO_3:Cu$ (0,015 мас.%), $LiNbO_3:Cu$ (0,022 мас.%), $LiNbO_3:Cu$ (0,042 мас.%) и $LiNbO_3:Cu$ (0,46 мас.%). Регистрируемые полосы поглощения в ИК-спектре связаны с отклонением состава кристалла $LiNbO_3$ от стехиометрического, вследствие дефицита катионов Li^+ в его структуре. При этом в ИК-спектре поглощения регистрируется новая полоса поглощения с частотой 3487 см^{-1} соответствующая комплексному дефекту $V_{Li}-OH$. Вхождение катионов легирующей примеси Cu^{2+} приводит к искажению октаэдров MeO_6 от тригональных до ромбически вытянутых, вследствие увеличения длин $O-O$ связи. Расчет объемной концентрации OH^- -групп показал наибольшее значение для кристаллов $LiNbO_3:Cu$ (0,005 мас.%), $LiNbO_3:Cu$ (0,015 мас.%) $LiNbO_3:Cu$ (0,022 мас.%). Показано, что данные изменения происходят вследствие одновременного формирования двух видов комплексных дефектов: $Cu_{Li}^+-OH-Cu_{Nb}^{3-}$ и $V_{Li}-OH$. Таким образом, изменение механизмами вхождения легирующей примеси в структуру кристалла $LiNbO_3:Cu$ (0,042 мас.%) приводит к уменьшению концентрации OH^- -групп.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант 19-79-30086П).

Библиографический список:

1. Kovács, L. New trends in lithium niobate: from bulk to nanocrystals / L. Kovács, G. Corradi // Crystals.

- 2021. – V. 11. – I. 11. – Art. № 1356. – 4 p. DOI: 10.3390/cryst11111356.
2. **Qi, Y.** Integrated lithium niobate photonics / Y. Qi, Y. Li // *Nanophotonics*. – 2020. – V. 9. – I. 6. – P. 1287-1320. DOI: 10.1515/nanoph-2020-0013.
3. **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.
4. **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.
5. **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.
6. **Shur, V.Ya.** Micro- and nano-domain engineering in lithium niobate / V.Ya. Shur, A.R. Akhmatkhanov, I.S. Baturin // *Applied Physics Reviews*. – 2015. – V. 2. – I. 4. – P. 040604-1-040604-22. DOI: 10.1063/1.4928591.
7. **Iyi, N.** Comparative study of defect structures in lithium niobate with different compositions / N. Iyi, K. Kitamura, F. Izumi et al. // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1992. – V. 101. – I. 2. – P. 340-352. DOI: 10.1016/0022-4596(92)90189-3.
8. **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.
9. **Kovács, L.** On the lattice site of trivalent dopants and the structure of Mg^{2+} -OH- - M^{3+} defects in $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ crystals / L. Kovács, L. Rebouta, J. C. Soares et al. // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1993. – V. 5. – I. 7. – P. 781-794. DOI: 10.1088/0953-8984/5/7/006.
10. **Kaczmarek, S.M.** Thermal and radiation stability of pure and doped with Cu, Fe and Cr ions lithium niobate single crystals for optical applications / S.M. Kaczmarek // *Ferroelectrics*. – 2001. – V. 256. – I. 1. – P. 175-188. DOI: 10.1080/00150190108015982.
11. **Pracka, I.** Growth and characterization of LiNbO_3 single crystals doped with Cu and Fe ions / I. Pracka, A. L. Bajor, S. M. Kaczmarek et al. // *Crystal Research and Technology: Journal of Experimental and Industrial Crystallography*. – 2019. – V. 34. – I. 5-6. – P. 627-634. DOI: 10.1002/(SICI)1521-4079(199906)34:5/6<627::AID-CRAT627>3.0.CO;2-0.
12. **Sugak, D.** Optical investigation of the OH^- groups in the LiNbO_3 doped by copper / D. Sugak, U. Yakhnevych, I.I. Syvorotka et al. // *Integrated Ferroelectrics*. – 2019. – V. 196. – I. 1. – P. 32-38. DOI: 10.1080/10584587.2019.1591981.
13. **Kruk, A.A.** Raman spectra of copper-doped lithium niobate crystals as a function of excitation wavelength / A.A. Kruk, N.V. Sidorov, A.A. Yanichev et al. // *Journal of Applied Spectroscopy*. – 2014. – V. 81. – I. 1. – P. 1-6. DOI: 10.1007/s10812-014-9878-9.
14. **Sidorov, N.V.** Photorefractive properties of lithium niobate single crystals doped with copper / N.V. Sidorov, A.A. Yanichev, A.A. Gabain et al. // *Journal of Applied Spectroscopy*. – 2013. – V. 80. – I. 2. – P. 226-231. DOI: 10.1007/s10812-013-9750-3.
15. **Abrahams, S.C.** Ferroelectric lithium niobate. Single crystal X-ray diffraction study at 24 °C / S.C. Abrahams, J.M. Reddy, J.L. Bernstein // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1966. – V. 27. – I. 6-7. – P. 997-1012. DOI: 10.1016/0022-3697(66)90072-2.
16. **Li, C.-Y.** Investigations on the spin-Hamiltonian parameters and local structure of the orthorhombic Cu^{2+} center in PbTiO_3 crystal / C.-Y. Li, L.-B. Cheng, X.-M. Zheng // *Acta Physica Polonica A*. – 2015. – V. 127. – № 6. – P. 1671-1674. DOI: 10.12693/APhysPolA.127.1671.
17. **Zhang, H.-M.** Investigations on the EPR parameters and defect structures due to Jahn-Teller effect for the Cu^{2+} and Ni^{2+} centers in LiNbO_3 / H.-M. Zhang, W.-B. Xiao // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – V. 745. – P. 586-591. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.02.209.
18. **Теплякова, Н.А.** Особенности дефектной структуры монокристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Cu}$ (0,015 мас.%) / Н.А. Теплякова, Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2023. – Вып. 15. – С. 215-222. DOI: 10.26456/pcasenn/2023.15.215.
19. **Klauer, S.** Influence of the H-D isotopic substitution on the protonic conductivity in LiNbO_3 crystal / S. Klauer, M. Wöhlecke, S. Kapphan // *Physical Review B*. – 1992. – V. 45. – I. 6. – P. 2786-2799. DOI: 10.1103/physrevb.45.2786.
20. **Shannon, R.D.** Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R.D. Shannon // *Acta Crystallographica Section A*. – 1976. – V. 32. – I. 5. – P. 751-767. DOI: 10.1107/S0567739476001551.
21. **Kuang, M.-Q.** Theoretical studies on the local structure and spin Hamiltonian parameters for the orthorhombic Cu^{2+} center in LiNbO_3 / M.-Q. Kuang, S.-Y. Wu, H.-M. Zhang // *Optik*. – 2012. – V. 123. – I. 18.

– P. 1601-1604. DOI: 10.1016/j.jle.2011.08.032.

22. Tsuboi, T. Site symmetries of Cu^{2+} ions in LiNbO_3 crystals / T. Tsuboi, M. Grinberg, S.M. Kaczmarek // Journal of Alloys and Compounds. – 2002. – V. 341. – I. 1-2. – P. 333-337. DOI: 10.1016/S0925-8388(02)00032-4.

References:

1. Kovács L., Corradi G. New trends in lithium niobate: from bulk to nanocrystals, *Crystals*, 2021, vol. 11, issue 11, art. no. 1356, 4 p. DOI: 10.3390/cryst11111356.
2. Qi Y., Li Y. Integrated lithium niobate photonics, *Nanophotonics*, 2020, vol.9, issue 6, pp. 1287-1320. DOI: 10.1515/nanoph-2020-0013.
3. Sidorov N.V., Volk T.P., Mavrin B.N., Kalinnikov V.T. *Niobat litiya: defekty, fotorefraktsiya, kolebatel'nyi spektr, polyaritony* [Lithium niobate: defects, photorefraction, vibrational spectrum, polaritons]. Moscow, Nauka Publ., 2003, 255 p. (In Russian).
4. 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).
5. 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.
6. Shur V.Ya., Akhmatkhanov A.R., Baturin I.S. Micro- and nano-domain engineering in lithium niobate, *Applied Physics Reviews*, 2015, vol. 2, issue 4, pp. 040604-1-040604-22. DOI: 10.1063/1.4928591.
7. Iyi N., Kitamura K., Izumi F. et al. Comparative study of defect structures in lithium niobate with different compositions, *Journal of Solid State Chemistry*, 1992, vol. 101, issue 2, pp. 340-352. DOI: 10.1016/0022-4596(92)90189-3.
8. 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.
9. Kovács L., Rebouta L., Soarest J. C. et al. On the lattice site of trivalent dopants and the structure of Mg^{2+} - OH- M^{3+} defects in $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ crystals, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1993, vol. 5, issue 7, pp. 781-794. DOI: 10.1088/0953-8984/5/7/006.
10. Kaczmarek S.M. Thermal and radiation stability of pure and doped with Cu, Fe and Cr ions lithium niobate single crystals for optical applications, *Ferroelectrics*, 2001, vol. 256, issue 1, pp. 175-188. DOI: 10.1080/00150190108015982.
11. Pracka I., Bajor A. L., Kaczmarek S. M. et al. Growth and characterization of LiNbO_3 single crystals doped with Cu and Fe ions, *Crystal Research and Technology: Journal of Experimental and Industrial Crystallography*, 2019, vol. 34, issue 5-6, pp. 627-634. DOI: 10.1002/(SICI)1521-4079(199906)34:5/6<627::AID-CRAT627>3.0.CO;2-0.
12. Sugak D., Yakhnevych U., Syvorotka I.I. et al. Optical investigation of the OH^- groups in the LiNbO_3 doped by copper, *Integrated Ferroelectrics*, 2019, vol. 196, issue 1, pp. 32-38. DOI: 10.1080/10584587.2019.1591981.
13. Kruk A.A., Sidorov N.V., Yanichev A.A. et al. Raman spectra of copper-doped lithium niobate crystals as a function of excitation wavelength, *Journal of Applied Spectroscopy*, 2014, vol. 81, issue 1, pp. 1-6. DOI: 10.1007/s10812-014-9878-9.
14. Sidorov N.V., Yanichev A.A., Gabain A.A. et al. Photorefractive properties of lithium niobate single crystals doped with copper, *Journal of Applied Spectroscopy*, 2013, vol. 80, issue 2, pp. 226-231. DOI: 10.1007/s10812-013-9750-3.
15. Abrahams S.C., Reddy J.M., Bernstein J.L. Ferroelectric lithium niobate. Single crystal X-ray diffraction study at 24 °C, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1966, vol. 27, issue 6-7, pp. 997-1012. DOI: 10.1016/0022-3697(66)90072-2.
16. Li C.-Y., Cheng L.-B., Zheng X.-M. Investigations on the spin-Hamiltonian parameters and local structure of the orthorhombic Cu^{2+} center in PbTiO_3 crystal, *Acta Physica Polonica A*, 2015, vol. 127, no. 6, pp. 1671-1674. DOI: 10.12693/APhysPolA.127.1671.
17. Zhang H.-M., Xiao W.-B. Investigations on the EPR parameters and defect structures due to Jahn-Teller effect for the Cu^{2+} and Ni^{2+} centers in LiNbO_3 , *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, vol. 745, pp. 586-591. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.02.209.
18. Teplyakova N.A., Sidorov N.V., Palatnikov M.N. Osobennosti defektnoj struktury monokristalla $\text{LiNbO}_3\text{:Cu}$ (0,015 mas.%) [Features of the defect structure of a $\text{LiNbO}_3\text{:Cu}$ (0,015 wt.%) single crystal], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials], 2023, issue 15, pp. 215-222. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.215. (In Russian).

19. Klauer S., Wöhlecke M., Kapphan S. Influence of the H-D isotopic substitution on the protonic conductivity in LiNbO₃ crystal, *Physical Review B*, 1992, vol. 45, issue 6, pp. 2786-2799. DOI: 10.1103/physrevb.45.2786.
20. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallographica Section A*, 1976, vol. 32, issue 5, pp. 751-767. DOI: 10.1107/S0567739476001551.
21. Kuang M.-Q., Wu S.-Y., Zhang H.-M. Theoretical studies on the local structure and spin Hamiltonian parameters for the orthorhombic Cu²⁺ center in LiNbO₃, *Optik*, 2012, vol. 123, issue 18, pp 1601-1604. DOI: 10.1016/j.ijleo.2011.08.032.
22. Tsuboi T., Grinberg M., Kaczmarek S.M. Site symmetries of Cu²⁺ ions in LiNbO₃ crystals, *Journal of Alloys and Compounds*, 2002, vol. 341, issue 1-2, pp. 333-337. DOI: 10.1016/S0925-8388(02)00032-4.

Original paper

Features of the defect structure of LiNbO₃:Cu crystals and their manifestation in the IR absorption spectrum in the region of stretching vibrations of hydrogen atoms OH⁻ -group
N.V. Sidorov¹, L.A. Bobreva^{1,2}, M.N. Palatnikov¹, A.Yu. Pyatyshev³, M.K. Tarabrin⁴, A.A. Bushunov⁴
¹Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences», Apatity, Russia
²Murmansk Arctic University, Murmansk, Russia
³P.N. Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia
⁴Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.277

Abstract: LiNbO₃:Cu (0,005 wt.%), LiNbO₃:Cu (0,015 wt.%), LiNbO₃:Cu (0,022 wt.%), LiNbO₃:Cu (0,042 wt.%), LiNbO₃:Cu (0,46 wt.%) crystals were studied by IR absorption spectroscopy in the region of stretching vibrations of OH⁻-groups. These crystals were grown by the Czochralski method using the technology of direct doping of a charge of congruent composition. It has been established that the recorded absorption bands in the infrared spectrum in the frequency range 3469-3490 cm⁻¹ are associated with a deviation in the composition of the LiNbO₃:Cu crystal from the stoichiometric one. Such changes occur due to a deficiency of Li⁺ cations in the crystal structure. The incorporation of Cu²⁺ dopant leads to disordering of the cation sublattice and noticeable deformation of oxygen octahedra. This occurs due to an increase in the O–O bond lengths. In this case, a new absorption band with a frequency of 3487 cm⁻¹, corresponding to the V_{Li}-OH complex defect, is recorded in the IR spectrum. Calculation of the volume concentration of OH⁻ groups showed the highest value for crystals of LiNbO₃:Cu (0,005 wt.%), LiNbO₃:Cu (0,015 wt.%), LiNbO₃:Cu (0,022 wt.%). These changes occur due to the simultaneous formation of two types of complex defects in the crystal structure: Cu⁺-OH-Cu³⁺ and V_{Li}-OH. A change in the mechanism of entry of a doping impurity into the structure of a LiNbO₃:Cu crystal (0,042 wt.%) leads to a decrease in the concentration of OH⁻ groups.

Keywords: lithium niobate, photorefractive impurity, point defects, complex defects, infrared spectroscopy.

Сидоров Николай Васильевич – д.ф.-м.н., профессор, главный научный сотрудник с исполнением обязанностей заведующего, сектор колебательной спектроскопии, лаборатория материалов электронной техники, 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»

Бобрева Любовь Александровна – к.т.н., научный сотрудник, сектор колебательной спектроскопии лаборатории материалов электронной техники, 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»; доцент кафедры физики, биологии и инженерных технологий ФГАОУ ВО «Мурманский арктический университет»

Палатников Михаил Николаевич – д.т.н., главный научный сотрудник с сохранением обязанностей заведующего, лаборатория материалов электронной техники, 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»

Пятышев Александр Юрьевич – к.ф.-м.н., старший научный сотрудник, лаборатория комбинационного

рассеяния света, ФГБУН «Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук»
Тарабрин Михаил Константинович – к.т.н., научный сотрудник лаборатории, Московский
государственный технический университет им. Н.Э. Баумана
Бушунов Андрей Алексеевич – научный сотрудник лаборатории, Московский государственный
технический университет им. Н.Э. Баумана

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

*Lyubov A. Bobreva – Ph. D., Researcher, Vibrational Spectroscopy Sector of the Electronic Engineering
Materials Laboratory, Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre «Kola
Science Centre of the Russian Academy of Sciences»; Assistant Professor, Department of Physics, Biology and
Engineering Technologies, Murmansk Arctic University*

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

*Alexander Yu. Pyatyshev – Ph. D., Senior Researcher, Raman laboratories, P.N. Lebedev Physical Institute of
the Russian Academy of Sciences*

Mikhail K. Tarabrin – Ph. D., Researcher, Bauman Moscow State Technical University

Andrey A. Bushunov – Researcher, Bauman Moscow State Technical University

Поступила в редакцию/received: 06.07.2024; после рецензирования/revised: 27.07.2024; принята/accepted: 28.07.2024.