

УДК 34.882.4.536.361

Краткое сообщение

Кластеры в структуре нестехиометрических кристаллов ниобата лития

Н.А. Теплякова, Н.В. Сидоров, 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/2024.16.301

Аннотация: Обсуждаются основные причины появления в спектрах комбинационного рассеяния света кристаллов ниобата лития «лишней» линии с частотой 737 см^{-1} : наличие кластеров (микроструктур), строение которых отличается от строения кристаллической матрицы; наличие микровключений примесных фаз других ниобатов лития (LiNb_3O_8 and Li_3NbO_4); сильный ангармонизм некоторых фундаментальных колебаний спектра комбинационного рассеяния света, приводящий к появлению «лишних» линий. Показано, что появление линии с частотой 737 см^{-1} в спектре комбинационного рассеяния света нельзя однозначно связать с существованием в структуре легированных кристаллов областей с пониженной симметрией, появляющихся в результате неравномерного вхождения примеси в кристалл, а также с проявлением фоторефрактивного эффекта. Результаты исследования особенностей дефектной структуры, величины стехиометрии, оптической однородности и фоторефрактивного эффекта подтверждают связь линии с частотой 737 см^{-1} с наличием дефектов NbLi в структуре кристалла ниобата лития.

Ключевые слова: *ниобат лития, кристалл, дефекты, кластеры, спектроскопия комбинационного рассеяния света, ангармонизм фундаментальных колебаний, лишние линии.*

Кристаллы ниобата лития (LiNbO_3) широко используются в биомедицине, голографии, в системах обработки информации, для генерации терагерцового излучения и других направлениях благодаря своим превосходным электрооптическим, акустооптическим и нелинейно-оптическим свойствам [1-4]. В спектре комбинационного рассеяния света (КРС) кристаллов LiNbO_3 кроме линий, соответствующих фундаментальным колебаниям решетки, экспериментально наблюдаются так называемые «лишние» линии [5-10]. Эти линии имеют интенсивность почти на два порядка меньшую, чем интенсивность линий, соответствующих фундаментальным колебаниям, их количество зависит от состава кристалла. Интерпретация «лишних» линий затруднена и интенсивно дискутируется в литературе [5-10]. В данной работе исследовано проявление «лишней» линии с частотой 737 см^{-1} в спектрах КРС в геометрии $Z(\text{YY})\bar{Z}$ и ее связь с дефектной структурой кристаллов ниобата лития разного состава и генезиса. Изучение дефектной структуры кристаллов ниобата лития является одной из основных задач,

поскольку именно внутренние дефекты принимают непосредственное участие в формировании свойств кристалла $LiNbO_3$.

Объектами исследования являлись монокристаллы ниобата лития разного состава: беспримесные кристаллы конгруэнтного и стехиометрического состава, а также легированные цинком в концентрации до и после порогового значения. Выращивание кристаллов $LiNbO_3$ производилось в ИХТРЭМС КНЦ РАН методом Чохральского по единой технологии [1].

На рис. 1 представлены спектры КРС в видимой области в геометрии рассеяния 180° кристаллов ниобата лития разного состава. Линия 737 см^{-1} присутствует в спектре КРС кристаллов конгруэнтного состава, а также легированные цинком в концентрации до и после порогового значения, конгруэнтного и стехиометрического состава, а также легированные цинком в концентрации до и после порогового значения ($LiNbO_3:Zn$ (0,03 мас.%) и $LiNbO_3:Zn$ (2,05 мас.%)). Отличие структуры конгруэнтного кристалла от стехиометрического ($Li/Nb = 1$) обуславливают дефекты Nb_{Li} (избыточные атомы Nb , локализующиеся в позициях Li) [1]. Дефекты Nb_{Li} являются глубокими электронными ловушками, определяющими фоторефрактивные свойства номинально чистых кристаллов ниобата лития [1]. Кроме того, от состояния дефектности структуры кристалла $LiNbO_3$, стехиометрии и наличия легирующих добавок зависят многие физические свойства: величина коэрцитивного поля, положение фундаментального края оптического поглощения, стойкость к повреждению оптическим излучением и др. Структура слаболегированных кристаллов близка к структуре конгруэнтного кристалла. Некоторые свойства сильнолегированных, например, магнием или цинком кристаллов ниобата лития, когда концентрация легирующего элемента близка к пороговому значению, смещаются к свойствам кристаллов стехиометрического состава, т.е. определяются отношением Li/Nb [1]. Согласно данным полнопрофильного рентгеноструктурного анализа [1], структура кристалла $LiNbO_3:Zn$ (2,05 мас.%) отличается отсутствием структурных дефектов Nb_{Li} .

Причин проявления «лишней» линии 737 см^{-1} в спектре КРС нестехиометрических (номинально чистых и легированных) кристаллов $LiNbO_3$ может быть несколько. Прежде всего, это ошибки поляризационных измерений и эффект фоторефракции [1]. Однако, линия 737 см^{-1} присутствует в спектрах разных кристаллов, в разных геометриях рассеяния, не только в видимой области, но и в ближней ИК-области [9], когда в спектре КРС отсутствуют изменения, вызванные эффектом

фоторефракции. Сильнолегированные цинком кристаллы ниобата лития характеризуются отсутствием фоторефрактивного эффекта [3].

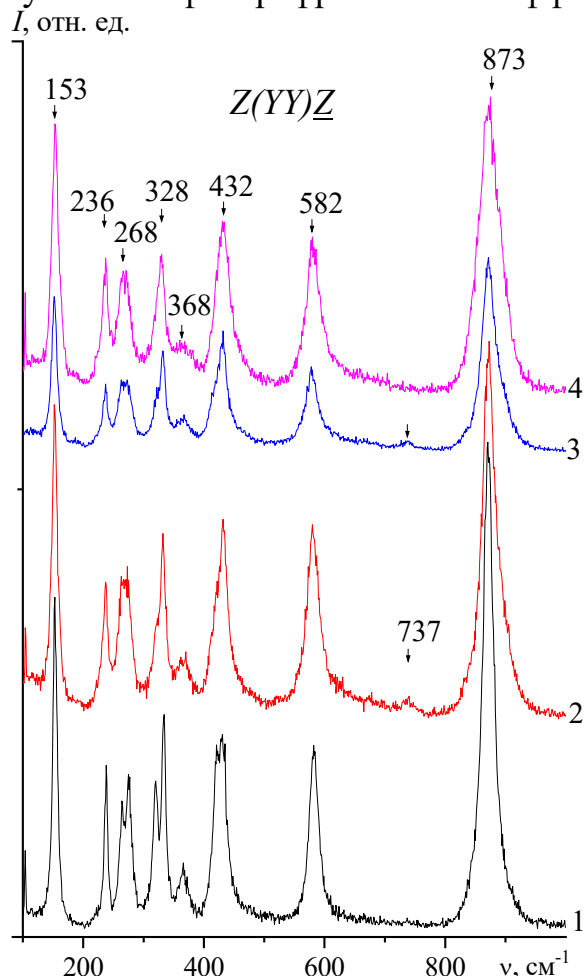


Рис. 1. Спектры КРС кристаллов ниобата лития разного состава: 1 – $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$; 2 – $\text{LiNbO}_{3\text{congr}}$; 3 – $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (0,03 мас.%); 4 – $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (2,05 мас.%).

Еще одной причиной проявления «лишних» линий в спектре КРС может быть наличие фаз других ниобатов лития в виде микроструктур, особенно в сильно легированных кристаллах. Однако ни одна из возможных фаз других ниобатов лития (LiNb_3O_8 или Li_3NbO_4), которые могут выпадать при кристаллизации метаниобата лития LiNbO_3 [1], не имеет в своем спектре КРС линий с частотой близкой к частоте 737 см^{-1} [9], к тому же эта линия наблюдается в спектре конгруэнтного кристалла и отсутствует в спектре сильнолегированного цинком кристалла ниобата лития, см. рис. 1.

Также нельзя однозначно связать наличие линии 737 см^{-1} с существованием в структуре исследованных кристаллов областей с пониженной симметрией, появляющихся в результате неравномерного вхождения примеси в кристалл, особенно при значительных концентрациях легирующих катионов. Структура сильнолегированного

кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (2,05 мас.%), в спектре КРС которого не наблюдалось линии 737 см^{-1} , по результатам лазерной коноскопии оптически неоднородна, а структура кристаллов конгруэнтного состава и слаболегированного $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (0,03 мас.%), в спектре КРС которых наблюдалась линия 737 см^{-1} , – оптически однородна [1].

В работе [10] сделано предположение о связи линии с частотой 737 см^{-1} с дефектом Nb_{Li} , который в структуре кристалла ниобата лития образует локальную ильменитоподобную укладку. Хаотические нарушения дефектами Nb_{Li} идеального упорядочения структурных единиц катионной подрешетки вдоль полярной оси могут приводить к дефазировке колебаний в кристалле [1, 9]. При этом соответствующие атомы каждой элементарной ячейки кристалла перестают колебаться в фазе. Затухание приводит к уширению линий в спектре вследствие нарушений условий интерференции излучения в кристалле в процессе рассеяния.

При более высоких концентрациях в структуре хаотически расположенных дефектов Nb_{Li} зона Бриллюэна «раскрывается» и наблюдению в спектре КРС с интенсивностью, пропорциональной концентрации дефектов, становятся доступными не только предельные частоты оптических ветвей, но и другие частоты в зоне Бриллюэна, определяемые разбросом волнового вектора [1, 9]. Учитывая малую дисперсию оптических ветвей [1, 9], это может привести к возникновению в спектре достаточно узких дополнительных («лишних») линий, в том числе линии 737 см^{-1} , не предусмотренных правилами отбора для данной пространственной группы кристалла. Также можно предположить, что наличие линии 737 см^{-1} может быть связано с существованием в катионной подрешетке кристалла сверхструктурной подрешетки кластерных дефектов, строение которых зависит от изменения упорядочения структурных единиц катионной подрешетки. Как показывают расчеты, кластеры в структуре ниобата лития формируются вблизи собственных дефектов Nb_{Li} и образуют упорядоченные подрешетки размерами в несколько периодов трансляций [1], т.е. соответствуют наноразмерным объектам.

Таким образом, так как линия 737 см^{-1} отсутствует в спектре КРС стехиометрического кристалла и сильнолегированного кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (2,05 мас.%), и присутствует в спектре конгруэнтного и кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (0,03 мас.%), возможно связать появление этой линии в спектре КРС с наличием в структуре нестехиометрических кристаллов антиструктурного дефекта Nb_{Li} , как и предполагалось в работе [10]. Разную интенсивность этой линии в спектрах разных кристаллов (см. рис.

1) можно объяснить разным содержанием дефекта Nb_{Li} в структуре исследованных кристаллов.

Библиографический список:

1. Сидоров, Н.В. Лазерная коноскопия и фотоиндуцированное рассеяние света в исследованиях свойств нелинейно-оптического кристалла ниобата лития / Н.В. Сидоров, О.Ю. Пиккуль, Н.А. Теплякова, М.Н. Палатников. – М.: РАН, 2019. – 350 с.
2. Ефремов, И.Н. Исследование акустических, оптических и фоторефрактивных свойств монокристаллов ниобата лития, легированных цинком в области концентраций 5,38-9,0 мол.% Zn / И.Н. Ефремов, С.М. Маслобоева, И.В. Бирюкова и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2023. – Вып. 15. – С. 85-97. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.085.
3. 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.
4. Bouhari, E. Semi-experimental determination of the linear clamped electro-optical coefficients of polar crystals from vibrational spectroscopic data / E. Bouhari, B. Mohamadou, P. Bourson // Crystals. – 2022. – V. 12. – I. 1. – Art. № 52. – 13 p. DOI: 10.3390/cryst12010052.
5. Горелик, В.С. Комбинационное рассеяние света на продольных и поперечных оптических колебаниях в монокристаллах ниобата лития / В.С. Горелик, П.П. Сverbil' // Неорганические материалы. – 2015. – Т. 51. – № 11. – С. 1190-1197. DOI: 10.7868/S0002337X15100073.
6. Sanna, S. Raman scattering efficiency in $LiTaO_3$ and $LiNbO_3$ crystals. / S. Sanna, S. Neufeld, M. Rüsing et al. // Physical Review B. – 2015. – V. 91. – I. 22. – P. 224302-1-224302-9. DOI: 10.1103/PhysRevB.91.224302.
7. Fontana, M.D. Microstructure and defects probed by Raman spectroscopy in lithium niobate crystals and devices / M.D. Fontana, P. Bourson // Applied Physics Reviews. – 2015. – V. 2. – I. 4. – P. 040602-1-04062-14. DOI: 10.1063/1.4934203.
8. 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. 040601-1-04062-28. DOI: 10.1063/1.4929917.
9. Сидоров, Н.В. Фононные спектры монокристаллов ниобата лития / Н.В. Сидоров, Б.Н. Маврин, П.Г. Чуфырев, М.Н. Палатников; под ред. В.Т. Калининкова. – Изд-во КНЦ РАН: Апатиты, 2012. – 215 с.
10. Kong, Y. Ilmenite-like stacking defect in nonstoichiometric lithium niobate crystals investigated by Raman scattering spectra. / Y. Kong, J. Xu, X. Chen et al. // Journal of Applied Physics. – 2000. – V. 87. – I. 9. – P. 4410-4414. DOI: 10.1063/1.373085.

References:

1. Sidorov N.V., Pikoul O.Y., Teplyakova N.A., Palatnikov M.N. *Lazernaya konoskopiya i fotoindutsirovannoe rasseyaniye sveta v issledovaniyakh svojstv nelinejno-opticheskogo kristalla niobata litiya* [Laser conoscopy and photoinduced light scattering in studies of the properties of a nonlinear optical single crystal of lithium niobate]. Moscow, RAS Publ., 2019, 350 p. (In Russian).
2. Efremov I.N., Masloboeva S.M., Biryukova I.V. et al. Issledovanie akusticheskikh, opticheskikh i fotorefraktivnykh svojstv monokristallov niobata litiya, legirovannykh tsinkom v oblasti kontsentratsij 5,38-9,0 mol.% Zn [Investigation of acoustic, optical and photorefractive properties of multicrystals of lithium niobate doped with zinc in the area of concentrations of 5,38-9,0 mol.% Zn], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials], 2023, issue 15, pp. 85-97. (In Russian). DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.085.
3. Volk T., Wohlecke M. *Lithium niobate. Defects, photorefractive and ferroelectric switching*. Berlin, Springer, 2008, 250 p. DOI: 10.1007/978-3-540-70766-0.
4. Bouhari E., Mohamadou B., Bourson P. Semi-experimental determination of the linear clamped electro-optical coefficients of polar crystals from vibrational spectroscopic data, *Crystals*, 2022, vol. 12, issue 1, art. no. 52, 13 p. DOI: 10.3390/cryst12010052.
5. Gorelik V.S., Sverbil' P.P. Raman scattering by longitudinal and transverse optical vibrations in lithium niobate single crystals], *Inorganic Materials*, 2015, vol. 51, issue 11, pp. 1104-1110, DOI: 10.1134/S0020168515100076.
6. Sanna S., Neufeld S., Rüsing M. et al. Raman scattering efficiency in $LiTaO_3$ and $LiNbO_3$ crystals, *Physical Review B*, 2015, vol. 91, issue 22, pp. 224302-1-224302-9. DOI: 10.1103/PhysRevB.91.224302.

7. Fontana M.D., Bourson P. Microstructure and defects probed by Raman spectroscopy in lithium niobate crystals and devices, *Applied Physics Reviews*, 2015, vol. 2, issue 4, pp. 040602-1-04062-14. DOI: 10.1063/1.4934203.
8. 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.
9. Sidorov N.V., Mavrin B.N., Chufyrev P.G., Palatnikov M. N. *Fononnye spektry monokristallov niobata litiya* [Phonon spectra of lithium niobate single crystals], ed. V.T. Kalinnikov. Apatity, KSC RAS Publ., 2012, 215 p. (In Russian).
10. Kong Y., Xu J., Chen X. et al. Ilmenite-like stacking defect in nonstoichiometric lithium niobate crystals investigated by Raman scattering spectra, *Journal of Applied Physics*, 2000, vol. 87, issue 9, pp. 4410-4414. DOI: 10.1063/1.373085.

Short Communication

Clusters in the structure of non-stoichiometric lithium niobate crystals

N.A. Teplyakova, N.V. Sidorov, 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/2024.16.301

Abstract: This work examines the main reasons for the appearance of an «extra» band with a frequency of $\sim 737\text{ cm}^{-1}$ in the Raman spectra of lithium niobate crystals. The following stand out among the reasons: the presence of clusters (microstructures); the presence of microinclusions of impurity phases of other lithium niobates (LiNb_3O_8 and Li_3NbO_4); strong anharmonicity of some fundamental vibrations of the Raman spectrum. The structure of clusters differs from the structure of the crystalline matrix. It has been shown that the appearance of a line with a frequency of $\sim 737\text{ cm}^{-1}$ in the Raman spectrum cannot be unambiguously associated with the existence of regions with reduced symmetry in the structure of doped crystals. These regions are the result of uneven incorporation of dopants into the crystal. The existence of these areas is also not explained in terms of the photorefractive effect. The results of studying the features of the defect structure, stoichiometry, optical uniformity and photorefractive effect confirm a correlation between the band with a frequency of $\sim 737\text{ cm}^{-1}$ and Nb_{Li} defects in the structure of the lithium niobate crystal.

Keywords: *lithium niobate, crystal, defects, clusters, Raman spectroscopy, anharmonicity of fundamental vibrations, «extra» lines.*

Теплякова Наталья Александровна – к.ф.-м.н., старший научный сотрудник сектора 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»
Сидоров Николай Васильевич – д.ф.-м.н., профессор, главный научный сотрудник с исполнением обязанностей заведующего сектором 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»

Палатников Михаил Николаевич – д.т.н., главный научный сотрудник с сохранением обязанностей заведующего лабораторией 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»

Natalya A. Teplyakova – Ph. D., Senior 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»

Nikolay V. Sidorov – Dr. Sc., Professor, Chief Researcher and as Head of the 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»

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»

Поступила в редакцию/received: 11.08.2024; после рецензирования/revised: 29.08.2024; принята/accepted 02.09.2024.