УДК 535:361:456:34:882

УПОРЯДОЧЕННАЯ ПОДРЕШЕТКА ДЕФЕКТОВ В КРИСТАЛЛЕ НИОБАТА ЛИТИЯ

© 2019 г. Л. А. Алёшина¹, О. В. Сидорова¹, А. В. Кадетова¹, Н. В. Сидоров^{2, *}, Н. А. Теплякова², М. Н. Палатников²

¹Петрозаводский государственный университет, Россия, 185910 Республика Карелия, Петрозаводск, ул. Университетская, 10a ²Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева — обособленное подразделение Федерального исследовательского центра "Кольский научный центр Российской академии наук",

Россия, 184209 Мурманская обл., Апатиты, Академгородок, 26а

*e-mail: sidorov@chemy.kolasc.net.ru Поступила в редакцию 03.07.2018 г. После доработки 05.02.2019 г. Принята к публикации 13.02.2019 г.

Методами полнопрофильного рентгенофазового анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния света исследованы кристаллы $LiNbO_3$, номинально чистые и легированные. На рентгенограммах и в спектрах кристаллов обнаружены слабые сверхструктурные линии, запрещенные пр. гр. симметрии R3c решетки. Сверхструктурные линии не являются отражениями второй фазы. Распределение интенсивности и положения дополнительных отражений практически не изменяются при увеличении нестехиометричности и концентрации легирующей примеси. Дополнительные линии в спектре комбинационного рассеяния и на рентгенограммах могут быть результатом образования в кристаллической матрице упорядоченной сверхструктурной гексагональной подрешетки дефектов с удвоенным периодом a элементарной ячейки по отношению к основной ячейке.

Ключевые слова: монокристалл ниобата лития, полнопрофильный рентгенофазовый анализ, спектроскопия комбинационного рассеяния света, сверхструктура

DOI: 10.1134/S0002337X19070030

введение

Как показывают многочисленные исследования [1–9] в спектрах комбинационного рассеяния света (**KPC**) реальных кристаллов ниобата лития (LiNbO₃) разного состава наблюдается существенно больше линий, чем разрешено правилами отбора для структуры, характеризуемой пр. гр. симметрии C_{3v}^6 (*R3c*) с двумя формульными единицами в элементарной ячейке. Помимо линий, соответствующих фундаментальным колебаниям решетки и сцектру второго порядка, в сцектре **КРС**

соответствующих фундаментальным колебаниям решетки и спектру второго порядка, в спектре КРС как номинально чистых (с разным отношением Li/Nb), так и легированных кристаллов LiNbO₃ в разных геометриях рассеяния наблюдаются малоинтенсивные линии с частотами 85, 92, 100, 108, 120, 187, 200, 305, 311, 331, 412, 440, 477, 535, 605, 668, 694, 739, 743, 773, 825, 890 см⁻¹, получившие название сверхструктурных ("лишних") линий [1–5]. Интерпретация "лишних" линий существенно затруднена: значительная их часть не привязана к конкретным процессам рассеяния. Природа "лишних" линий в настоящее время интенсивно дискутируется в литературе [1–9], и они могут быть связаны с дефектами кристаллической решетки [10–12]. Частоты "лишних" линий не совпадают с частотами фундаментальных колебаний, их интенсивность почти на два порядка меньше, а количество сопоставимо с количеством линий, соответствующих фундаментальным колебаниям кристаллической решетки.

Есть основания предположить, что наличие части "лишних" линий в спектре КРС может быть обусловлено формированием в структуре кристалла LiNbO₃ сверхструктурной упорядоченной подрешетки дефектов, дающей свой спектр КРС. Такое возможно в силу того, что ниобат лития является нестехиометрической фазой переменного состава с широкой областью гомогенности на фазовой диаграмме и отличается широко развитой дефектной структурой [1, 11, 12]. В этой связи представляет интерес выполнить прецизионные рентгеновские исследования структурного состояния кристаллов LiNbO₃ разного состава.

В данной работе методом полнопрофильного рентгенофазового анализа и спектроскопии КРС выполнены сравнительные исследования номинально чистого, близкого по составу к стехиометрическому, кристалла (LiNbO_{3 стех}), конгруэнтного кристалла (LiNbO_{3 конгр}) и легированных кристаллов LiNbO₃: LiNbO₃:Er(0.062, 0.84, 2.19, 2.48, 2.66, 2.67 мол. % Er_2O_3), LiNbO₃:Zn(6.52 мол. % ZnO), LiNbO₃:Tb(3 мол. % Tb₂O₃).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Монокристалл LiNbO3 конгр выращивался по обычной технологии [12, 13] на воздухе методом Чохральского из расплава конгруэнтного состава. Монокристалл LiNbO3 стех выращивался из расплава с 58.6 мол. % Li₂O. При этом использовалась шихта, приготовление которой описано в работе [14]. Концентрация посторонних примесей в шихте не превышала 5×10^{-4} мас. %. Кристалл LiNbO₃:Zn(6.52 мол. % ZnO) был получен с использованием метода гомогенного легирования прекурсора Nb₂O₅ [15, 16]. Кристаллы LiNbO₃:Er(0.062, 0.84, 2.19, 2.48, 2.66, 2.67 мол. % Er₂O₃) и LiNbO₃:Tb(3.0 мол. % Tb₂O₃) были получены методом прямого легирования, т.е. добавлением с перемешиванием соответствующих оксидов металлов в гранулированную шихту ниобата лития перед наплавлением тигля. Подробно методика приготовления шихты и выращивания кристаллов разного состава описана в работах [12-17].

Рентгенограммы регистрировались в интервале углов рассеяния 20 от 5° до 145° на дифрактометре ДРОН-6 в Си*К*_α-излучении. Монохроматор из пиролитического графита был установлен в первичных лучах. Автоиндицирование и уточнение параметров выполнено с применением программы Ind программного комплекса PDWin (AO ИЦ "Буревестник"), в которой реализован метод Ито, основанный на математических соотношениях в обратной решетке. Спектры КРС возбуждались линией 514.5 нм аргонового лазера Spectra Physics (модель 2018-RM) и регистрировались спектрографом T64000 производства фирмы Horiba Jobin с использованием конфокального микроскопа. Образцы для исследований спектров КРС вырезались из кристаллов в форме прямоугольных параллелепипедов (размеры $\sim 7 \times 6 \times 5$ мм), ребра которых совпадали по направлению с кристаллофизическими осями X, Y, Z (Z – полярная ось кристалла). Грани параллелепипедов тщательно полировались.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены рентгенограммы кристаллов LiNbO₃:Er(0.062 мол. % Er₂O₃), LiNbO₃:Zn(6.52 мол. % ZnO), LiNbO₃:Tb(3 мол. % Tb₂O₃), на которых отмечены области дополни-

тельных отражений. На рис. 2 представлена первая область слабых дополнительных отражений для кристаллов стехиометрического и конгруэнтного составов, а также для легированных кристаллов LiNbO₃:Zn(6.52 мол. % ZnO), LiNbO₃:Tb(3 мол. % Tb₂O₃). Из рис. 1, 2 видно, что рентгенограммы всех исследованных кристаллов подобны. При этом первое отражение, соответствующее R3c-фазе LiNbO₃, появляется на рентгенограммах под углом рассеяния 23.7°, являясь при этом наиболее интенсивным. Кроме того, видно, что на всех полученных рентгенограммах помимо основных отражений фазы LiNbO₃ наблюдаются дополнительные линии в областях углов рассеяния с 11° до 22° и с 25.3° до 31° , при этом наиболее интенсивному максимуму соответствовал угол рассеяния ~11.8°. В табл. 1 приведены результаты расчета углов рассеяния и межплоскостных расстояний для дополнительных линий на рентгенограммах исследованных кристаллов LiNbO_{3 конгр}, LiNbO_{3 стех}, LiNbO₃:Er(0.062, 0.84, 2.19, 2.48, 2.66, 2.67 мол. % Er_2O_3).

Из рис. 2 видно, что дополнительные линии возникают не только на рентгенограммах легированных кристаллов, характеризующихся наиболее разупорядоченной катионной подрешеткой, но и на рентгенограммах кристаллов LiNbO3 стех и LiNbO_{3 конгр}. Этот факт свидетельствует о том, что данные отражения не являются следствием легирования. Необходимо отметить и то, что распределение интенсивности и положения дополнительных отражений практически не изменяются при увеличении концентрации легирующей примеси во всех исследуемых образцах. То же наблюдается и для спектров КРС: частоты и интенсивности многих "лишних" линий, не отнесенных к конкретным процессам рассеяния, не зависят от состава нестехиометрического кристалла [1-5]. Однако в спектре КРС высокосовершенного стехиометрического кристалла "лишние" линии отсутствуют. Для примера на рис. 3 приведен спектр КРС монокристалла ниобата лития конгруэнтного состава в геометрии рассеяния $Y(ZZ)\overline{Y}$, "лиш-

го состава в геометрии рассеяния I(ZZ)I, "лишние" линии отмечены стрелками.

Нами был выполнен качественный фазовый анализ на основе базы данных ICSD. Отражения ни одной из возможных фаз не совпали по положениям с дополнительными линиями на рентгенограммах исследованных образцов.

Все вышесказанное позволило предположить, что указанные "лишние" линии не являются отражениями второй фазы и скорее могут быть результатом образования упорядоченной сверхструктуры в нестехиометрических образцах ниобата лития. С целью проверки этого предположения рентгенограммы были проиндицированы полностью вместе со всеми дополнительными линиями. В процессе



Рис. 1. Рентгенограмма кристалла LiNbO₃:Er(0.062 мол. % Er₂O₃) (а), отмечены области дополнительных отражений, показанных на рис. 16 и 1в.



Рис. 2. Дополнительные отражения на рентгенограммах кристаллов LiNbO₃ стехиометрического (a) и конгруэнтного составов (б), LiNbO₃:Zn(6.52 мол. % ZnO) (в), LiNbO₃:Tb(3 мол. % Tb₂O₃) (г).

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 55 № 7 2019

pacerominin (a	,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	1101001010	D Lii (0 O	3 crex, DI	1 10 0 3 KOH	irp n En v	003.EI				
LiNbO _{3 crex}	20	11.76	16.20	17.23	19.63	21.07	26.06	27.58	29.97		
	d	7.53	5.47	5.15	4.52	4.22	3.42	3.23	2.98		
LiNbO _{3 Kohrp}	20	11.82	16.26	17.35	19.87	21.09	26.22	27.55	30.07		
	d	7.49	5.45	5.11	4.47	4.21	3.39	3.24	2.97		
0.062*	20	11.76	16.18	17.20	19.69	21.14	26.08	27.51	29.55	30.15	
	d	7.52	5.48	5.16	4.51	4.20	3.42	3.24	3.02	2.96	
0.84*	20	11.82	16.33	17.31	19.85	21.03	26.12	27.6	29.6	30.3	
	d	7.49	5.43	5.12	4.47	4.22	3.42	3.23	3.01	2.95	
2.19*	20	11.88	16.23	17.25	19.8	21.00	26.1	27.26	27.83	29.60	30.17
	d	7.45	5.46	5.14	4.48	4.22	3.41	3.27	3.21	3.02	2.96
2.48*	20	11.78	16.24	17.23	19.73	21.21	26.04	27.53	29.43	30.07	
	d	7.51	5.46	5.15	4.50	4.19	3.42	3.24	3.03	2.97	
2.66*	20	11.80	16.18	17.18	19.67	21.0	26.00-26.39	27.12-27.65	28.56	29.41	30.06
	d	7.50	5.47	5.16	4.51	4.23	3.43 3.38	3.28 3.23	3.12	3.04	2.97
2.67*	20	12.12	16.32	17.23	19.81	21.13	26.18	27.79	30.0		
	d	7.30	5.43	5.14	4.82	4.21	3.40	3.21	2.98		

Таблица 1. Углы рассеяния (2 θ , град) для дополнительных отражений и рассчитанные из них межплоскостные расстояния (*d*, Å) кристаллов LiNbO_{3 стех}, LiNbO_{3 конгр} и LiNbO₃:Ег

* мол. % Ег.

Таблица 2. Результаты индицирования рентгенограммы LiNbO₃:Er(0.062 мол. % Er₂O₃): столбцы 2–6 – для структуры *R3c*; столбцы 8–13 – для решетки со сверхструктурой; 1, 7 – эксперимент

$Q_{ m эксп}$	$Q_{ m pacy}$	$ \Delta Q $	h	k	l	$Q_{ m эксп}$	$Q_{ m pacy}$	$ \Delta Q $	h	k	l	
a = 5.1494 Å, $c = 13.862$ Å, $V = 318.3$ Å ³					a = 10.301 Å, $c = 13.876$ Å, $V = 1277$ Å ³							
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
176.6						176.6	177.4	0.8	1	0	1	*
333.1						333.1	333.2	0.05	1	0	2	•
376.1						376.1	376.4	0.3	1	1	0	\sim
492.1						492.1	501.9	9.8	2	0	0	•
566.1						566.1	553.8	12.4	2	0	1	0
706.9	711.0	4.1	1	0	2	706.9	709.6	2.7	2	0	2	*
856.9						856.9	843.8	13.1	1	1	3	
951.8						951.8	956.3	4.5	1	0	4	\vee
1094.2						1094.2	1086.0	8.2	2	1	2	+
1138.1						1138.1	1129.2	8.9	3	0	0	\diamond
1331.1	1335.5	4.4	1	0	4	1331.1	1332.7	1.6	2	0	4	•
1504.4	1508.5	4.0	1	1	0	1504.4	1505.6	1.2	2	2	0	~
1869.8	1873.5	3.7	0	0	6	1869.8	1869.5	0.3	0	0	6	
1973.4	1976.8	3.5	1	1	3	1973.4	1973.0	0.4	4	0	0	•
2215.8	2219.4	3.7	2	0	2	2215.8	2215.2	0.6	4	0	2	0
2840.5	2843.9	3.4	2	0	4	2840.5	2842.5	2.0	4	0	4	
3379.8	3381.9	2.1	1	1	6	3379.8	3375.1	4.8	3	3	0	
3569.8	3571.8	2.0	2	1	1	3569.8	3564.9	4.9	4	2	1	
3725.3	3727.9	2.6	2	1	2	3725.3	3720.7	4.5	4	2	2	
3830.2	3833.5	3.2	1	0	8	3830.2	3825.4	4.8	2	0	8	\vee
4349.4	4352.4	3.0	2	1	4	4349.4	4343.9	5.5	4	2	4	+
4523.7	4525.4	1.6	3	0	0	4523.7	4516.8	6.9	6	0	0	\diamond
4822.5	4820.8	1.7	2	1	5	4822.5	4829.1	6.6	2	2	8	

Примечание. $Q_{3\kappa cn}$ – экспериментальные значения $10^4/d_{3\kappa cn}^2$, где $d_{3\kappa cn}$ – экспериментальные значения межплоскостных расстояний; Q_{pacy} – значения $10^4/d_{pacy}^2$, где d_{pacy} – значения межплоскостных расстояний, рассчитанные по полученным в результате индицирования периодам решетки и индексам отражений (*hkl*); $|\Delta Q| = 10^4 \Delta d^2$.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 55 № 7 2019



Рис. 3. Спектр КРС монокристалла ниобата лития конгруэнтного состава в геометрии рассеяния $Y(ZZ)\overline{Y}$ ("лишние" линии отмечены стрелками; линия, соответствующая фундаментальному колебанию 1*E*(*TO*), v = 150 см⁻¹, проявляется в спектре вследствие погрешностей поляризационных измерений и эффекта фоторефракции).

индицирования в гексагональной решетке с периодами *a* = 5.14941, *c* = 13.86186 Å (табл. 2) указанные выше дополнительные отражения не индицируются. Аналогичный результат имеет место при индицировании с периодами a' = a, c' = 2c. Следовательно, нет смещений атомов вдоль оси с, приводящих к удвоению периода с. В результате индицирования в гексагональной сингонии с вдвое увеличенным периодом а элементарной ячейки: a' = 2a, c' = c слабые дополнительные линии были проиндицированы. Типичный результат индицирования рентгенограммы приведен в табл. 2 для кристалла LiNbO₃:Er(0.062 мол. % Er₂O₃). В табл. 2 отражения первого и второго порядка от одной и той же системы плоскостей обозначены одинаковыми значками. Линия 226 (второй порядок отражения от плоскостей (113)) попадает в область перекрывающихся отражений 330 и 421. Следует отметить, что прямое (авто) индицирование, выполненное в гексагональной сингонии с использованием предположения о базисных линиях, но без предположения о величинах периодов решетки, привело к тому же самому результату: a' == 2a, c' = c. После уточнения периодов, полученных в результате автоиндицирования, критерий де Вольфа M_{20} был равен 22, что говорит о высокой степени надежности полученных результатов. Анализ значений индексов показывает, что все слабые линии являются отражениями первого порядка от плоскостей основной решетки.

Таким образом, наблюдаемые на рентгенограммах легированных и нелегированных кристаллов ниобата лития слабые отражения — это сверхструктурные линии, запрещенные пр. гр. симметрии R3c решетки с периодами a = 5.1494 Å, c = 13.862 Å. Образование сверхструктуры приводит к удвоению периода a элементарной ячейки, т.е. к гексагональной решетке, объем элементарной ячейки которой в 4 раза больше. Вполне возможно, что значительная часть наблюдаемых в спектре КРС многими авторами многочисленных малоинтенсивных "лишних" линий соответствует спектру фундаментальных колебаний этой сверхструктурной гексагональной решетки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами полнопрофильного рентгенофазового анализа и спектроскопии КРС исследованы легированные кристаллы ниобата лития: LiNbO₃:Er(0.062, 0.84, 2.19, 2.48, 2.66, 2.67 мол. % Er₂O₃), LiNbO₃:Zn(6.52 мол. % ZnO), LiNbO₃:Tb(3.0 мол. % Tb₂O₃), выращенные из шихты различного генезиса, а также кристаллов LiNbO₃ конгруэнтного состава и близкого к стехиометрическому составу. На всех полученных рентгенограммах помимо основных отражений фазы LiNbO₃ наблюдаются дополнительные линии, запрещенные пр. гр. симметрии *R3c* решетки с периодами *a* = 5.1494 Å, *c* = 13.862 Å. Образование сверхструктуры приводит к удвоению периода а элементарной ячейки, т.е. к гексагональной решетке, объем элементарной ячейки которой в 4 раза больше.

По результатам качественного фазового анализа на основе базы данных ICSD, указанные "лишние" линии не являются отражениями второй фазы. Показано, что параметры дополнительных искажений не зависят от вида и концентрации легирующего катиона. В спектрах КРС нестехиометрических кристаллов ниобата лития также наблюдаются малоинтенсивные "лишние" линии вне зависимости от состава кристалла.

Таким образом, полученные данные спектроскопии КРС и полнопрофильного рентгенофазового анализа свидетельствуют о том, что в нестехиометрических кристаллах ниобата лития формируется упорядоченная подрешетка дефектов, дающая свой вклад в спектр КРС и в рентгеновскую дифракцию в виде "лишних" (сверхструктурных) линий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Сидоров Н.В., Волк Т.Р., Маврин Б.Н., Калинников В.Т. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны. М.: Наука, 2003. 255 с.
- 2. Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Калинников В.Т. Спектры комбинационного рассеяния света и осо-

бенности строения кристаллов ниобата лития // Оптика и спектроскопия. 1997. Т. 82. № 1. С. 38–45.

- 3. Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Серебряков Ю.А., Лебедева Е.Л., Калинников В.Т. Особенности структуры, свойства и спектры комбинационного рассеяния света кристаллов ниобата лития различного химического состава // Неорган. материалы. 1997. Т. 33. № 4. С. 496–506.
- 4. Сидоров Н.В., Палатников М.Н. Спектры комбинационного рассеяния света сильно легированных магнием и цинком кристаллов ниобата лития // Оптика и спектроскопия. 2016. Т. 121. № 6. С. 907– 915. doi 10.7868/S0030403416120229
- 5. Горелик В.С., Свербиль П.П. Комбинационное рассеяние света на продольных и поперечных оптических колебаниях в монокристаллах ниобата лития // Неорган. материалы. 2015. Т. 51. № 11. С. 1190– 1197. doi 10.7868/S0002337X15100073
- Аникьев А.А., Умаров М.Ф. Квазиупругое рассеяние света в конгруэнтных кристаллах ниобата лития // Оптика и спектроскопия. 2018. Т. 125. № 1. С. 19– 24. doi 10.21883/OS.2018.07.46261.358
- Суровцев Н.В., Малиновский В.К., Пугачев А.М., Шебанин А.П. Природа низкочастотного комбинационного рассеяния света в конгруэнтных кристаллах ниобата лития // Физика твердого тела. 2003. Т. 45. № 3. С. 505–512.
- Lengyel K., Peter A., Kovacs L., Corradi G., Palfavi L., Hebling J., Unferdorben M., Dravecz G., Hajdara I., Szaller Zs., Polgar K. Growth, Defect Structure, and THz Application of Stoichiometric Lithium Niobate // Appl. Phys. Rev. 2015. V. 2. P. 040601–040628. doi org/10.1063/1.4929917
- Fontana M.D., Bourson P. Microstructure and Defects Probed by Raman Spectroscopy in Lithium Niobate Crystals and Devices // Appl. Phys. Rev. 2015. № 2. P. 040602-1–040602-14. doi org/10.1063/1.4934203

- 10. Марадудин А.А. Дефекты и колебательный спектр кристаллов. М.: Мир, 1968. 410 с.
- 11. Abrahams S.C., March P. Defect Structure Dependence of Composition in Lithium Niobate // Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci. 1986. V. 42. № 2. P. 61–68. doi org/10.1107/S0108768186098567
- 12. Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Макарова О.В., Бирюкова И.В. Фундаментальные аспекты технологии сильно легированных кристаллов ниобата лития. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2017. 241 с.
- Palatnikov M.N., Biryukova I.V., Sidorov N.V., Denisov A.V., Kalinnikov V.T., Smith P.G.R., Shur V.Ya. Growth and Concentration Dependencies of Rare-Earth Doped Lithium Niobate Single Crystals // J. Cryst. Growth. V. 291. 2006. P. 390–397. doi 10.1016/j.jcrysgro.2006.03.022
- 14. Палатников М.Н., Маслобоева С.М., Бирюкова И.В., Макарова О.В., Сидоров Н.В., Ефремов В.В. Влияние способа приготовления твердых прекурсоров Nb₂O₅:Мg на характеристики полученных на их основе кристаллов LiNbO₃:Mg // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59. № 3. С. 318–322. doi 10.7868/ S0044457X14030179
- Palatnikov M.N., Birukova I.V., Masloboeva S.M., Makarova O.V., Manukovskaya D.V., Sidorov N.V. The Search of Homogeneity of LiNbO₃ Crystals Grown of Charge with Different Genesis // J. Cryst. Growth. 2014. V. 386. P. 113–118. doi 10.1016/j.jcrysgro.2013.09.038
- Палатников М.Н., Бирюкова И.В., Маслобоева С.М., Макарова О.В., Кравченко О.Э., Яничев А.А., Сидоров Н.В. Сравнение структуры и оптической однородности кристаллов LiNbO₃:Mg, выращенных из шихты различного генезиса // Неорган. материалы. 2013. Т. 49. № 7. С. 765–770. doi 10.7868/ S0002337X13060080
- Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Бирюкова И.В., Щербина О.Б., Калинников В.Т. Гранулированная шихта для выращивания монокристаллов ниобата лития // Персп. материалы. 2011. № 2. С. 93–97.