

**Н. В. Сидоров, Н. А. Теплякова, Р. А. Титов, М. Н. Палатников**

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья  
им. И. В. Тананаева ФИЦ «КНЦ РАН»  
ул. Академгородок, 26а, Апатиты, Мурманской обл., 184209, Россия*

*sidorov@chemy.kolasc.net.ru*

## **СТРУКТУРНЫЙ БЕСПОРЯДОК И ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОНГРУЭНТНЫХ КРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ, ВЫРАЩЕННЫХ ИЗ РАСПЛАВОВ, ЛЕГИРОВАННЫХ БОРОМ**

По концентрационной зависимости ширины и интенсивности линий спектра комбинационного рассеяния света обнаружено изменение порядка чередования основных катионов и вакансий вдоль полярной оси кристалла и «возмущение» кислородных октаэдров кристаллов ниобата лития, выращенных из конгруэнтного расплава, легированного неметаллическим элементом – бором. При этом бор не входит в структуру кристалла. Показано, что «возмущение» кислородных октаэдров носит анизотропный характер и связано с их расширением вдоль полярной оси. Номинально чистые кристаллы ниобата лития, выращенные из конгруэнтного расплава, легированного бором, характеризуются структурной однородностью, более высокой, чем номинально чистые конгруэнтные кристаллы, а по количеству дефектов  $Nb_{Li}$  близки к кристаллу стехиометрического состава, отличаясь от него существенно меньшим эффектом фоторефракции.

*Ключевые слова:* ниобат лития, расплав, легирование, фоторефрактивный эффект, комбинационное и фотоиндуцированное рассеяние света, лазерная коноскопия.

### **Введение**

В настоящее время актуальны исследования, направленные на оптимизацию структуры и свойств кристалла ниобата лития ( $LiNbO_3$ ), на создание оптически высококачественных монокристаллов с предельно низким эффектом фоторефракции и величиной коэрцитивного поля [1–11]. Кристалл ниобата лития относится к важнейшим нелинейно-оптическим, пьезо-, пиро- и сегнетоэлектрическим материалам и находит широкое применение в различных устройствах электронной техники и нелинейной оптики [11; 12]. Кристалл ниобата лития является нестехиометрическим кислородно-октаэдрическим сегнетоэлектриком с широкой областью гомогенности на фазовой диаграмме (44,5–50,5 мол. %  $Li_2O$  при 1460 К)

и фактически должен рассматриваться как твердый раствор  $LiNbO_3:Nb$  [13; 14]. Октаэдрическая координация в структуре кристалла металлических катионов ионами кислорода допускает значительные геометрические «возмущения» кислородных октаэдров  $BO_6$  ( $B = Li^+, Nb^{5+}$ , легирующий металлический катион) без изменения их симметрии, что проявляется в высокой аккомодационной способности структуры по отношению к металлическим легирующим добавкам. Как фаза переменного состава сегнетоэлектрический кристалл ниобата лития, характеризуется широко развитой дефектной структурой. В формировании эффекта фоторефракции (optical damage) ведущая роль отводится дефектам с локализованными на них электронами, формирующими фотоэлектрические поля. Кри-

*Сидоров Н. В., Теплякова Н. А., Титов Р. А., Палатников М. Н.* Структурный беспорядок и оптические характеристики конгруэнтных кристаллов ниобата лития, выращенных из расплавов, легированных бором // Сибирский физический журнал. 2018. Т. 13, № 2. С. 70–79.

сталл характеризуется высокими значениями напряженности фотоэлектрических полей и высоким эффектом фоторефракции, который можно регулировать в широких пределах [1; 11; 12]. Одним из способов повышения оптической стойкости конгруэнтных кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  является легирование металлическими «нефоторефрактивными» катионами<sup>1</sup> с получением кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Me}$  (Me: Zn, Mg, In и др.) [11]. Влияние «нефоторефрактивных» металлических легирующих добавок на свойства ниобата лития основано на «регулировании» ими содержания и координации в кристалле точечных структурных дефектов катионной подрешетки и связанных с ними молекулярных комплексов [9; 11; 12; 15; 16]. При этом дефекты  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  (катионы  $\text{Nb}^{5+}$ , находящиеся в позициях катионов  $\text{Li}^+$  идеальной структуры стехиометрического состава ( $R = \text{Li}/\text{Nb} = 1$ )), наряду с примесями переходных металлов (например,  $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$ ) являются глубокими ловушками электронов и наиболее сильно влияют на эффект фоторефракции [11; 12]. Помимо дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  в структуре существует множество других дефектов в виде мелких ловушек электронов, также влияющих на эффект фоторефракции в кристаллах с низким эффектом фоторефракции [17]. Необходимо отметить, что легирование металлическими катионами в значительных концентрациях неизбежно приводит к значительному повышению оптической и структурной неоднородности монокристалла [9; 11; 12; 15; 16; 18].

Неметаллические катионы, обладающие иными, чем у металлических катионов, механизмами химической связи и, как следствие, другими механизмами влияния на физические характеристики системы кристалл-расплав, не способны входить в кислородные октаэдры структуры кристалла  $\text{LiNbO}_3$ . Так, неметаллический элемент бор характеризуется крайне низким коэффициентом вхождения в октаэдрические пустоты  $\text{O}_6$  структуры  $\text{LiNbO}_3$  ( $K_p \ll 1$ ). При содержании около 1–2 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в расплаве, в кристалле будет присутствовать лишь около  $4 \cdot 10^{-4}$  мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$ , что соответствует кон-

центрации многочисленных посторонних следовых примесей (Zr, Mo, Ca, Fe, Ti, Si и др.) [19–21].

По причине незначительного вхождения неметаллических элементов в структуру кристалла исследования их влияния на структуру и физические характеристики кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  практически не проводились. Однако есть основания полагать, что неметаллические элементы будут изменять физические характеристики расплава и тем самым изменять тонкие особенности структуры кристалла. Так, в работах [19; 22] установлено, что температура Кюри ( $T_c$ ) кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ , выращенных из шихты, содержащей бор, возрастает ~ на  $47^\circ\text{C}$ , а температура плавления – примерно на  $10^\circ\text{C}$  по сравнению с номинально чистым конгруэнтным кристаллом. Это может свидетельствовать об изменении (по сравнению с конгруэнтным кристаллом) вязкости расплава, а также структуры и размеров кластеров в расплаве, вследствие присутствия бора.

При изменении состава кристалла в пределах области гомогенности изменяется преимущественно вторичная структура кристалла  $\text{LiNbO}_3$ . Исследование изменений вторичной структуры кристалла  $\text{LiNbO}_3$ , возникающих при изменении состава, представляет несомненный интерес, поскольку именно ее состояние в значительной степени определяет особенности фоторефрактивных, нелинейно-оптических и других характеристик кристалла [15]. Информативен подход к исследованию изменений вторичной структуры кристалла, его оптической и структурной однородности с использованием комплекса методов: спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), лазерной коноскопии и фотоиндуцированного рассеяния света [6; 8–11; 15; 18].

В данной работе по спектрам КРС, чувствительным к изменению взаимодействий между структурными единицами кристалла, исследованы структурные перестройки в серии монокристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  (0,55–1,24 мол. % в шихте), возникающие при изменении концентрации легирующей добавки. Оптическая и структурная однородность кристаллов исследована методами фотоиндуцированного рассеяния света (ФИРС) и лазерной коноскопии. Результаты для кристаллов, легированных  $\text{B}^{3+}$ , сравнивались с результатами, полученными для номинально чистых стехиометрических ( $\text{Li}/\text{Nb} = 1$ )

<sup>1</sup> «Нефоторефрактивные» катионы в отличие от многозарядных «фоторефрактивных» катионов не изменяют свое зарядовое состояние в кристалле (не являются донорами электронов) под действием оптического излучения.

и конгруэнтных кристаллов ( $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$  и  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$  соответственно).

### Методика эксперимента

Номинально чистые конгруэнтные кристаллы  $\text{LiNbO}_3$  и  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  (0,55–1,24 мол. % в шихте) выращивались из расплава конгруэнтного состава [5]. Легирование при получении монокристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  осуществлялось как путем добавления легирующей примеси в реэкстракт при получении особо чистого пентаоксида ниобия ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) [5], так и методом твердофазной лигатуры [19; 22]. Борсодержащий реагент (борную кислоту) вводили непосредственно в ниобиевый реэкстракт, полученный в процессе экстракционного передела технической гидроокиси ниобия до высокочистой. При этом для успешного выращивания кристаллов высокого оптического качества с низким эффектом фоторефракции концентрация бора не должна превышать  $\sim 0,1$  мас. % в расплаве [19]. При большем содержании бора значительно увеличивается вязкость расплава, и в выращенных кристаллах наблюдаются макродефекты, существенно ухудшающие оптическое качество кристалла [19; 22]. С использованием легированного прекурсора  $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{B}$  была синтезирована шихта ниобата лития, из которой была выращена затем серия монокристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  (0,55–1,24 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте). Содержание микропримесей в кристалле составляло: Pb, Ni, Cr, Co, V, Ti, Fe, Al менее  $2 \cdot 10^{-4}$ , Ca, Si, F менее  $1 \cdot 10^{-3}$  мас. %. Выращивание кристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$  осуществлялось из расплава с 58,6 мол. %  $\text{Li}_2\text{O}$ . При выращивании  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$  использовалась оригинальная гранулированная шихта, синтезированная в ИХТРЭМС КНЦ РАН, позволяющая получать абсолютно бесцветные (water white) номинально чистые монокристаллы [23]. Все кристаллы выращивались в воздушной атмосфере методом Чохральского на установке «Кристалл-2», снабженной системой автоматического контроля диаметра кристалла.

Все выращенные монокристаллы были монодоменизированы посредством высокотемпературного электродиффузионного отжига путем приложения постоянного тока при охлаждении кристаллов со скоростью 20 град./час в температурном интервале  $\sim 1240\text{--}880$  °С. Контроль степени монодоменичности осуществлялся методом анализа

частотной зависимости электрического импеданса и путем определения величины статического пьезомодуля ( $d_{33\text{ст}}$ ) кристаллической були. Образцы для исследований вырезались из монодоменизированных кристаллов в форме параллелепипедов ( $7 \times 6 \times 5$  мм<sup>3</sup>), ребра которых совпадали по направлению с кристаллофизическими осями X, Y, Z (Z – полярная ось кристалла). Грани параллелепипедов тщательно полировались.

Спектры КРС возбуждались линией 514,5 нм аргонового лазера Spectra Physics (модель 2018-RM) и регистрировались спектрографом T64000 производства фирмы «Horiba Jobin Yvon» с использованием конфокального микроскопа. Чтобы уменьшить влияние эффекта фоторефракции на спектр КРС, спектры возбуждались излучением малой мощности. Мощность возбуждающего лазерного излучения под микроскопом не превышала 3 мВт. Все спектры регистрировались с разрешением  $1,0$  см<sup>-1</sup>. Обработка спектров производилась с использованием пакета программ Horiba LabSpec 5.0 и Origin 8.1. Точность определения частоты, ширины и интенсивности линий  $\pm 1,0$ ,  $\pm 3,0$  см<sup>-1</sup> и 5 % соответственно. Методика исследований ФИРС и лазерной коноскопии подробно описаны в работах [9; 18; 24]. В экспериментах по ФИРС и лазерной коноскопии применялся лазер Nd:YAG (MLL-100) с длиной волны 532 нм и мощностью от 1 до 160 мВт.

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены спектры КРС кристаллов  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ ,  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ ,  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  (0,55÷1,24 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте), соответствующие фундаментальным колебаниям кристаллической решетки, в геометрии рассеяния  $Y(ZX)\bar{Y}$  и  $Y(ZZ)\bar{Y}$ . В таблице приведены основные параметры линий, проявляющихся в спектрах КРС монокристаллов  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ ,  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$  и  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  (0,55÷1,24 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте), зарегистрированных в геометрии рассеяния  $Y(ZX)\bar{Y}$  (активны фононы E(TO) типа симметрии). На рис. 2 показаны изменения ширины, интенсивности линий с частотой 576 и 630 см<sup>-1</sup> в спектре КРС и угла  $\theta$  раскрытия спекл-структуры ФИРС. При этом значения частоты линий в пределах ошибок эксперимента оставались постоянными, что свидетельст-

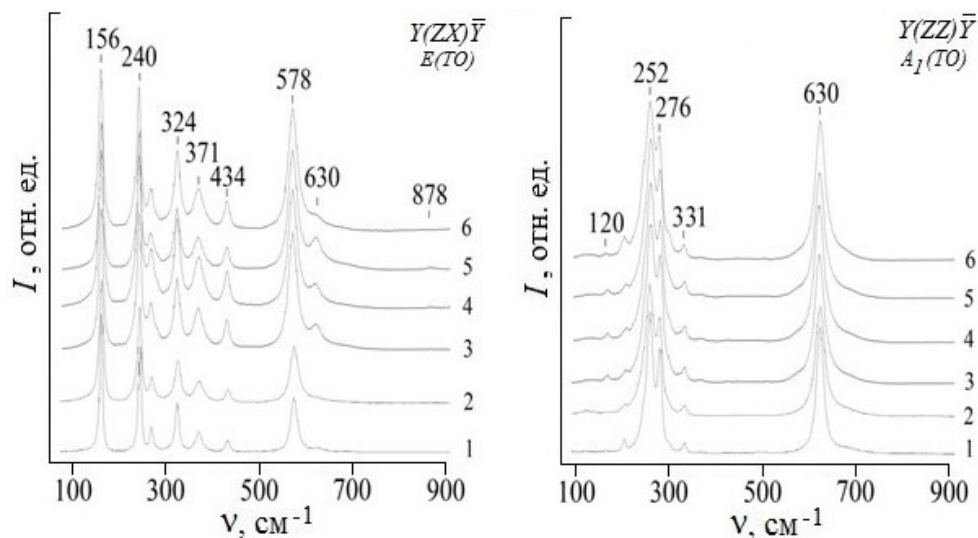


Рис. 1. Спектры КРС кристаллов: LiNbO<sub>3</sub>стех (1), LiNbO<sub>3</sub>конг (2) и LiNbO<sub>3</sub>:B (0,55 (3), 0,69 (4), 0,83 (5), 1,24 (6) мол. % В<sub>2</sub>О<sub>3</sub>) в геометрии рассеяния Y(ZX)Ȳ и Y(ZZ)Ȳ

вует о малости влияния эффектов изменения вторичной структуры, возникающих при изменении отношения Li/Nb и концентрации легирующего катиона В<sup>3+</sup>, на квазиупругие постоянные решетки кристалла LiNbO<sub>3</sub>. Из рис. 1, 2 и таблицы видно, что изменения в поведении ширины и интенсивности спектральных линий при изменении состава кристаллов LiNbO<sub>3</sub>:B наблюдаются во всем спектре: в области колебаний катионов, находящихся в кислородных октаэдрах VO<sub>6</sub> (В – Nb, Li, легирующий катион) (200÷300 см<sup>-1</sup>), в области колебаний атомов кислорода кислородных октаэдров (500÷900 см<sup>-1</sup>).

Полученные данные свидетельствуют о том, что при изменении состава кристалла происходит изменение порядка чередования основных, легирующих катионов и вакансий вдоль полярной оси кристалла, «возмущение» октаэдров VO<sub>6</sub>.

Спектры КРС кристаллов LiNbO<sub>3</sub>:B (0,55–1,24 мол. % В<sub>2</sub>О<sub>3</sub> в шихте) исследовались ранее в работах [20; 21; 25; 26]. Основное внимание было уделено влиянию структурного беспорядка катионной подрешетки на фононы A<sub>1</sub>(TO) типа симметрии в геометрии рассеяния Y(ZZ)Ȳ и проявлению эффекта фоторефракции в спектре КРС. При этом «возмущение» кислородных октаэдров O<sub>6</sub> структурным беспорядком катионной подрешетки не рассматривалось. В спектре кристалла LiNbO<sub>3</sub>стех, отличающегося наиболее

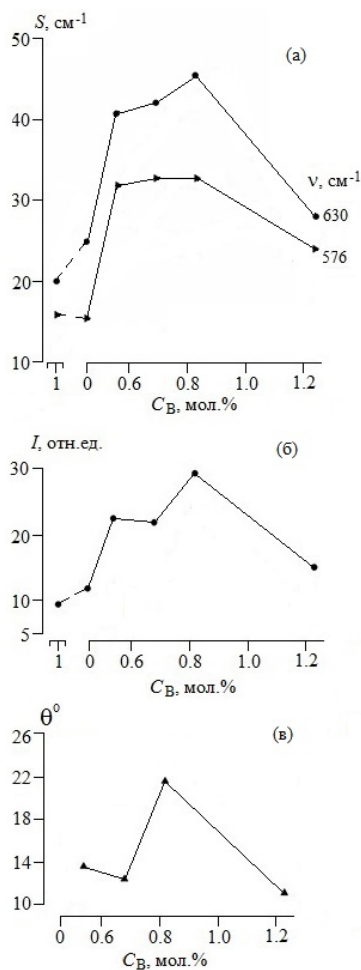


Рис. 2. Концентрационные зависимости ширины (S) (а), интенсивности (I) линий с частотой 576 и 630 см<sup>-1</sup> в спектре КРС (б) и угла θ раскрытия спекл-структуры ФИРС (в)

Основные параметры линий, проявляющихся в спектрах КРС  
монокристаллов  $\text{LiNbO}_3$ <sub>стех</sub>,  $\text{LiNbO}_3$ <sub>конг</sub> и  $\text{LiNbO}_3\cdot\text{B}^{3+}$  (0,55–1,24 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте),  
в геометрии рассеяния  $\text{Y}(\text{ZX})\bar{\text{Y}}$  (E(ТО))

$\text{LiNbO}_3$ <sub>стех</sub>		$\text{LiNbO}_3$ <sub>конг</sub>		$\text{LiNbO}_3\cdot\text{B}$							
				(0,55 мол. %)		(0,69 мол. %)		(0,83 мол. %)		(1,24 мол. %)	
$\nu$	$S$	$\nu$	$S$	$\nu$	$S$	$\nu$	$S$	$\nu$	$S$	$\nu$	$S$
152	7	152	12	152	7	152	9	152	9	152	10
179											
240	9	240	11	41	9	241	11	240	10	240	11
268	10	268	14	270	13	271	12	270	13	270	13
324	10	324	13	325	12	324	14	324	14	323	16
371	17	371	23	371	24	370	24	370	26	371	26
434	10	434	14	432	9	432	10	432	11	432	14
578	16	576	15	575	32	576	33	576	33	575	24
611											
630	20	626	25	626	41	628	42	626	46	626	28
876	20	876	30	875	25	877	25	875	26	875	31

*Примечание.* Линии с частотой 630 и 876  $\text{см}^{-1}$  отвечают соответственно фононам  $A_1(\text{TO})$  и  $A_1(\text{LO})$  типа симметрии, неактивным в геометрии рассеяния  $\text{Y}(\text{ZX})\bar{\text{Y}}$ , но проявляющимся в этой геометрии вследствие эффекта фоторефракции. Значения ширины малоинтенсивных линий с частотой 180 и 610  $\text{см}^{-1}$  в таблице не приведены ввиду больших ошибок их определения.

упорядоченной катионной подрешеткой, в геометрии рассеяния  $\text{Y}(\text{ZX})\bar{\text{Y}}$  нами экспериментально обнаружены все 9 линий, соответствующие фононам E(ТО) типа симметрии, разрешенные правилами отбора (см. таблицу). Малоинтенсивные линии с частотой 179 и 611  $\text{см}^{-1}$  в спектре нестехиометрических кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ <sub>конг</sub> и  $\text{LiNbO}_3\cdot\text{B}$  (0,55–1,24 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте) «замазаны» эффектами разупорядочения структуры и не проявляются.

Из таблицы также видно, что значения ширины линий в спектре кристаллов  $\text{LiNbO}_3\cdot\text{B}$ , соответствующие колебаниям внутриоктаэдрических катионов (150–300  $\text{см}^{-1}$ ), меньше, чем соответствующие значения ширины линий спектра кристалла  $\text{LiNbO}_3$ <sub>конг</sub>, а значения ширины линий с частотой 152 и 240  $\text{см}^{-1}$ , в пределах ошибок эксперимента, совпадают со значениями ширины линий в спектре кристалла  $\text{LiNbO}_3$ <sub>стех</sub>. В то же время ширина линии с частотой 578  $\text{см}^{-1}$ , соответствующей дважды вырожденным E(ТО) колебаниям атомов кислорода октаэдров  $O_6$  в спектре кристаллов  $\text{LiNbO}_3\cdot\text{B}$  (0,55–1,24 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте) существенно больше, чем в спектре кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ <sub>стех</sub> и  $\text{LiNbO}_3$ <sub>конг</sub>. Полученные данные свиде-

тельствуют о том, что даже при очень незначительном изменении концентрации бора в шихте (0,55–1,24 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$ ) и, соответственно, в расплаве происходит заметное увеличение в кристалле  $\text{LiNbO}_3\cdot\text{B}$  упорядочения структурных единиц катионной подрешетки вдоль полярной оси при одновременном «возмущении» октаэдров  $O_6$  структуры. При этом не наблюдается появление в спектре новых линий в области колебаний кислородных октаэдров, свидетельствующих об изменении их геометрии.

Согласно правилам отбора [11; 27], в геометрии рассеяния  $\text{Y}(\text{ZX})\bar{\text{Y}}$  должны проявляться фундаментальные колебания только E(ТО) типа симметрии, а в геометрии рассеяния  $\text{Y}(\text{ZZ})\bar{\text{Y}}$  – фундаментальные колебания только  $A_1(\text{TO})$  типа симметрии. Однако вследствие наличия эффекта фоторефракции в геометрии  $\text{Y}(\text{ZX})\bar{\text{Y}}$  в спектре кристалла  $\text{LiNbO}_3$  с интенсивностью, пропорциональной величине эффекта фоторефракции, дополнительно проявляются колебания  $A_1(\text{TO})$  типа симметрии, запрещенные правилами отбора для геометрии рассеяния  $\text{Y}(\text{ZX})\bar{\text{Y}}$  [11]. При этом, как показано в работах [11; 28], наиболее удобной анали-

тической линией для оценки величины эффекта фоторефракции является линия с частотой  $630 \text{ см}^{-1}$ , соответствующая  $A_1(\text{TO})$  колебаниям атомов кислорода октаэдров  $\text{O}_6$ . Удобно использовать относительную интенсивность ( $I_{\text{отн}}$ ), определяемую по формуле  $I_{\text{отн}} = I_{630}/I_{580} \cdot 100 \%$ , поскольку интенсивность линии с частотой  $580 \text{ см}^{-1}$  ( $E(\text{TO})$ ), по крайней мере для кристаллов с низким эффектом фоторефракции, не изменяется при изменении эффекта фоторефракции [9; 10; 18; 28].

Вклад в увеличение ширины линий в спектре КРС при изменении состава кристалла  $\text{LiNbO}_3$  при постоянной температуре вносят, прежде всего, эффекты разупорядочения структуры [11; 27]. Вклад в изменение интенсивности линий вносят эффекты разупорядочения структуры и эффект фоторефракции [11; 27]. Из рис. 2 видно, что наименьшее значение относительная интенсивность линии с частотой  $630 \text{ см}^{-1}$  имеет в спектре кристаллов  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$  и  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ , а наибольшее – в спектре кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  ( $0,55 \div 0,83$  мол. %). Причем в спектре кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  интенсивность линии с частотой  $630 \text{ см}^{-1}$  сначала возрастает с увеличением концентрации  $\text{B}^{3+}$ , а затем уменьшается (см. рис. 2). Кроме того, концентрационное поведение интенсивности линии с частотой  $630 \text{ см}^{-1}$  в геометрии рассеяния  $Y(\text{ZX})\bar{Y}$  в спектре кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  ( $0,55 \div 1,24$  мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте) и ширины линий с частотой  $630 \text{ см}^{-1}$  ( $A_1(\text{TO})$ ),  $576 \text{ см}^{-1}$  ( $E(\text{TO})$ ) хорошо коррелирует с концентрационным поведением угла  $\theta$  раскрытия спекл структуры ФИРС (см. рис. 2). Это однозначно указывает на то, что «возмущение» кислородных октаэдров вследствие изменения упорядочения структурных единиц катионной подрешетки и эффект фоторефракции в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  ( $0,55 \div 1,24$  мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте) зависят от концентрации бора в шихте. Полученные данные свидетельствуют о том, что элемент бор определенным образом структурирует расплав и из конгруэнтной шихты, легированной бором, фактически вырастает номинально чистый конгруэнтный монокристалл ниобата лития, имеющий заметные отличия в тонких особенностях структуры и физических характеристиках от номинально чистого конгруэнтного кристалла, выращенного

из номинально чистого конгруэнтного расплава.

Высокую оптическую однородность монокристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  ( $0,55 \div 1,24$  мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте) подтверждают коноскопические картины (рис. 3).

Только для кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  ( $0,83$  мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте) при сравнительно высокой мощности лазерного излучения ( $90 \text{ мВт}$ ) на коноскопической картине наблюдаются незначительные признаки аномальной оптической двуосности, связанные, возможно, с увеличением эффекта фоторефракции (см. рис. 3). При этом наиболее высокой стойкостью к оптическому повреждению, согласно

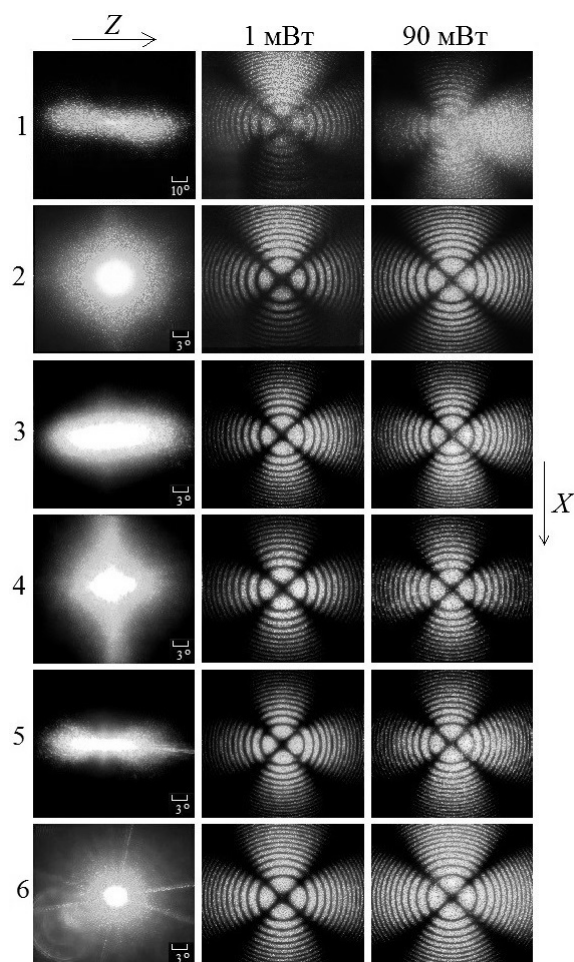


Рис. 3. Спекл-структура индикатрисы ФИРС ( $P = 160 \text{ мВт}$ ) и коноскопические картины ( $P = 1$  и  $90 \text{ мВт}$ ) кристаллов  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$  (1),  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$  (2),  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  ( $0,55$  (3),  $0,69$  (4),  $0,83$  (5),  $1,24$  (6) мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте). Время полного раскрытия спекл-структуры индикатрисы ФИРС для перечисленных кристаллов  $60 \text{ с}$

данным ФИРС, обладает кристалл  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  (1,24 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте). Индикатриса спекл-структуры ФИРС для кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  (1,24 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте), в отличие от индикатрисы спекл-структур остальных кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ , не раскрывается даже при мощности возбуждающего лазерного излучения в 160 мВт (см. рис. 3). Сравнительный коноскопический анализ исследованных кристаллов при использовании лазерного излучения мощностью 1 и 90 мВт, а также исследование ФИРС позволяют сделать вывод о том, что оптическая однородность кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  сравнима с таковой для кристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$  и значительно выше оптической однородности кристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$  (см. рис. 3). Необходимо отметить также, что эффект фоторефракции в  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$  существенно больше, чем в конгруэнтном и в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  (0,55–1,24 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте). Для кристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$  характерен более значительный угол  $\theta$  раскрытия спекл-структуры индикатрисы ФИРС ( $56^\circ$ ). Для кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  (0,55–1,24 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте) угол  $\theta$  не превышает  $22^\circ$  (см. рис. 2, в; 3).

Согласно данным масс-спектрометрии, концентрация бора в кристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  находится на уровне следовых количеств ( $\sim 10^{-4}$  мас. %). По этой причине бор, находящийся в кристалле в столь малых количествах, не может заметно влиять на тонкие особенности структуры, состояние дефектности кристаллической решетки и физические характеристики кристалла. Следовательно, столь заметные различия в свойствах кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ ,  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$  и  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$  могут быть обусловлены влиянием легирующей добавки бора на структуру расплава.

При выращивании кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  (0,55–1,24 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте), исследованных в данной работе, нами качественно было отмечено увеличение вязкости расплава, возрастание температуры плавления  $\sim$  на  $10^\circ\text{C}$ , а температуры Кюри  $\sim$  на  $50^\circ\text{C}$  по сравнению с номинально чистым конгруэнтным кристаллом [19].

Можно предположить, что борсодержащие полианионы, образуя устойчивые в расплаве ковалентные связи с ниобийсодержащими полианионами, связывая тем самым избыток ниобия, увеличивают соотношение  $\text{Li}/\text{Nb}$  в расплаве, в результате выращенный кристалл приближается к стехиометриче-

скому кристаллу по степени упорядочения катионной подрешетки, так же, как это происходит при использовании флюса  $\text{K}_2\text{O}$ . Такой кристалл характеризуется пониженным содержанием дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  и литиевых вакансий ( $V_{\text{Li}}$ ). Это предположение подтверждается увеличением температуры Кюри ( $T_{\text{К}}$ ) кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  ( $[\text{B}] \sim 0,1$  мас. % в расплаве) на  $\sim 47^\circ\text{C}$  по сравнению с конгруэнтным кристаллом [19]. Для сравнимого по величине изменения  $T_{\text{К}}$  кристалла  $\text{LiNbO}_3$ , легированного металлическими примесями ( $\text{Mg}$ ,  $\text{Zn}$  и т. п.), требуются существенно большие концентрации легирующей добавки ( $\sim 2\text{--}3$  мас. %).

Кроме того, в [29] было показано, что расплавы неорганических полимеров, образующие цепочечные и кольцевые структуры с включением ионов растворяемого вещества ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $\text{Li}_6\text{B}_4\text{O}_9$  и др.) и склонные образовывать стёкла, проявляют себя в качестве хороших растворителей, способных извлекать различные элементы из расплава. Например, в работе [30] сообщается об образовании высокотемпературного малорастворимого бората  $\text{Al}_5\text{BO}_9$ , т. е. из расплава удаляется изрядное количество  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Можно предположить, что катионы металлов, присутствующие в расплаве ниобата лития, легированного бором и способные переходить в структуру выращенного кристалла в виде неконтролируемых примесей [31], также будут удаляться соединениями бора из расплава, в результате чего выращенный кристалл ниобата лития будет более совершенным.

## Заключение

В спектрах КРС при изменении состава кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  обнаружены изменения в области колебаний катионов ( $200\div 300\text{ см}^{-1}$ ), находящихся в кислородных октаэдрах  $\text{BO}_6$  ( $\text{B} - \text{Nb}$ ,  $\text{Li}$ ,  $\text{B}$ ) и в области колебаний кислородных октаэдров ( $500\div 900\text{ см}^{-1}$ ), что свидетельствует об изменении порядка чередования основных, легирующих катионов и вакансий вдоль полярной оси кристалла и о «возмущении» кислородных октаэдров. По концентрационной зависимости ширины линий, соответствующих фундаментальным колебаниям в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  (1,39–2,0 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$ ) обнаружено наличие области повышенного упорядо-

чения структурных единиц катионной подрешетки. Для этой области характерно пониженное количество дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ , вследствие чего кристалл характеризуется более низким эффектом фоторефракции, чем обычный конгруэнтный кристалл, выращенный без добавок в расплав бора.

Полученные результаты позволяют расширить понятие «легирование». Под легированием, как правило, подразумевают введение непосредственно в структуру кристалла в заметном количестве легирующих добавок с целью изменения физических свойств материала. Неметаллический элемент бор не входит в структуру кристалла  $\text{LiNbO}_3$ . Несмотря на высокое содержание элемента бора в шихте (до 2,0 мол. %), его концентрация в кристалле находится на уровне следовых количеств, т. е. на порядки ниже концентрации легирующих металлических добавок. Отсутствие бора в структуре кристаллов можно объяснить малым размером радиуса катиона  $\text{B}^{3+} \sim 0,2 \text{ \AA}$  (ионные радиусы  $\text{Li}^+$  и  $\text{Nb}^{5+} = 0,68 \text{ \AA}$ ), невозможностью октаэдрической координации иона  $\text{B}^{3+}$  по кислороду в структуре кристалла ниобата лития (как у иона  $\text{Nb}^{5+}$ ), а также невозможностью образовать ионное взаимодействие с кислородом (как ион  $\text{Li}^+$  или ионы легирующих металлов  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и т. д.). Оксидные соединения бора как сильные комплексообразователи и растворители оказывают заметное влияние на структуру и физические характеристики расплава, а следовательно, на структуру выращенного кристалла. Для кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  наблюдается увеличение температуры плавления по сравнению с номинально чистым кристаллом ниобата лития конгруэнтного состава. Определенным образом структурируя расплав, примесь бора уменьшает количество дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  и, вероятно, снижает содержание неконтролируемых примесей, тем самым понижает эффект фоторефракции в монокристалле, повышает его структурную и оптическую однородность.

Таким образом, нами впервые осуществлен подход к получению монокристаллов  $\text{LiNbO}_3$  с заданными свойствами, когда определенным образом химически активным элементом структурируется расплав, но при этом легирующая добавка не входит в структуру кристалла. Этот подход позволяет путем направленного структурирования расплава получать номинально чистые кри-

сталлы  $\text{LiNbO}_3$ , обладающие такими же свойствами, как и легированные кристаллы, но по упорядочению структурных единиц катионной подрешетки и дефектам  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  приближающиеся к кристаллу стехиометрического состава. В то же время монокристаллы  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  обладают существенно меньшим эффектом фоторефракции, чем стехиометрические кристаллы.

### Список литературы

1. Aillerie M., Bourson P., Mostefa M., Abdi F., Fontana M. D. Photorefractive damage in congruent  $\text{LiNbO}_3$  // J. Phys.: Conf. Ser. 2013. Vol. 416. P. 012001–012032.
2. Zhao L., Wang X., Wang B., Wen W., Zhang T.-Y. ZnO-doped  $\text{LiNbO}_3$  single crystals studied by X-ray and density measurements // Appl. Phys. B. 2004. Vol. 78, № 6. P. 769–774.
3. Zhang Y., Xu Y. H., Li M. H., Zhao Y. Q. Growth and properties of Zn doped lithium niobate crystal // J. Cryst. Growth. 2001. Vol. 233. P. 537–540.
4. Черная Т. С., Волк Т. Р., Верин И. А., Симонов В. И. Пороговые концентрации в допированных цинком кристаллах ниобата лития и их структурная обусловленность // Кристаллография. 2008. Т. 53, № 4. С. 612–617.
5. Palatnikov M. N., Biryukova I. V., Masloboeva S. M., Makarova O. V., Manukovskaya D. V., Sidorov N. V. The Search of Homogeneity of  $\text{LiNbO}_3$  Crystals Grown of Charge with Different Genesis // J. Cryst. Growth. 2014. Vol. 386. P. 113–118.
6. Palatnikov M. N., Biryukova I. V., Makarova O. V., Sidorov N. V., Efremov V. V., Efremov I. N., Teplyakova N. A., Manukovskaya D. V. Research of Concentration Conditions for Growth of Strongly Doped  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  Single Crystals // Advanced Materials – Manufacturing, Physics, Mechanics and Applications, Ivan A. Parinov, Shun-Hsyung, Vtaly Yu. Topolov (Eds.). Springer, Heidelberg, New York, Dordrecht, London. 2016. Vol. 175. P. 87–99.
7. Палатников М. Н., Бирюкова И. В., Макарова О. В., Ефремов В. В., Кравченко О. Э., Скиба В. И., Сидоров Н. В., Ефремов И. Н. Выращивание сильно легированных кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  // Неорг. матер. 2015. Т. 51, № 4. С. 428–432.
8. Сидоров Н. В., Палатников М. Н., Теплякова Н. А., Габаин А. А., Ефремов И. Н. Структурная однородность и фоторефрак-



тивные свойства кристаллов ниобата лития, легированных цинком // Персп. матер. 2015. № 7. С. 5–14.

9. Сидоров Н. В., Пикуль О. Ю., Крук А. А., Теплякова Н. А., Яничев А. А., Палатников М. Н. Комплексные исследования структурной и оптической однородности кристаллов ниобата лития с низким эффектом фоторефракции методами коноскопии, фотоиндуцированного светорассеяния и комбинационного рассеяния // Опт. и спектр. 2015. Т. 118, № 2. С. 273–282.

10. Sidorov N. V., Kruk A. A., Pikoul O. Y., Palatnikov M. N., Teplyakova N. A., Yanichev A. A., Makarova O. V. Integrated Research of Structural and Optical Homogeneities of the Lithium Niobate Crystal with Low Photorefractive Effect // Optik – International J. for Light and Electron Optics. 2015. Vol. 126. Issues 11–12. P. 1081–1089.

11. Сидоров Н. В., Волк Т. Р., Маврин Б. Н., Калинин В. Т. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поларитоны. М.: Наука, 2003. 255 с.

12. Кузьминов Ю. С. Электрооптический и нелинейно-оптический кристалл ниобата лития. М.: Наука, 1987. 262 с.

13. Abrahams S. C. Properties of Lithium Niobate. New York, 1989. 234 p.

14. Abrahams S. C., Reddy J. M., Bernstein J. L. Ferroelectric Lithium Niobate. Single Crystal X-Ray Diffraction study at 24°C // J. Phys. Chem. Sol. 1966. Vol. 27, № 6/7. P. 997–1012.

15. Сидоров Н. В., Палатников М. Н., Калинин В. Т. Влияние вторичной структуры на оптические свойства сегнетоэлектрических кристаллов ниобата лития с низким эффектом фоторефракции // Тр. КНЦ РАН. Химия и материаловедение. Апатиты, 2015. № 31. С. 464–468.

16. Abdi F., Aillerie M., Fontana M., Bourson P., Volk T., Maximov B., Sulyanov S., Rubinina N., Wöhlecke M. Influence of Zn doping on electrooptical properties and structure parameters of lithiumniobate crystals // Appl. Phys. B. 1999. № 68. P. 795–799.

17. Блистанов А. А., Любченко В. М., Горюнова А. Н. Рекомбинационные процессы в кристаллах  $\text{LiNbO}_3$  // Кристаллография. 1998. Т. 43, №1. С. 86–91.

18. Сидоров Н. В., Яничев А. А., Палатников М. Н., Габаин А. А., Пикуль О. Ю. Оптическая однородность, дефекты и фоторефрактивные свойства стехиометрического,

конгруэнтного и легированных цинком кристаллов ниобата лития // Опт. и спектр. 2014. Т. 117, № 1. С. 76–85.

19. Макарова О. В., Палатников М. Н., Бирюкова И. В., Теплякова Н. А., Сидоров Н. В. Особенности структуры и свойства монокристаллов  $\text{LiNbO}_3$ , легированного бором // Неорг. матер. 2018. Т. 54, № 1. С. 53–58.

20. Сидоров Н. В., Палатников М. Н., Яничев А. А., Титов Р. А., Теплякова Н. А. Структурный беспорядок и оптические свойства конгруэнтных кристаллов ниобата лития, легированных цинком и бором // Опт. и спектр. 2016. Т. 121, № 1. С. 40–49.

21. Сидоров Н. В., Палатников М. Н., Яничев А. А., Титов Р. А., Теплякова Н. А. Структурный беспорядок кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  и его проявление в спектре комбинационного рассеяния света // ЖПС. 2016. Т. 83, № 5. С. 707–714.

22. Палатников М. Н., Бирюкова И. В., Макарова О. В., Ефремов В. В., Кравченко О. Э., Калинин В. Т. Получение и свойства кристаллов ниобата лития, выращенных из расплавов конгруэнтного состава, легированных бором // Тр. КНЦ РАН. Химия и материаловедение. Апатиты, 2015. № 31. С. 434–438.

23. Палатников М. Н., Сидоров Н. В., Бирюкова И. В., Щербина О. Б., Калинин В. Т. Гранулированная шихта для выращивания монокристаллов ниобата лития // Персп. матер. 2011. № 2. С. 93–97.

24. Пикуль О. Ю., Сидоров Н. В. Лазерная коноскопия кристаллов. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2014. 160 с.

25. Sidorov N. V., Serebryakov Yu. A. The structural ordering and photorefraction in lithium niobate admixed crystals // Ferroelectrics. 1994. V. 160. P. 191–205.

26. Sidorov N. V., Palatnikov M. N., Teplyakova N. A., Yanichev A. A., Titov R. A. Structure disorder and photorefractive properties of  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  crystals // Proc. SPIE Asia-

Pacific Conference on Fundamental Problems of Opto- and Microelectronics. 2016. Vol. 10176. doi:10.1117/12.2268155.

27. Сидоров Н. В., Маврин Б. Н., Чуфырев П. Г., Палатников М. Н. Фононные спектры монокристаллов ниобата лития / Под ред. В. Т. Калининкова. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2012. 215 с.

28. Крук А. А., Сидоров Н. В., Яничев А. А., Палатников М. Н. Влияние длины волны

возбуждения на спектры кристаллов ниобата лития, легированных медью // ЖПС. 2014. Т. 81, № 1. С. 5–10.

29. Витинг Л. М. Высокотемпературные растворы-расплавы. М.: Изд-во МГУ, 1991. 221 с.

30. Леонюк Н. И. Выращивание новых оптических кристаллов из борсодержащих растворов-расплавов // Кристаллогр. 2008. Т. 53, № 3. С. 546–554.

31. Палатников М. Н. Материалы электронной техники на основе сегнетоэлектрических монокристаллов и керамических твердых растворов ниобатов-танталатов щелочных металлов с микро- и наноструктурами: Дис. д-ра техн. наук. Апатиты, 2010. 488 с.

Материал поступил в редколлегию 20.03.2018

**N. V. Sidorov, N. A. Teplyakova, R. A. Titov, M. N. Palatnikov**

*Tananaev Institute of Chemistry and Technology  
of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences»  
26 a, Akademgorodok, Apatity, Murmansk Region, 184209, Russian Federation*

*sidorov@chemy.kolasc.net.ru*

### **STRUCTURE DISORDER AND OPTICAL CHARACTERISTICS OF CONGRUENT LITHIUM NIOBATE CRYSTALS GROWN FROM BORON DOPED MELTS**

We have detected changes in the order of main cations and vacancies along the crystal polar axis and distortions of oxygen octahedra in lithium niobate crystals grown from congruent melt doped by non-metal boron. This was found due to concentration dependence of widths and intensities of Raman bands of the researched crystals. Boron was found to be absent from the crystal structure. The distortions of oxygen octahedra were demonstrated to be anisotropic. The distortion is connected with octahedra expansion along the polar axis. Nominally pure lithium niobate crystals grown from boron doped congruent melt are structurally uniform. The structure uniformity of such crystals is higher than the one of nominally pure congruent crystals. NbLi defects amount in such crystals is close to the amount in stoichiometric crystal. At the same time lithium niobate crystals grown from boron doped congruent melt possesses weaker photorefractive effect than the stoichiometric crystal.

*Keywords:* lithium niobate, melt, doping, photorefractive effect, Raman scattering, photoinduced light scattering, laser conoscopy.

*For citation:*

Sidorov N. V., Teplyakova N. A., Titov R. A., Palatnikov M. N. Structure Disorder and Optical Characteristics of Congruent Lithium Niobate Crystals Grown from Boron Doped Melts. *Siberian Journal of Physics*, 2018, vol. 13, no. 2, p. 70–79. (In Russ.)

DOI 10.25205/2541-9447-2018-13-2-70-79