

**НИКОЛАЙ ВАСИЛЬЕВИЧ СИДОРОВ**

доктор физико-математических наук, заведующий сектором лаборатории электронной техники, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева Кольского научного центра РАН (Апатиты, Российская Федерация)

*sidorov@chemy.kolasc.net.ru*

**ЕВГЕНИЯ ПЕТРОВНА ФЕКЛИСТОВА**

аспирант кафедры физики твердого тела физико-технического факультета, Петрозаводский государственный университет (Петрозаводск, Российская Федерация)

*fedorova-evgenia1@yandex.ru*

**ЛЮДМИЛА АЛЕКСАНДРОВНА АЛЕШИНА**

кандидат физико-математических наук, профессор кафедры физики твердого тела физико-технического факультета, Петрозаводский государственный университет (Петрозаводск, Российская Федерация)

*aleshina@psu.karelia.ru*

**ВЯЧЕСЛАВ МИХАЙЛОВИЧ ВОСКРЕСЕНСКИЙ**

младший научный сотрудник, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева Кольского научного центра РАН (Апатиты, Российская Федерация)

*voskr\_vm@chemy.kolasc.net.ru*

## **КЛАСТЕРИЗАЦИЯ СТРУКТУРНЫХ ЕДИНИЦ КАТИОННОЙ ПОДРЕШЕТКИ НИОБАТА ЛИТИЯ\***

Методами спектроскопии комбинационного рассеяния и рентгеноструктурного анализа показано, что в катионной подрешетке легированных иттрием кристаллов ниобата лития разупорядочение обусловлено кластеризацией вдоль оси с заполненных катионами октаэдров.

Ключевые слова: ниобат лития, комбинационное рассеяние, полнопрофильный анализ рентгенограмм, кластеризация катионов

Нелинейнооптический фоторефрактивный монокристалл ниобата лития ( $\text{LiNbO}_3$ ) имеет кислородно октаэдрическую структуру и является фазой переменного состава с широкой областью гомогенности на фазовой диаграмме, состав конгруэнтного плавления которой ( $\text{Li/Nb} = 0,946$ ) не совпадает со стехиометрическим составом ( $\text{Li/Nb} = 1$ ) [2], [4]. Наличие области гомогенности позволяет выращивать номинально чистые и легированные монокристаллы с разным отношением  $\text{Li/Nb}$ . При этом физические характеристики монокристалла существенно изменяются [2], [4]. В структуре кристалла  $\text{LiNbO}_3$  примесные катионы могут эффективно замещать основные катионы ( $\text{Li}^+$  или  $\text{Nb}^{5+}$ ) и внедряться в вакантные октаэдры, вызывая локальные нарушения существующего порядка в расположении катионов и вакансий вдоль полярной оси кристалла [4]. Значительная концентрация таких дефектов в структуре монокристалла может приводить к деформации кислородных октаэдров и к существенным изменениям в спектре комбинационного рассеяния света (КР): к уширению всех линий спектра, появлению новых линий, проявлению многомодового поведения линий, соответствующих валентным мостиковым колебаниям атомов кислорода в октаэдрах  $\text{NbO}_6$  [4], [5]. При этом увеличивается

эффект фоторефракции, что свидетельствует о появлении в структуре дефектов с локализованными на них электронами [4]. Экспериментальные исследования и моделирование упорядочения структурных единиц и дефектов катионной подрешетки ниобата лития важны для решения фундаментальных задач большой практической значимости – создания материалов с регулируемым эффектом фоторефракции и управления физическими свойствами монокристалла с помощью лазерного излучения.

В данной работе методами спектроскопии КР и рентгеноструктурного анализа (РСА) исследованы особенности упорядочения катионной подрешетки кристаллов ниобата лития стехиометрического ( $R = \text{Li/Nb} = 1$ ) и конгруэнтного ( $R = 0,946$ ) составов, а также конгруэнтного кристалла, легированного  $\text{Y}^{3+}$ .

### **МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА**

Монокристаллы  $\text{LiNbO}_3$  выращивались методом Чохральского в воздушной атмосфере на установке «Кристалл-2». Легирующие примеси вводились в шихту перед получением расплава во время наплавления в тигель в виде окислов. При этом содержание посторонних катионных примесей в шихте не превышало  $10^{-4}$  мас. %. Монокристаллы стехиометрического состава

выращивались из расплава с 58,6 мол. %  $\text{Li}_2\text{O}$ . Методики приготовления шихты и выращивания монокристаллов подробно описаны в [1]. Образцы для исследований спектров КР в поляризованном излучении представляли собой параллелепипеды размерами  $5 \times 6 \times 7 \text{ мм}^3$ , ребра которых совпадали по направлению с кристаллографическими осями. Спектры КР возбуждались аргоновым лазером ИЛА-120 ( $\lambda_0 = 514,5 \text{ нм}$ ,  $P \approx 200 \text{ мВт}$ ) и регистрировались спектрометром Ramanor U-1000. Все измерения были выполнены при комнатной температуре. Погрешности измерения частоты ( $\nu$ ), ширины ( $S$ ) линий составили  $\pm 1,0 \text{ см}^{-1}$ ,  $\pm 5,0 \text{ см}^{-1}$  соответственно.

Для проведения полнопрофильного PCA монокристаллические образцы размалывались с использованием мельницы КМ-1. Эксперименты выполнялись на установке ДРОН-6 на  $\text{CuK}\alpha$ -излучении, монохроматор из пиролитического графита был установлен в первичных лучах. Начальный угол регистрации кривой рассеяния  $2\theta_{\min} = 3^\circ$ , конечный –  $2\theta_{\max} = 140^\circ$ . В областях отражений рентгенограммы регистрировались с шагом  $0,02^\circ$ , а в областях фона – с шагом  $0,2^\circ$ . Уточнение профильных и структурных характеристик проводилось при помощи программных комплексов PDWin [3] и MRIA [12] и программы полнопрофильного анализа PDR [7] в два этапа. На первом этапе были зафиксированы структурные параметры, а уточнялись профильные характеристики, в том числе периоды элементарной ячейки. На втором этапе в число уточняемых параметров последовательно включались координаты атомов, анизотропные тепловые факторы, затем коэффициенты заселенности позиций. При этом периодически уточнялись профильные характеристики рентгенограммы. При уточнении координат атомов исходили из выбора элементарной ячейки и расположения атомов в ней, предложенного в [9]. При этом ячейка строилась в гексагональной упаковке с началом координат в атоме ниобия. На такую ячейку приходится две формульные единицы [4], [9]. Уточняемыми значениями координат атомов являются все три координаты атома кислорода и координата  $z$  атома лития. Последняя, по данным работ [9], [11], [13], для кристаллов различного состава лежит в диапазоне от 0,270 до 0,283 (в долях периода элементарной ячейки). Критериями достоверности полученных результатов служили значения брэгговского  $R_b$  и профильного  $R_p$  факторов недостоверности, рассчитываемые по стандартным формулам [3], [7], [12]. В процессе проведения полнопрофильного анализа образцов выяснилось, что результаты уточнения различными программами совпадали, но использование программы MRIA при тех же самых брэгговских факторах недостоверности позволило получить минимальные значения профильных.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Минимальной структурной единицей кристалла ниобата лития является заполненный катионом кислородный октаэдр. Вдоль полярной оси  $c$  кристалла чередуются заполненные и пустые (вакансионные) октаэдры. Изменение упорядочения катионов и вакансий вдоль полярной оси в структуре кристалла ниобата лития при определенных условиях может приводить к кластеризации структурных единиц катионной подрешетки [4], [5]. В спектрах комбинационного рассеяния этот эффект прежде всего проявляется в многомодовом поведении линии, соответствующей валентным мостиковым колебаниям атомов кислорода  $\text{B}_1\text{-O-B}_2$  ( $\text{B- Li}^+$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ , примесный катион, вакансия) в кислородном октаэдре [4], [5]. В колебательном спектре кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  разного состава валентные мостиковые колебания атомов кислорода расположены в диапазоне частот  $860\text{--}900 \text{ см}^{-1}$ . Соответствующие деформационные колебания расположены в области частот  $420\text{--}450 \text{ см}^{-1}$ . Для высокоупорядоченной катионной подрешетки кристалла ниобата лития стехиометрического состава в спектре КР в соответствующих геометриях рассеяния в области валентных мостиковых колебаний наблюдается одна линия с частотой  $875 \text{ см}^{-1}$  (продольные колебания симметрии  $\text{A}_1(\text{LO})$ ; поперечные – симметрии  $\text{E}(\text{TO})$ ) либо с частотой  $880 \text{ см}^{-1}$  (продольные колебания симметрии  $\text{E}(\text{LO})$ ) [5]. В области частот деформационных мостиковых колебаний – также одна линия с частотой  $430 \text{ см}^{-1}$  ( $\text{A}_1(\text{LO})$ ,  $\text{E}(\text{TO})$ ) [4], [6]. При этом частоты в зависимости от состава кристалла и степени упорядочения структурных единиц катионной подрешетки, по данным разных авторов, изменяются от  $418$  до  $435 \text{ см}^{-1}$  [6].

Взаимодействие между катионами В и кислорода в мостиках имеет разную природу [2], [4]. Катион  $\text{Li}^+$  размещен в своем октаэдре практически свободно, поскольку литиевый октаэдр имеет большие размеры, чем ниобиевый октаэдр: расстояние между катионом  $\text{Li}^+$  и ближайшими ионами кислорода составляет  $2,068$  и  $2,238 \text{ \AA}$ , тогда как соответствующие расстояния для катиона  $\text{Nb}^{5+}$   $1,889$  и  $2,112 \text{ \AA}$  соответственно [2]. Таким образом, если в мостике  $\text{Nb}_1\text{-O-Nb}_2$  ионы  $\text{Nb}_1$  связаны с ионом кислорода жесткой ковалентной связью, то связь  $\text{O-Nb}_2$  является электростатической [2]. По этой причине в структуре  $\text{LiNbO}_3$  имеются два разных расстояния ниобий – кислород, что обеспечивает большую анизотропию кристаллического поля в направлении полярной оси кристалла, которую можно варьировать, изменяя упорядочение структурных единиц катионной подрешетки путем изменения отношения  $\text{Li/Nb}$  или легирования [4]. Валентные мостиковые колебания атомов кислорода  $\text{B}_1\text{-O-B}_2$  активны в спектре КР нецентросимметричных кисло-

родных октаэдров  $\text{BO}_6$  (в сегнетоэлектрической фазе  $\text{LiNbO}_3$ ) и запрещены в спектре centrosymmetricheskikh (идеальных) октаэдров [4], [5]. Поскольку характер мостиковой связи  $\text{B}_1\text{-O-B}_2$  определяется не только жесткостью ее мостиков  $\text{B-O}_1$  и  $\text{B-O}_2$ , но и положением катионов  $\text{B}_1$  и  $\text{B}_2$  в октаэдрах, то можно предположить, что частоты соответствующих линий могут служить мерой оценки положения основных и примесных катионов внутри октаэдров. В частности, если в кристаллической структуре имеются кластеры в виде неэквивалентных одноименных мостиков (то есть если катионы  $\text{B}_1$  или катионы  $\text{B}_2$  в разных октаэдрах расположены в разных позициях), их концентрация достаточно велика и они слабо взаимодействуют между собой, то в спектре в области частот валентных мостиковых колебаний атомов кислорода  $\text{B}_1\text{-O-B}_2$  должны наблюдаться несколько линий с разными частотами [5]. В случае наличия в структуре только эквивалентных одноименных мостиков (высокоупорядоченная катионная подрешетка) в спектре будет проявляться только одна линия. Таким образом, в зависимости от особенностей структурного упорядочения катионной подрешетки, обусловленных изменением ее состава, кристаллы ниобата лития могут обнаруживать в колебательном спектре одно- или двухмодовое поведение.

На рисунке приведены фрагменты спектров КР монокристаллов ниобата лития разного состава в области частот валентных мостиковых и деформационных колебаний атомов кислорода мостика  $\text{B}_1\text{-O-B}_2$ . Из рисунка видно, что линии, соответствующие валентным мостиковым и деформационным колебаниям атомов кислорода в мостике  $\text{B}_1\text{-O-B}_2$ , либо имеют сложный контур, либо отчетливо разделены на две линии с разными частотами ( $\text{LiNbO}_3$  контр:  $\text{Y}$  0,46 масс. %), то есть проявляют двухмодовое поведение. Причем эти линии наиболее узкие для кристаллов стехиометрического состава как наиболее высокоупорядоченных. Одно- или двухмодовое поведение спектра КР кристалла ниобата лития в зависимости от его состава, возможно, проявляется также и в области двухчастичных состояний акустических фононов [4], [6].

Наличие только одной линии в спектрах кристаллов ниобата лития конгруэнтного и стехиометрического составов, отвечающей валентным мостиковым и деформационным колебаниям атомов кислорода в мостике  $\text{B}_1\text{-O-B}_2$ , свидетельствует о равноценности в структуре одноименных мостиков  $\text{B}_1\text{-O}$  и  $\text{B}_2\text{-O}$ . Такая ситуация может реализоваться только в высокоупорядоченной катионной подрешетке кристалла при эквивалентном расположении подавляющего большинства соответствующих одноименных катионов внутри кислородных октаэдров. Неэквивалентность в расположении одноименных катионов, обусловленная отличием стехиометрии

легированных и номинально чистых кристаллов с разным отношением  $\text{Li/Nb}$  от идеальной, нарушает скоррелированное колебательное движение ионов. Данный эффект проявляется в уширении линий всех фундаментальных колебаний с уменьшением отношения  $\text{Li/Nb}$  [4]. Неэквивалентность в расположении одноименных катионов в структуре кристалла ниобата лития особенно ярко проявляется в случае больших концентраций легирующих примесей. В частности, при больших концентрациях легирующей примеси  $\text{Y}^{3+}$  в спектре КР обнаруживается двухмодовое поведение (см. рисунок, кривая 3). Это обусловлено, на наш взгляд, наличием достаточной концентрации двух разных одноименных мостиков  $\text{B}_1\text{-O}$  и  $\text{B}_2\text{-O}$  в структуре. Такая ситуация возможна при неодинаковом расположении одноименных катионов в кислородных октаэдрах, например, вследствие кластеризации основных и примесных катионов в катионной подрешетке. Этот факт может также указывать на существование в катионной подрешетке сверхструктурной упорядоченной подрешетки таких кластерообразных дефектов.

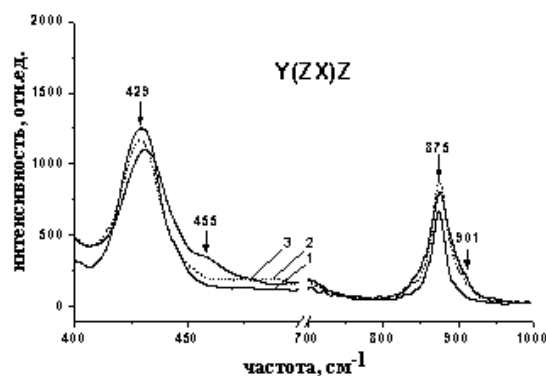


Рис. 1. Фрагменты спектров КР (поляризационная геометрия  $\text{Y}(\text{ZX})\text{Z}$ ) монокристаллов ниобата лития в области валентных мостиковых и деформационных колебаний атомов кислорода в мостике  $\text{B}_1\text{-O-B}_2$ : 1 –  $\text{LiNbO}_3$  стех; 2 –  $\text{LiNbO}_3$  контр; 3 –  $\text{LiNbO}_3$  контр:  $\text{Y}^{3+}$  (0,46 масс. %)

Данные спектроскопии КР подтверждаются результатами полнопрофильного рентгеноструктурного анализа. В [8] нами были рассмотрены различные модели возможного разупорядочения катионов в кристаллах ниобата лития и уточнены структурные характеристики (координаты атомов, заселенности позиций и тепловые параметры) исследованных кристаллов. Было показано, что в кристаллах стехиометрического состава наблюдается максимальная степень упорядочения катионной подрешетки, что хорошо согласуется с результатами, полученными методом КР, и с данными работ [2], [4]. Полученные значения периодов элементарной ячейки для кристалла стехиометрического состава составили:  $a = 5,142(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 13,843(2) \text{ \AA}$ , что значительно меньше соответствующих значений для конгруэнтного кристалла ( $5,149(6)$  и  $13,867(1) \text{ \AA}$ ).

В кристаллах конгруэнтного состава часть катионов ниобия замещает катионы лития в их позициях, и разупорядочение в катионной подрешетке связано в первую очередь с нарушением порядка чередования катионов. Легирование катионами  $Y^{3+}$  приводит к возрастанию периода  $a$  до 5,154(2) Å, при этом период  $c$  уменьшается до 13,859(1) Å. Уточнение координат атомов кристалла, легированного  $Y^{3+}$ , показало, что катионы  $Y^{3+}$  расположены в позициях  $Nb^{5+}$  (0, 0, 0), а часть катионов  $Nb^{5+}$  – в пустых октаэдрах с координатами (0, 0, 0,1498). Такое разупорядочение структуры при легировании  $Y^{3+}$  связано с особенностями механизма внедрения этого элемента в катионную подрешетку конгруэнтного кристалла.  $Y^{3+}$ , замещая  $Nb^{5+}$  в ниобиевом положении ( $Nb_{Nb}$ ), вынуждает  $Nb^{5+}$  внедряться

в вакантные октаэдры, создавая кластеризацию заполненных катионами октаэдров в катионной подрешетке и тем самым увеличивая разупорядочение катионов и вакансий вдоль полярной оси. Кроме того, катионы  $Y^{3+}$  заметно искажают кислородные октаэдры, поскольку ионный радиус  $Y^{3+}$  больше, чем радиус  $Nb^{5+}$ .

Таким образом, результаты исследований структуры кристаллов ниобата лития разного состава свидетельствуют о том, что в катионной подрешетке легированных иттрием кристаллов возникает разупорядочение в виде кластеризации катионов. В результате линии колебательного спектра таких кристаллов размываются, а при превышении определенной степени разупорядочения кластеризация катионов проявляется в спектре КР в виде двухмодового поведения.

\* Работа выполнена при поддержке Программы стратегического развития (ПСР) ПетрГУ в рамках реализации комплекса мероприятий по развитию научно-исследовательской деятельности на 2012–2016 гг.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бирюкова И. В. Высокотемпературный синтез и модификация свойств сегнетоэлектрических монокристаллов и шихты ниобата и танталата лития: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Апатиты, 2005. 24 с.
2. Кузьминов Ю. С. Электрооптический и нелинейнооптический кристалл ниобата лития. М.: Наука, 1987. 262 с.
3. Программа «Уточнение методом Ритвельда» № 2006610292 от 27.03.2006 // Программный комплекс PDWin – 4.0. НПО «Буревестник». СПб., 2004. 24 с.
4. Сидоров Н. В., Волк Т. Р., Маврин Б. Н., Калинин В. Т. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны. М.: Наука, 2003. 255 с.
5. Сидоров Н. В., Палатников М. Н., Мельник Н. Н., Калинин В. Т. Двухмодовый характер спектра комбинационного рассеяния кристалла ниобата лития // Оптика и спектроскопия. 2002. Т. 92. № 5. С. 780–783.
6. Сидоров Н. В., Палатников М. Н., Серебряков Ю. А., Лебедева Е. Л., Калинин В. Т. Особенности структуры, свойства и спектры комбинационного рассеяния света кристаллов ниобата лития различного химического состава // Неорганические материалы. 1997. Т. 33. № 4. С. 496–506.
7. Товбис А. Б. Программа уточнения параметров структур по дифракционным данным порошкового эксперимента (метод Ритвельда) / Институт кристаллографии РАН. М., 1994.
8. Федорова Е. П., Алешина Л. А., Сидоров Н. В., Чуфырев П. Г., Яничев А. А., Палатников М. Н., Воскресенский В. М., Калинин В. Т. Упорядочение катионов в кристаллах  $LiNbO_3$  и твердых растворов на его основе // Неорганические материалы. 2010. Т. 46. № 2. С. 247–252.
9. Abrahams S. C., March P. Defect structure dependence on composition in lithium niobate // Acta Cryst. 1986. Vol. B42. P. 61–68.
10. Boysen H., Altorfer F. A Neutron Powder investigation of the High-Temperature structure and phase transition in  $LiNbO_3$  // Acta Cryst. 1994. Vol. B50. P. 405–414.
11. Wilkinson A. P., Cheetham A. K., Jarman R. H. The defect structure of congruently melting lithium niobate // J. Appl. Phys. 1993. Vol. 74 (5). P. 3080–3083.
12. Zlokasov V. B., Chernyshev V. V. MRJA – a program for a full profile analysis of powder multiphase neutron-diffraction time-of-flight (direct and Fourier) spectra // J. Appl. Crystallogr. 1992. Vol. 25. P. 447–457.
13. Zotov N., Boysen H., Frey F., Metzger T., Born E. Cation substitution models of congruent  $LiNbO_3$  investigated by X-Ray and Neutron Powder Diffraction // J. Phys. Chem. Sol. 1994. Vol. 55. № 2. P. 145–152.