

**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@chemistry.kola.sci.net.ru*

**ЕВГЕНИЯ ПЕТРОВНА ФЕКЛИСТОВА**

аспирант кафедры физики твердого тела физико-технического факультета, Петрозаводский государственный университет (Петрозаводск, Российская Федерация)  
*fedorova-evgenia@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\_v\_m@chemistry.kola.sci.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 фотопрефрактивный 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 ( $\text{Li}/\text{Nb} = 0,946$ ) не совпадает со стехиометрическим составом ( $\text{Li}/\text{Nb} = 1$ ) [2], [4]. Наличие области гомогенности позволяет выращивать номинально чистые и легированные монокристаллы с разным отношением  $\text{Li}/\text{Nb}$ . 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 фотопрефракции, 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 фотопрефракции 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 ( $\text{R} = \text{Li}/\text{Nb} = 1$ ) и конгруэнтного ( $\text{R} = 0,946$ ) 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  $5 \times 6 \times 7 \text{ mm}^3$ , ребра которых совпадали по направлению с кристаллографическими осями. Спектры КР возбуждались аргоновым лазером ILA-120 ( $\lambda_0 = 514,5 \text{ nm}$ ,  $P \approx 200 \text{ mW}$ ) и регистрировались спектрометром Ramanor U-1000. Все измерения были выполнены при комнатной температуре. Погрешности измерения частоты ( $v$ ), ширины ( $S$ ) линий составили  $\pm 1,0 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\pm 5,0 \text{ cm}^{-1}$  соответственно.

Для проведения полнопрофильного РСА монокристаллические образцы размалывались с использованием мельницы КМ-1. Эксперименты выполнялись на установке ДРОН-6 на СуКа-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 ниobia. На такую ячейку приходятся 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 (вакансационные) 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  $\text{B}_1\text{-O-B}_2$  ( $\text{B} - \text{Li}^+$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ , 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  $860\text{--}900 \text{ cm}^{-1}$ . Соответствующие деформационные колебания расположены в области частот  $420\text{--}450 \text{ cm}^{-1}$ . 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  $875 \text{ cm}^{-1}$  (продольные колебания симметрии  $A_1(\text{LO})$ ; поперечные – симметрии  $E(\text{TO})$ ) либо с частотой  $880 \text{ cm}^{-1}$  (продольные колебания симметрии  $E(\text{LO})$ ) [5]. В области частот деформационных мостиковых колебаний – также одна линия с частотой  $430 \text{ cm}^{-1}$  ( $A_1(\text{LO}), E(\text{TO})$ ) [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  $435 \text{ cm}^{-1}$  [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  $\text{Li}/\text{Nb}$  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 центро-симметричных (идеальных) октаэдров [4], [5]. Поскольку характер мостиковой связи  $\text{B}_1\text{-O-B}_2$  определяется не только жесткостью ее мостиков  $\text{B}_1\text{-O}$  и  $\text{B}_2\text{-O}$ , 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 многомодовое 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 ( $\text{LiNbO}_3^{\text{конгр}} : \text{Y} 0,46$  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 равнотенности 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. Неконгруэнтность в расположении одноименных катионов, обусловленная отличием стехиоме-

трии 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]. Неконгруэнтность 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.

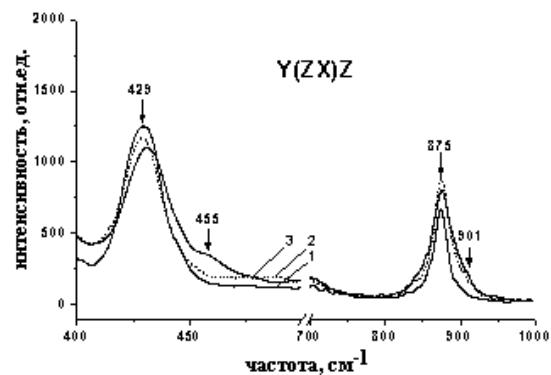


Рис. 1. Фрагменты спектров КР (поляризационная геометрия  $\text{Y}(\text{ZX})\text{X}$ ) монокристаллов ниобата лития в области валентных мостиковых и деформационных колебаний атомов кислорода в мостике  $\text{B}_1\text{-O-B}_2$ : 1 –  $\text{LiNbO}_3$  стех; 2 –  $\text{LiNbO}_3$  конгр; 3 –  $\text{LiNbO}_3$  конгр :  $\text{Y}^{3+}$  (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:  $a = 5,142(3)$  Å,  $c = 13,843(2)$  Å, что значительно меньше соответствующих значений для конгруэнтного кристалла (5,149(6) и 13,867(1) Å).

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

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

- Бирюкова И. В. Высокотемпературный синтез и модификация свойств сегнетоэлектрических монокристаллов и шихты ниобата и tantalата лития: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Апатиты, 2005. 24 с.
- Кузьминов Ю. С. Электрооптический и нелинейнооптический кристалл ниобата лития. М.: Наука, 1987. 262 с.
- Программа «Уточнение методом Ритвельда» № 2006610292 от 27.03.2006 // Программный комплекс PDWin – 4.0. НПО «Буревестник». СПб., 2004. 24 с.
- Сидоров Н. В., Волк Т. Р., Маврин Б. Н., Калинников В. Т. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны. М.: Наука, 2003. 255 с.
- Сидоров Н. В., Палатников М. Н., Мельник Н. Н., Калинников В. Т. Двухмодовый характер спектра комбинационного рассеяния кристалла ниобата лития // Оптика и спектроскопия. 2002. Т. 92. № 5. С. 780–783.
- 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 // Неорганические материалы. 1997. Т. 33. № 4. С. 496–506.
- Товбис А. Б. Программа уточнения параметров структур по дифракционным данным порошкового эксперимента (метод Ритвельда) / Институт кристаллографии РАН. М., 1994.
- Федорова Е. П., Алешина Л. А., Сидоров Н. В., Чуфырев П. Г., Яничев А. А., Палатников М. Н., Воскресенский В. М., Калинников В. Т. Упорядочение катионов в кристаллах  $\text{LiNbO}_3$  и твердых растворов на его основе // Неорганические материалы. 2010. Т. 46. № 2. С. 247–252.
- Abrahams S. C., March P. Defect structure dependence on composition in lithium niobate // Acta Cryst. 1986. Vol. B42. P. 61–68.
- Boysen H., Altorfer F. A Neutron Powder investigation of the High-Temperature structure and phase transition in  $\text{LiNbO}_3$  // Acta Cryst. 1994. Vol. B50. P. 405–414.
- 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.
- Zlokasov V. B., Chernyshev V. V. MRIA – 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.
- Zotov N., Boysen H., Frey F., Metzger T., Born E. Cation substitution models of congruent  $\text{LiNbO}_3$  investigated by X-Ray and Neutron Powder Diffraction // J. Phys. Chem. Sol. 1994. Vol. 55. № 2. P. 145–152.