

УПОРЯДОЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ НОМИНАЛЬНО ЧИСТЫХ И ЛЕГИРОВАННЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ

П.Г.Чуфырев

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН,
Академгородок 26а, Апатиты 184209
e-mail:Chufyrev@chemy.kolasc.net.ru

Исследованы спектры КРС номинально чистых монокристаллов ниобата лития конгруэнтного, близкого к стехиометрическому и стехиометрического составов, а также спектры монокристаллов ниобата лития конгруэнтного состава, легированных Gd^{3+} , Y^{3+} . Впервые обнаружено, что в спектрах кристаллов разного состава присутствуют малоинтенсивные линии, ширины которых аномально уменьшаются с увеличением разупорядочения катионной подрешетки в целом. Это может свидетельствовать о наличии аномально тонких процессов упорядочения структурных единиц катионной подрешетки, происходящих при ее разупорядочении в целом.

Введение

В данной работе по спектрам комбинационного рассеяния света (КРС) исследованы тонкие особенности упорядочения структурных единиц в нелинейнооптических монокристаллах ниобата лития ($LiNbO_3$) разного состава. Существенной особенностью кристалла ниобата лития является наличие широкой области гомогенности на фазовой диаграмме [1]. Наличие области гомогенности позволяет выращивать номинально чистые и легированные монокристаллы переменного состава. Причем состав конгруэнтного плавления кристаллов не совпадает со стехиометрическим. Такие структуры обычно отличаются значительной пространственной неоднородностью и сложным спектром точечных и протяженных дефектов [1-4]. При этом дефекты с локализованными на них электронами и состояние дипольного упорядочения структурных единиц катионной подрешетки определяют качество фоторефрактивных, оптических и нелинейно оптических характеристик монокристалла. Известно, что в спектрах КРС реаль-

ных кристаллов ниобата лития разного состава, в различных геометриях рассеяния, присутствуют малоинтенсивные линии, не относящиеся к фундаментальным колебаниям кристаллической решетки. В литературе принято называть такие линии “лишними” [5]. Интенсивность “лишних” линий почти на два порядка меньше интенсивности линий, соответствующих фундаментальным колебаниям кристаллической решетки. Частоты этих линий практически не зависят от состава монокристалла. Число таких линий сравнимо с числом линий, соответствующих фундаментальным колебаниям кристаллической решетки. Объяснить конкретную природу возникновения “лишних” линий в настоящее время пока затруднительно. Поэтому интерпретация малоинтенсивных линий в спектрах КРС кристалла ниобата лития, полученных разными авторами, заметно различается [5]. Причины отличий далеко не очевидны и заключаются, на наш взгляд, в особенностях сложной внутренней структуры кристалла ниобата лития, как фазы переменного состава [5], отличающейся как глубокой дефектнос-

тью и неоднородностью состава по объему монокристалла, так и сложным разупорядочением структурных единиц катионной подрешетки и деформациями кислородных октаэдров. Так же в зависимости от предыстории кристалла (примесного состава шихты, условий выращивания и т.д.) может нарушаться трансляционная инвариантность расположения катионов и вакансий в катионной подрешетке кристалла ниобата лития вдоль полярной оси. Это способствует образованию дефектов кластерного типа, когда рядом располагаются несколько неправильно расположенных катионов и (или) вакансий. При этом в кластерах и пограничных областях, как правило, происходит изменение локальной симметрии катионов, а это, в свою очередь, может быть причиной активности «лишних» малоинтенсивных линий в спектрах КРС кристалла ниобата лития разного химического состава. Кроме того, кристалл ниобата лития является фоторефрактивным. При этом эффект фоторефракции также существенно определяется составом монокристалла, состоянием его дефектности и упорядочением структурных единиц катионной подрешетки [6-8]. Значительные трудности представляет также извлечение корректной информации об основных параметрах малоинтенсивных линий, как правило, сильно перекрывающихся и расположенных, на фоне очень интенсивных линий спектра, соответствующих фундаментальным колебаниям кристаллической решетки.

В последние годы обнаружено [5], что именно малоинтенсивные «лишние» линии наиболее чувствительны к изменениям тонких особенностей упорядочения структурных единиц и структуры дефектов в монокристаллах ниобата лития разного состава, оказывающих влияние на качество их физических характеристик. В этой связи представляет несомненный интерес исследовать поведение основных параметров этих линий при изменении состава монокристалла.

Методика эксперимента

Монокристаллы ниобата лития стехиометрического и конгруэнтного состава, и конгруэнтные монокристаллы, легированные Gd^{3+} , Y^{3+} и Mg^{2+} , выращивались методом Чохральского в воздушной атмосфере на установке «Кристалл – 2», снабженной системой автоматического весового контроля, позволяющей выдерживать постоянные условия в процессе кристаллизации разных образцов. На этой же установке нами были получены монокристаллы близкие по составу к стехиометрическому из расплава конгруэнтного состава (48.6 мол. % Li_2O) в присутствии примеси (флюса) – K_2O (4.5 и 6 мас.%).

Спектры КРС регистрировались спектрометром Ramanor U – 1000 при комнатной температуре. При этом использовался ионный Ar^+ - лазер ИЛМ -120 с линией генерации $\lambda_0 = 514.5$ нм и мощностью около 0.2 Вт. Для определения основных параметров спектральных линий (частоты ν , пиковой I_0 и интегральной I_m интенсивностей, ширины S) спектры были обработаны по программе разделения контуров Bomem Grames/386 in Version 2.03. Точности измерения частоты, ширины и интенсивности линии - ± 1 cm^{-1} , ± 2 cm^{-1} и 5%, соответственно.

Результаты и их обсуждение

Как известно, с увеличением разупорядочения структуры кристалла линии в его колебательном спектре, соответствующие фундаментальным колебаниям кристаллической решетки, уширяются. Однако, после подробного исследования спектров КРС ниобата лития разного состава, нами впервые была обнаружена группа малоинтенсивных линий, у которых с увеличением разупорядочения структурных единиц катионной подрешетки кристалла аномально уменьшались или оставались постоянными ширины линий в низкочастотной области спектра КРС в геометриях рассеяния $Y(ZX)Z$ и $Y(ZY)Z$.

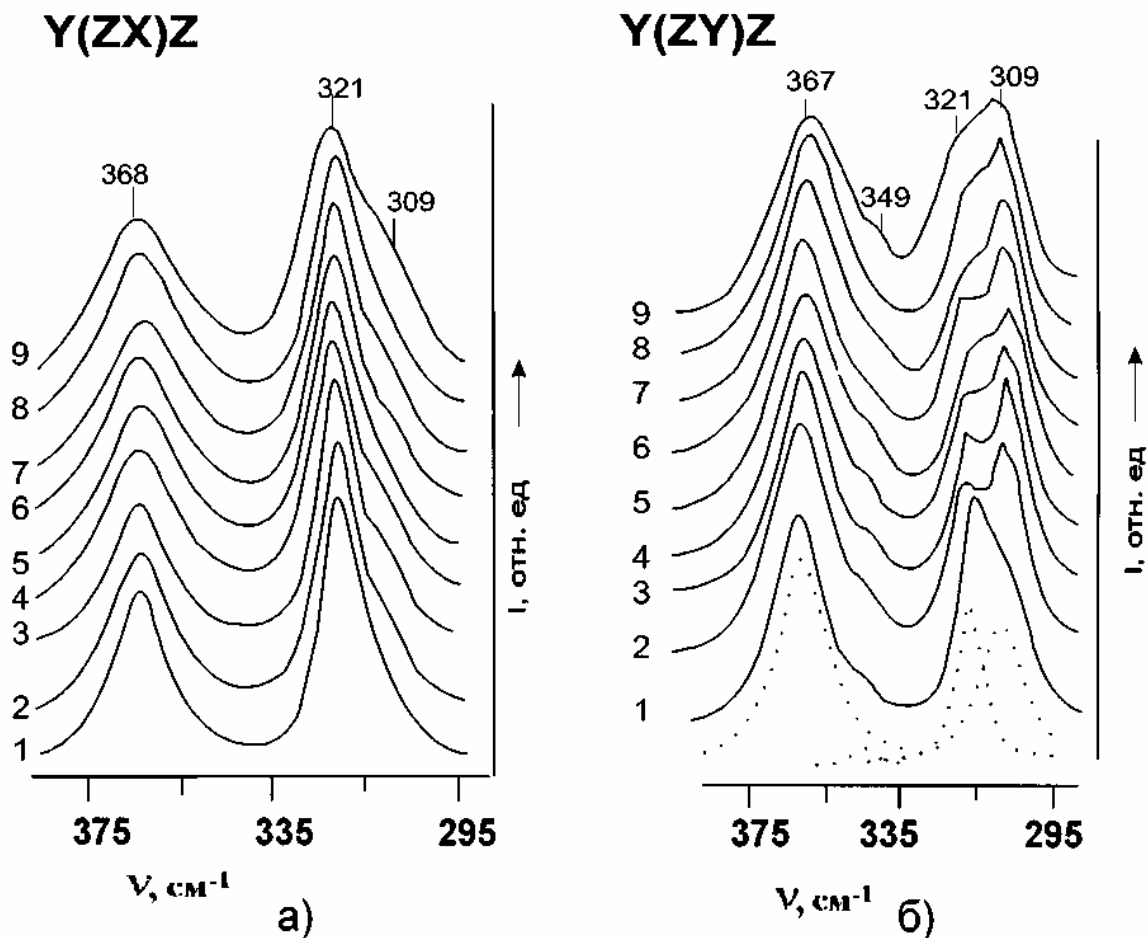


Рис. 1 а,б Фрагменты спектра КРС монокристаллов ниобата лития различного состава в области 290 – 380 см^{-1} ($\lambda_B=514,5$ нм):

1. LiNbO_3 стех. (58.6 моль% Li_2O);
2. LiNbO_3 стех.: Gd(0.001%);
3. LiNbO_3 стех. (K_2O);
4. LiNbO_3 конг. ;
5. LiNbO_3 конг. (K_2O);
6. LiNbO_3 конг.: Gd(0.002%);
7. LiNbO_3 конг. Gd(0.44%);
8. LiNbO_3 конг.: Y(0.24%); Mg(0.63%);
9. LiNbO_3 :конг.: Y(0.46%) масс. %.

Так, на рис. 1 (а,б) приведены фрагменты спектров КРС кристаллов разного состава в геометриях рассеяния $Y(ZX)Z$ и $Y(ZY)Z$ в области 290-380 см^{-1} . На рисунке 1(б) штриховыми линиями показан спектр стехиометрического кристалла LiNbO_3 после его обработки по программе разделения контуров. Согласно тензору КРС [5, 9], в данных геометриях рассеяния в этой области спектра должны проявляться только линии с частотами 368 и 321 см^{-1} , соответствующие $E(TO)$ фононам. Из рисунка 1 и таблицы отчетливо видно, что наряду с обнаруженными ранее линиями в спектре дополнительно проявляются линии с частотами 309 и 349 см^{-1} , которые ранее в литературе не наблюдались в спектрах КРС, но были

зафиксированы, используя метод ИК-спектроскопии [10]. Данные малоинтенсивные линии не относятся к фундаментальным колебаниям решетки. Из рисунка 1 (а,б) и таблицы также видно, что интенсивность линии 368 см^{-1} для всех кристаллов в геометрии рассеяния $Y(ZX)Z$ несколько больше интенсивности данной линии в геометрии рассеяния $Y(ZY)Z$. Причем, в спектре кристалла ниобата лития стехиометрического состава, как обладающего наиболее высокоупорядоченной катионной подрешеткой, линия с частотой 368 см^{-1} более узкая и более интенсивная (рисунк 1 (а,б) кривая 1), чем в кристаллах конгруэнтного состава.

При легировании стехиометрического кристалла примесью Gd^{3+} ($C_{\text{Gd}}=0.001$

мас.%) происходит разупорядочение структурных единиц катионной подрешетки и в обеих геометриях рассеяния наблюдается одинаковая тенденция: линия 368 см^{-1} становится шире (таблица), при этом ее интенсивность уменьшается. Аналогично изменяются параметры линии при легировании кристалла конгруэнтного состава. При введении в конгруэнтный кристалл малых количеств Gd^{3+} (рисунок 1, кривые 6, 8) катионная подрешетка кристалла упорядочивается [6], но интенсивность линии с частотой 368 см^{-1} увеличивается (таблица). При дальнейшем увеличении содержания примесей в конгруэнтном кристалле происходит разупорядочение его катионной подрешетки. При этом линия с частотой 368 см^{-1} становится шире, а ее интенсивность уменьшается (кривые 7, 9). Аналогичные изменения в спектрах наблюдаются для линий, соответствующих фундаментальным колебаниям решетки с частотой 321 см^{-1} ($E(\text{TO})$) и 349 см^{-1} ($E(\text{TO})$).

Выполненный нами анализ сложных контуров малоинтенсивных линий 321 см^{-1} $E(\text{TO})$ и 309 см^{-1} в геометрии $Y(\text{ZX})Z$ обнаруживает аномальное поведение ширины линии с частотой 309 см^{-1} при переходе от кристалла с более высокоупорядоченной катионной подрешеткой к кристаллу с менее упорядоченной катионной подрешеткой [7,11,12]. Аномальное поведение ширины данной линии наблюдается и для геометрии $Y(\text{ZY})Z$. Из рисунка 1 (а) и таблицы видно, что ширина линии 309 см^{-1} в спектре стехиометрического кристалла ниобата лития в геометриях $Y(\text{ZX})Z$ и $Y(\text{ZY})Z$ значительно больше, чем в спектре кристаллов других составов (рисунок 1 кривые 2–7). Причем, для составов кроме стехиометрического ширина линии 309 см^{-1} с изменением состава практически не изменяется (см. таблицу). Но при легировании конгруэнтного кристалла примесью Y^{3+} , данная линия заметно уширяется, и ее ширина становится равной ширине линии в спектре сте-

хиометрического кристалла (рисунок 1, кривые 8 и 9). Необходимо отметить и тот факт, что с увеличением ширины частота линии 309 см^{-1} смещается в высокочастотную область спектра (таблица).

Что касается ширины линии 321 см^{-1} , то в обеих геометриях рассеяния $Y(\text{ZX})Z$ и $Y(\text{ZY})Z$ она ведет себя аналогично ширине линии 369 см^{-1} (рисунок 1 (а,б), таблица). А именно: ширина этой линии увеличивается при легировании кристалла стехиометрического состава малым количеством нефоторефрактивной примеси. Но ширина этой линии уменьшается при добавлении в кристалл конгруэнтного состава малых количеств примеси Gd^{3+} .

Уменьшение ширин линий в спектре КРС ниобата лития при малых уровнях легирования конгруэнтного кристалла наблюдалась впервые в работах [13,14] для наиболее интенсивных линий спектра с частотами 254 и 274 см^{-1} , соответствующих полностью симметричным $A_1(\text{TO})$ колебаниям и было объяснено упорядочением структурных единиц в катионной подрешетке. Таким образом, наличие упорядочения катионной подрешетки при малых уровнях легирования подтверждается и поведением ширин малоинтенсивных линий с частотами 321 и 369 см^{-1} .

При изменении направления наблюдения, например, в геометрии рассеяния $Y(\text{ZY})Z$, интенсивность и форма линий с частотами 321 и 309 см^{-1} претерпевают значительные изменения по сравнению с аналогичными параметрами в геометрии $Y(\text{ZX})Z$. Из рисунка 1 (б) видно, что интенсивность линии 321 см^{-1} больше интенсивности линии 309 см^{-1} в спектре стехиометрического кристалла ниобата лития. В кристаллах, отличных от стехиометрического состава, происходят заметные изменения параметров линии 309 см^{-1} , по отношению к параметрам линии 321 см^{-1} . При этом интенсивность линии 309 см^{-1} увеличивается, а интенсивность линии 321 см^{-1} уменьшается.

Таблица 1. Основные параметры некоторых линий спектра КРС монокристаллов ниобата лития разного состава в геометрии рассеяния Y(ZX)Z и Y(ZY)Z

Кристалл	Тип колебаний	Y(ZX)Z				Y(ZY)Z			
		ν , см ⁻¹	I_M	I_O	S , см ⁻¹	ν , см ⁻¹	I_M	I_O	S , см ⁻¹
LiNbO ₃ стех.	E(TO)	315	57515	2921	19	312	44166	2322	15
		321	33886	3532	8	322	29551	2707	8
		368	93955	3912	16	369	77181	3481	17
						352	1824	292	6
LiNbO ₃ стех (K ₂ O)	E(TO)	309	14506	953	11	309	25571	1487	12
		321	45878	3346	10	321	11430	897	10
		369	42711	1817	17	369	40179	1624	18
						350	1908	197	9
LiNbO ₃ стех: Gd(0.001%)	E(TO)	309	24162	1325	12	309	43947	2481	13
		321	83759	5273	11	321	23532	1713	10
		369	89597	3317	20	369	80873	2962	21
						349	3117	329	9
LiNbO ₃ конг	E(TO)	309	24354	1294	13	309	39665	2151	13
		321	78060	4460	13	321	22201	1379	11
		369	79329	2807	23	369	74301	2565	21
						350	4346	324	9
LiNbO ₃ конг (K ₂ O)	E(TO)	311	16905	904	14	309	29817	1589	14
		322	62512	3322	14	321	16915	1061	13
		369	69725	2249	24	368	62279	2034	23
						349	2623	256	10
LiNbO ₃ : Gd (0.002%)	E(TO)	308	25949	1238	15	308	49448	2554	14
		321	87932	4849	14	321	19234	1415	11
		369	101024	3357	23	368	87666	2869	22
						350	2885	232	12
LiNbO ₃ : Gd (0.44%)	E(TO)	309	15772	1136	13	308	49929	2639	13
		321	98901	5214	13	321	16350	1107	14
		368	88673	3125	23	367	94238	2701	23
						347	4490	339	12
LiNbO ₃ : Y (0.24%): Mg(0.63%)	E(TO)	316	86398	2737	23	309	43347	2295	14
		322	28122	2364	10	321	20548	1356	12
		367	106533	3212	25	367	90653	2861	24
						350	1994	192	10
LiNbO ₃ :Y (0.46%)	E(TO)	310	35192	1518	19	307	26776	1596	16
		323	71250	3137	16	321	38988	1542	19
		367	72210	2722	27	367	57509	1979	27
						346	1652	216	7

В геометрии $Y(ZY)Z$ на рисунке 1 (б), в спектрах ниобата лития разного состава нами обнаружена малоинтенсивная линия с частотой 349 см^{-1} . В геометрии $Y(ZX)Z$ эта линия не проявляется, вероятно, по причине того, что перекрывается с более интенсивной линией с частотой 367 см^{-1} . Изменения параметров линии с частотой 349 см^{-1} с изменением состава кристалла очень интересны. Так, при легировании стехиометрического и конгруэнтного кристаллов примесью Gd^{3+} ширина линии с частотой 349 см^{-1} увеличивается. При этом для стехиометрического кристалла интенсивность ее максимальна. При легировании конгруэнтного кристалла примесью Gd^{3+} интенсивность линии с частотой 349 см^{-1} уменьшается, но с дальнейшим увеличением концентрации Gd^{3+} её интенсивность заметно возрастает. При легировании кристалла конгруэнтного состава малыми концентрациями примеси Y^{3+} , ширина данной линии незначительно увеличивается и с увеличением концентрации Y^{3+} ее ширина становится практически равной ширине данной линии в спектре стехиометрического кристалла. При этом, интенсивность линии ведет себя аналогично: она уменьшается при малых концентрациях примеси и увеличивается при дальнейшем увеличении концентрации примеси в кристалле.

Выводы

Нашими исследованиями установлено, что ширина малоинтенсивных линий с частотой $309, 349\text{ см}^{-1}$ при переходе от кристаллов ниобата лития стехиометрического состава, отличающихся наиболее высокоупорядоченной катионной подрешеткой, к кристаллам конгруэнтного состава и легированным кристаллам конгру-

энтного состава, отличающихся более разупорядоченной катионной подрешеткой, аномально уменьшаются. Такие изменения ширины линий могут свидетельствовать о наличии аномально тонких процессов упорядочения структурных единиц катионной подрешетки, происходящих при ее разупорядочении в целом. Можно предположить, что аномальные изменения ширины малоинтенсивных линий могут быть связаны с существованием в катионной подрешетке кристалла ниобата лития сверхструктурной подрешетки кластерных дефектов. Есть основания полагать, что кластеры в кристалле ниобата лития распределены не хаотически, а главным образом образуют в структуре ниобата лития упорядоченные подрешетки размерами в несколько периодов трансляций вблизи собственных дефектов Nb_{Li} [24], т.е. соответствуют наноразмерным объектам. Можно предположить, что с изменением вида и упорядочения кластерных дефектов будут изменяться и параметры малоинтенсивных линий в спектре КРС кристаллов ниобата лития, связанные с такими кластерами. Дальнейшие прецизионные экспериментальные исследования подобных тонких аномальных процессов упорядочения структурных единиц и расчеты структуры кластеров представляют интерес, прежде всего, с практической точки зрения, поскольку новая информация о формировании дефектной структуры кристалла ниобата лития, несомненно, откроет возможности для более «тонкого» контроля качества полученных монокристаллов и улучшения, прежде всего, оптических и нелинейнооптических характеристик материалов на основе монокристаллов ниобата лития.

Литература

1. Ю.С. Кузьминов Электрооптический и нелинейно-оптический кристалл ниобата лития. (М: Наука, 1987).
2. S.C. Abrahams, J.M. Reddy, J.L. Bernstein. J. Phys. Chem. Sol., 27, 6 (1966).

3. A. Rauber. Current Topic in Materials Science. (Amsterdam, 1978).
4. S.C. Abrahams. Properties of Lithium Niobate. (New York, 1989).
5. Н.В. Сидоров, Т.Р. Волк, Б.Н.Маврин, В.Т. Калинин. Ниобат лития: дефекты. Фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны. (М: Наука, 2003).
6. М.Н. Палатников, Н.В. Сидоров, И.В. Бирюкова и др. Перспективные материалы, 4, 48 (2003).
7. Н.В. Сидоров, П.Г. Чуфырев, М.Н. Палатников и др. Неорганические материалы, 41, 210 (2005).
8. Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников, В.Т. Габриелян и др. Неорганические материалы, 43, 66 (2007).
9. Применение спектров комбинационного рассеяния света под ред. А. Андерсона и К.И. Петрова. (М: Мир, 1977).
10. A.S. (Jr.) Barker, R. Loudon. Phys. Rev, 158, 433 (1967).
11. Н.В. Сидоров, П.Г. Чуфырев, М.Н. Палатников и др., в кн.: Материалы II международной научной конференции. (Калуга, 2005), с. 98-101.
12. Н.В. Сидоров, П.Г. Чуфырев, М.Н. Палатников и др., в кн.: Материалы международной научной конференции (ФТТ-2005). Минск. 2005. С. 146-148.
13. Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников, В.Т. Калинин. Оптика и спектроскопия, 82, 1 (1997).
14. Н.В. Сидоров, Ю.А. Серебряков, В.В. Лебольд. ЖПС, 56, 2 (1992).

ORDERING OF THE STRUCTURE OF NOMINALLY PURE AND DOPED LITHIUM NIOBATE SINGLE CRYSTALS

P.G.Chufyrev

Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials, Kola Scientific Centre of the Russian Academy of Sciences,
Akademgorodok 26a, Apatity, 184209
e-mail: Chufyrev@chemy.kolasc.net.ru

Raman spectra of nominally pure lithium niobate single crystals of congruent, close to stoichiometric, and stoichiometric compositions and congruent lithium niobate single crystals doped with Gd^{3+} and Y^{3+} ions, have been investigated. New weak lines whose widths anomalously decrease with cation sublattice disordering at the variation of the single crystal composition, were found. These lines may be indicative of fine ordering processes involving structural units of the cation sublattice while the sublattice being disordered as a whole.

