

Научная статья
УДК 535.375.54
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.011

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ КРИСТАЛЛОВ $\text{LiNbO}_3\text{:Cu}$ ПО ИК-СПЕКТРАМ ПОГЛОЩЕНИЯ В ОБЛАСТИ ВАЛЕНТНЫХ КОЛЕБАНИЙ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ

Любовь Александровна Бобрева

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева
Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия
l.bobreva@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0001-5367-295X>*

Аннотация

Методом ИК-спектроскопии поглощения в области валентных колебаний OH-групп исследованы кристаллы $\text{LiNbO}_3\text{:Cu}$ (0,015 и 0,46 мас. %). Установлено, что полосы поглощения на ИК-спектре связаны с нарушением стехиометрии в кристалле вследствие дефицита лития и образования точечных дефектов (V_{Li} , Nb_{Li} и др.). При наличии таких дефектных центров и атома водорода, связанного с атомом кислорода водородной связью, в структуре кристалла формируются комплексные дефекты $V_{\text{Li}}\text{-OH}$, $\text{Nb}_{\text{Li}}\text{-OH}$ и др. Вхождение легирующей примеси меди приводит к существенной деформации кислородного октаэдра из-за большого ионного радиуса катиона Cu^{2+} и увеличения длин O-O связей. На ИК-спектре регистрируется новая полоса поглощения с частотой 3487 см^{-1} , соответствующая комплексному дефекту $V_{\text{Li}}\text{-OH}$. Расчёт объёмной концентрации OH-групп показал их наибольшее значение для кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Cu}$ (0,015 мас. %) и наименьшее для кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Cu}$ (0,46 мас. %), что связано с изменением локализации катионов меди в структуре кристалла и формированием комплексных дефектов: $\text{Cu}^{3+}\text{-OH}$ и $V_{\text{Li}}\text{-OH}$.

Ключевые слова:

ниобат лития, ИК-спектры, OH-группы, легирование, комплексные дефекты

Финансирование:

государственное задание по теме НИР № FMEZ-2022-0016.

Для цитирования:

Бобрева Л. А. Исследование структурных особенностей кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Cu}$ по ИК-спектрам поглощения в области валентных колебаний водородных связей // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 73–78. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.011.

Original article

STUDY OF STRUCTURAL FEATURES OF $\text{LiNbO}_3\text{:Cu}$ CRYSTALS BY IR ABSORPTION SPECTRA IN THE REGION OF STRETCHING VIBRATIONS OF HYDROGEN BONDS

Lyubov A. Bobreva

*I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of RAS, Apatity, Russia
l.bobreva@ksc.ru <http://orcid.org/0000-0001-9686-0563>*

Abstract

Single crystals $\text{LiNbO}_3\text{:Cu}$ (0.015 wt.%) and $\text{LiNbO}_3\text{:Cu}$ (0.46 wt.%) were studied by IR absorption spectroscopy in the area of valent vibrations of OH-groups. It was found that the absorption bands in the IR spectrum are associated with related to stoichiometry disturbances in the crystal due to the presence of point defects (V_{Li} , Nb_{Li}) and complex $V_{\text{Li}}\text{-OH}$ defects formed with them. The inclusion of a copper dopant leads to a significant deformation of the oxygen octahedron due to the large ionic radius of the Cu^{2+} cation and an increase in the O-O lengths. A new absorption band with a frequency of 3487 cm^{-1} , corresponding to the $V_{\text{Li}}\text{-OH}$ complex defect, is recorded in the IR spectrum. Calculation of the volume concentration of OH groups showed the highest value for the $\text{LiNbO}_3\text{:Cu}$ crystal (0.015 wt.%) and the lowest for $\text{LiNbO}_3\text{:Cu}$ (0.46 wt.%), which is associated with a change in the localization of copper cations in the crystal structure and the formation of complex defects: $\text{Cu}^{3+}\text{-OH}$ and $V_{\text{Li}}\text{-OH}$.

Keywords:

lithium niobate, single crystal, IR spectra, OH groups, doping, complex defects

Funding:

the state assignment on the topic of research No. FMEZ-2022-0016.

For citation:

Bobreva L. A. Study of structural features of $\text{LiNbO}_3\text{:Cu}$ crystals by ir absorption spectra in the region of stretching vibrations of hydrogen bonds // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 73–78. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.011.

Кристалл ниобата лития (LiNbO_3) принадлежит к нестехиометрическим фазам переменного состава с широкой областью гомогенности на фазовой диаграмме [1]. Фоторефрактивную чувствительность кристалла LiNbO_3 можно повысить с помощью легирования примесями переходных металлов (Fe, Cu, Cr). Введение фоторефрактивных ионов влияет на фотоэлектрический эффект. Такие кристаллы могут быть использованы для создания голографических устройств, способных сохранять данные [2].

Кристаллы LiNbO_3 , как правило, обладают высокой степенью дефектности, главным образом это дефекты замещения атомов лития атомами ниобия (Nb_{Li}) внутри кислородного октаэдра. В идеальном стехиометрическом кристалле последовательность чередования катионов вдоль полярной оси имеет вид: $[\text{Li}]-[\text{Nb}] - [\square]$ ($\square$ — вакантный октаэдр) [1]. В структуре катионной подрешётки идеального кристалла конгруэнтного состава нарушен порядок расположения катионов, в ней присутствуют ещё и точечные дефекты. Отрицательно заряженные точечные дефекты (V_{Li}) образуются вследствие дефицита лития в структуре кристалла. Формирование положительно заряженных точечных дефектов (Nb_{Li}) связано с избытком ниобия в кристаллической решётке LiNbO_3 [1]. Введение легирующей примеси вносит изменения в расположении катионов вдоль полярной оси Z , в кристаллической структуре LiNbO_3 легирующая примесь при этом может занимать как позиции катионов Li и Nb, так и свободный октаэдр, тем самым позволяя направленно изменять свойства кристалла LiNbO_3 [1–3].

Дефектную структуру кристалла LiNbO_3 можно исследовать методом ИК-спектроскопии в области валентных колебаний водородных связей. Вхождение легирующих примесей как в основные позиции катионов Li, Nb, так и в свободный октаэдр влияет на интенсивность и число полос поглощения на ИК-спектре вследствие изменения длины связи (Me-O и O-O) и искажения кислородного каркаса. При увеличении концентрации допирующей примеси выше концентрационного порога, при котором наблюдается перестройка катионной подрешётки кристалла, возможно появление новых полос поглощения в колебательном спектре.

В искажённой кислородной плоскости имеется три длины O-O связи (272, 288 и 336 пм), на которых может расположиться атом водорода, присутствующий в структуре кристалла, выращенного в воздушной атмосфере. Атом водорода, образуя водородную связь с атомом кислорода, формирует дефект в виде гидроксильного комплекса OH^- . Присутствие атома водорода в структуре кристалла LiNbO_3 приводит к изменениям основных параметров полос поглощения на ИК-спектре в области валентных колебаний OH^- -групп. Это происходит за счёт того, что атом водорода имеет малый размер и обладает высокой чувствительностью к изменениям кристаллического поля, возникающим при изменении отношения Li/Nb и легировании кристалла. Присутствие атомов водорода в структуре кристалла LiNbO_3 приводит к образованию с основными (Li^+ и Nb^{5+}) и легирующими катионами (Me) комплексных дефектов: $\text{V}_{\text{Li}}\text{-OH}$, $\text{Nb}_{\text{Li}}\text{-OH}$, Me-OH , Me-OH-Me [2, 4].

Цель данной работы — методом спектроскопии ИК-поглощения в области валентных колебаний водородной связи исследовать особенности локализации легирующей примеси Cu^{2+} и их влияние на комплексные дефекты, связанные с OH^- -группами в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Cu}$ (0,015 и 0,46 мас. %).

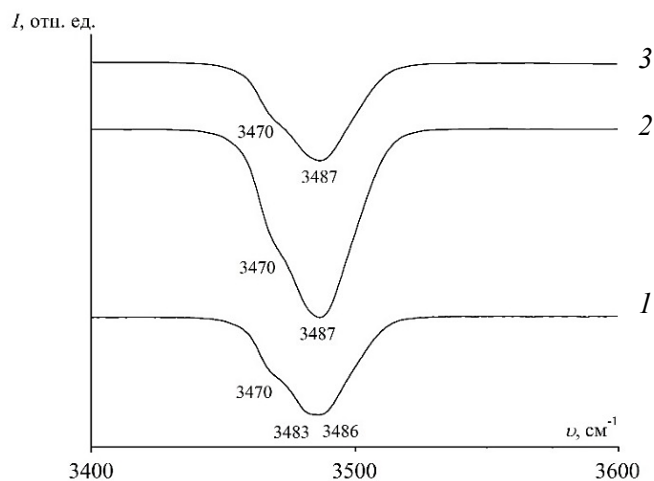
Методика эксперимента

Кристаллы выращивались в воздушной атмосфере методом Чохральского по единой методике на установке «Кристалл-2». Применялся метод прямого легирования конгруэнтного расплава, когда легирующая примесь вводится в расплав в виде соответствующего оксида квалификации о. с. ч. Подробно методика роста кристаллов и приготовления шихты описана в работе [3]. Кристаллические образцы для исследований имели форму прямоугольных параллелепипедов (размеры $\sim 8 \times 7 \times 6$ мм³) с рёбрами, совпадающими по направлению с кристаллофизическими осями X , Y , Z , где ось Z — полярная ось кристалла. Грани параллелепипедов тщательно полировались. Регистрация спектров производилась с помощью спектрометра Bruker VERTEX 70x.

Результаты и их обсуждение

Легированные кристаллы конгруэнтного состава обладают широкой полосой поглощения на ИК-спектре, состоящей из нескольких перекрывающихся компонентов. Многокомпонентность полос поглощения, соответствующих валентным колебаниям OH^- -групп связана с разным расположением атомов водорода в структуре кристалла LiNbO_3 [2, 4]. На положение атома водорода влияет отношение R (Li/Nb) и концентрация легирующей примеси. Полосы поглощения, относящиеся к валентным колебаниям OH^- -групп, можно разделить на несколько групп по диапазонам частот. К первой группе относятся полосы поглощения с частотой $3465\text{--}3490\text{ см}^{-1}$, связанные с нарушением стехиометрии кристалла вследствие формирования точечных дефектов $\text{V}_{\text{Li}}\text{Nb}_{\text{Li}}$. Диапазон частот полос поглощения второй группы на ИК-спектре $3490\text{--}3590\text{ см}^{-1}$ относится к образованию комплексных дефектов ($\text{Me}_{\text{Nb}}\text{OH}$, $\text{Me}_{\text{Li}}\text{OH}\text{--}\text{Me}_{\text{Nb}}$), формирующихся в результате изменения механизма вхождения легирующей примеси в структуру кристалла. К третьей группе с частотой $3100\text{--}3450$ и $3550\text{--}3580\text{ см}^{-1}$ относятся полосы поглощения, связанные с формированием в структуре легированных кристаллов кислородно-октаэдрических кластеров.

На рисунке приведены спектры ИК-поглощения монокристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$, $\text{LiNbO}_3\text{:Cu}$ (0,015 и 0,46 мас. %). Все наблюдаемые нами полосы поглощения имеют одинаковую поляризацию, перпендикулярную сегнетоэлектрической оси Z . В таблице приведены значения параметров линий спектров ИК-поглощения исследуемых кристаллов в области частот, соответствующих валентным колебаниям OH^- -групп. Регистрируемые полосы поглощения связаны с отклонением состава кристалла LiNbO_3 от стехиометрического, вследствие дефицита катионов Li^+ в его структуре [2, 3]. В кристалле конгруэнтного состава отношение R (Li/Nb) меньше единицы. Согласно сплит-модели Li -вакансий, в структуре кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ будут появляться точечные дефекты: отрицательно заряженные V_{Li}^- (вакансии Li) и положительно заряженные $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ (катионы Nb , расположенные в позициях катионов Li). Один точечный дефект ($\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$) приводит к появлению четырёх вакансий в позициях лития (V_{Li}^-) [5]. Отрицательно заряженный точечный дефект (V_{Li}^-) притягивает атом водорода, связанный с атомом кислорода водородной связью, и формирует комплексный дефект $\text{V}_{\text{Li}}\text{OH}$, на ИК-спектре ему соответствуют полосы поглощения в диапазоне частот $3465\text{--}3490\text{ см}^{-1}$ (см. рис. и табл.).



Спектры ИК-поглощения в области валентных колебаний OH^- -групп монокристаллов:
1 — $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$; 2 — $\text{LiNbO}_3\text{:Cu}$ (0,015 мас. %); 3 — $\text{LiNbO}_3\text{:Cu}$ (0,46 мас. %)

Медь является фоторефрактивной легирующей добавкой, поскольку под действием света ($\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$) изменяет заряд [6]. Таким образом, кристаллы $\text{LiNbO}_3\text{:Cu}$ (0,015 и 0,46 мас. %) проявляют фоторефрактивную реакцию не только потому, что содержат внутренние дефекты с локализованными

на них электронами, как в конгруэнтном кристалле LiNbO_3 конг, но и из-за того, что ионы меди перезаряжаются под действием света [7]. На ИК-спектрах поглощения для кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Cu}$ (0,015 мас. %) наблюдается рост интенсивности полос поглощения, для кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Cu}$ (0,46 мас. %) регистрируется увеличение полуширины (см. рис. и табл.). Вхождение легирующей примеси Cu^{2+} связано с разупорядочением катионной подрешётки и заметной деформацией кислородных октаэдров за счёт увеличения длин связи О-О. На ИК-спектре регистрируется новая полоса поглощения с частотой 3487 см^{-1} , связанная с этими преобразованиями.

Параметры линий в ИК-спектрах поглощения и концентрация OH^- -групп ($\text{C}(\text{OH}^-)/\text{см}^{-3}$) в кристаллах LiNbO_3 конг, $\text{LiNbO}_3\text{:Cu}$ (0,015 и 0,46 мас. %)

Кристалл	ν	I	S	Концентрация OH^- -групп, см^{-3}
LiNbO_3 конг	3470	0,044	10,224	$3,26 \cdot 10^{17}$
	3483	0,184	23,075	
	3486	0,338	27,848	
	3490	0,060	12,510	
$\text{LiNbO}_3\text{:Cu}$ (0,015 мас. %)	3470	0,111	14,648	$6,64 \cdot 10^{17}$
	3481	0,253	22,261	
	3487	0,130	16,372	
	3500	0,114	16,971	
$\text{LiNbO}_3\text{:Cu}$ (0,46 мас. %)	3470	0,060	13,854	$3,47 \cdot 10^{17}$
	3487	0,111	20,558	
	3490	0,114	17,760	
	3501	0,050	17,675	

Трансформации, наблюдаемые на ИК-спектре, коррелируют с изменениями в спектре комбинационного рассеяния света (КРС). Колебательные спектры обладают высокой чувствительностью к изменению взаимодействий между структурными единицами, а следовательно, и к различным перестройкам структуры кристалла (в том числе к перемене состояния его дефектности), возникающим при изменении состава. В работе [7] при исследовании спектра КРС в области частот ($500\text{--}800\text{ см}^{-1}$) для кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Cu}$ (0,015 мас. %) регистрировались две интенсивные линии с частотой 580 и 630 см^{-1} . Полуширина этих линий была больше, чем в кристалле стехиометрического состава. Это может быть связано с искажениями кислородных октаэдров NbO_6 вследствие введения в структуру кристалла катионов меди Cu^{2+} , которая имеет больший ионный радиус ($0,80\text{ Å}$), что приводит к уширению линий спектра КРС [7].

Из спектра ИК-поглощения можно рассчитать концентрацию OH^- -групп по методу Клавира [8]. Точность расчёта определяется сложностью спектра ИК-поглощения в области валентных колебаний OH^- -групп.

Данные таблицы показывают, что для кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Cu}$ (0,015 мас. %) наблюдается более высокая концентрация OH^- -групп, в кристалле LiNbO_3 конг она минимальна. Уменьшение концентрации дефектов, обусловленных присутствием OH^- -групп в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Cu}$ (0,015 и 0,46 мас. %) связано с разными механизмами вхождения легирующей примеси в структуру кристалла. Ионные радиусы катионов Nb^{5+} ($0,66\text{ Å}$), Li^+ ($0,68\text{ Å}$) и Cu^{2+} ($0,80\text{ Å}$) почти одинаковы [9]. Катионы Cu^{2+} могут заменять основные позиции как Li , так и Nb . Это связано с высокой подвижностью катионов меди по сравнению с катионами ниобия [10]. Согласно данным [11], когда концентрация катионов Cu^{2+} не превышает (0,05 мас. %), легирующая примесь замещает не позиции Li , а основные позиции Nb . Таким образом, образуется точечный дефектный центр (Cu^{3-}). Данный дефектный центр притягивает атом водорода, формируя комплексный дефект $\text{Cu}^{3-}\text{-OH}$. Концентрация катионов меди минимальна,

поэтому не проводит к смещению полос поглощения на ИК-спектре в длинноволновую область. Некоторое количество атома водорода притягивается также к отрицательно заряженным точечным дефектам (V_{Li}^-), формируя комплексный дефект V_{Li} -ОН. Концентрация ОН-групп для кристалла $LiNbO_3:Cu$ (0,015 мас. %) будет увеличиваться за счёт образования двух видов комплексных дефектов — Cu^{3-} -ОН и V_{Li} -ОН. Увеличение концентрации легирующей примеси Cu приводит к изменению локализации катионов меди в структуре кристалла. Катионы Cu^{2+} располагаются в основных позициях Li , формируя точечный дефект Cu_{Li}^+ [11]. Таким образом, атом водорода отталкивается от положительно заряженного точечного дефекта (Cu_{Li}^+) и формируется только один вид комплексного дефекта V_{Li} -ОН, поэтому концентрация ОН-групп для кристалла $LiNbO_3:Cu$ (0,46 мас. %) уменьшается.

Заключение

Исследованы спектры ИК-поглощения в области валентных колебаний ОН-групп кристаллов $LiNbO_3:Cu$ (0,015 и 0,46 мас. %). Все наблюдаемые на ИК-спектре изменения обусловлены нарушением стехиометрии в кристаллах. Вхождение легирующей примеси Cu^{2+} связано с разупорядочением катионной подрешётки и заметной деформацией кислородных октаэдров за счёт увеличения длины связи О-О. На ИК-спектре регистрируется новая полоса поглощения с частотой 3487 см^{-1} соответствующая комплексному дефекту V_{Li} -ОН. Расчет объёмной концентрации ОН-групп показал наименьшее значение для кристалла $LiNbO_3:Cu$ (0,46 мас. %) и наибольшее — для $LiNbO_3:Cu$ (0,015 мас. %) из-за изменения локализации катионов меди в структуре кристалла и формирования двух видов комплексных дефектов: Cu^{3-} -ОН и V_{Li} -ОН.

Список источников

1. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны / Н. В. Сидоров [и др.]. М.: Наука, 2003. 256 с.
2. Growth, defect structure, and THz application of stexiometric lithium niobate / K. Lengyel [et al.] // Applied Physics Reviews. 2015. Vol. 2. P. 040601–040628.
3. Фундаментальные аспекты технологии сильно легированных кристаллов ниобата лития / М. Н. Палатников [и др.]. Апатиты: КНЦ РАН, 2017. 241 с.
4. Hydrogen in lithium niobate / J. M. Cabrera [et al.] // Advances in Physics. 1996. Vol. 45, No. 5. P. 349–392.
5. Comparative study of defect structures in lithium niobate with different compositions / N. Iyi [et al.] // Journal Solid State Chemistry. 1992. Vol. 101. P. 340–352.
6. Raman spectra of copper-doped lithium niobate crystals as a function of excitation wavelength / A. A. Kruk [et al.] // J. Appl. Spectrosc. 2014. Vol. 1. P. 1–6.
7. Photorefractive properties of lithium niobate single crystals doped with copper / N. V. Sidorov [et al.] // J. Appl. Spectrosc. 2013. Vol. 80. P. 226–23.
8. Klauer S., Wohlecke M., Kapphan S. Influence of the H-D isotopic substitution on the protonic conductivity in $LiNbO_3$ crystal // Phys. Rev. B. 1992. Vol. 45. P. 2786–2799.
9. Shannon R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides // Acta Crystallogr. 1976. Vol. 32. P. 751–767.
10. Kuang M.-Q., Wu Sh.-Y., Zhang H.-M. Theoretical studies on the local structure and spin Hamiltonian parameters for the orthorhombic Cu^{2+} center in $LiNbO_3$ // Optik. 2012. Vol. 123, No. 18. P. 1601–1604.
11. Tsuboi T., Grinberg M., Kaczmarek S. M. Site symmetries of Cu ions in $LiNbO$ crystals // J. Alloys and Compounds. 2002. Vol. 341. P. 333–337.

References

1. Sidorov N. V., Volk T. R., Mavrin B. N., Kalinnikov V. T. *Niobat litiya: defecty, fotorefractciya, kolabatelniy spektr, polyaritony* [Lithium Niobate: Defects, Photorefraction, Vibrational Spectra Polaritons]. Moscow, Nauka, 2003, 255 p.

2. Lengyel K., Peter A., Kovacs L., Corradi G., Palfavi L., Hebling J., Unferdorben M., Dravecz G., Hajdara I., Szaller Zs., Polgar K. Growth, defect structure, and THz application of стехиометрической литиевой ниобате. *Applied Physics Reviews*, 2015, Vol. 2, P. 040601–040628.
3. Palatnikov M. N., Sidorov N. V., Makarova O. V., Biryukova I. V. *Fundamentalnye aspekty tekhnologii silno legirovannykh kristallov niobata litiya* [Fundamental aspects of technology of heavily alloyed lithium niobate crystals]. Apatity, KSC RAS, 2017, 241 p.
4. Cabrera J. M., Olivares J., Carrascosa M., Rams J., Müller R. and Diéguez E. Hydrogen in lithium niobate. *Advances in Physics*, 1996, Vol. 45, No. 5, pp. 349–392.
5. Iyi N., Kitamura K., Izumi F., Yamamoto J. K., Hayashi T., Asano H., Kimura S. Comparative study of defect structures in lithium niobate with different compositions. *Journal Solid State Chemistry*, 1992, Vol. 101, pp. 340–352.
6. Kruk A. A., Sidorov N. V., Yanichev A. A., Palatnikov M. N. Raman spectra of copper-doped lithium niobate crystals as a function of excitation wavelength. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2014, Vol. 1, pp. 1–6.
7. Sidorov N. V., Yanichev A. A., Gabain A. A., Palatnikov M. N., Smirnov A. N. Photorefractive properties of lithium niobate single crystals doped with copper. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2013, Vol. 80, P. 226–23.
8. Klauer S., Wohlecke M., Kapphan S. Influence of the H-D isotopic substitution on the protonic conductivity in LiNbO_3 crystal. *Physical Review B*, 1992, Vol. 45, pp. 2786.
9. Shannon R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallographica*, 1976, Vol. 32, pp. 751–767.
10. Kuang M.-Q., Wu Sh.-Y., Zhang H.-M. Theoretical studies on the local structure and spin Hamiltonian parameters for the orthorhombic Cu^{2+} center in LiNbO_3 . *Optik*, 2012, Vol. 123, No. 18, pp. 1601–1604.
11. Tsuboi T., Grinberg M., Kaczmarek S. M. Site symmetries of Cu ions in LiNbO crystals. *Journal of Alloys and Compounds*, 2002, Vol. 341, pp. 333–337.

Сведения об авторе

Л. А. Бобрева — кандидат технических наук, научный сотрудник.

Information about the author

L. A. Bobreva — PhD (Engineering), Researcher.

Статья поступила в редакцию 09.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 09.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.