

## Атомы Zn в ниобате лития и механизмы их вхождения в кристалл

Т. С. Черная, Б. А. Максимов, Т. Р. Волк, Н. М. Рубина\*, В. И. Симонов

Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова РАН  
117333 Москва, Россия

\* Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова  
119899 Москва, Россия

Поступила в редакцию 21 ноября 2000 г.

После переработки 21 декабря 2000 г.

Проведены прецизионные рентгеноструктурные исследования монокристаллов  $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}_x$ ,  $x = 0.0; 2.87; 5.20; 7.60$  ат.%. Обнаружено, что вхождение атомов Zn в Li-позицию сопровождается снижением концентрации собственных дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ . При  $x = 7.6\%$  происходит изменение локализации атомов Zn в решетке и наблюдается его частичное вхождение в позицию Nb. Тем самым установлена структурная природа “пороговой” концентрации Zn, проявляющейся в виде особенностей на концентрационных зависимостях различных оптических свойств. Структурная природа пороговой концентрации, по-видимому, является общей для всех нефоторефрактивных примесей (Mg, Zn, In, Sc) в  $\text{LiNbO}_3$ . Обсуждено изменение собственной дефектной структуры  $\text{LiNbO}_3$  при различной концентрации Zn.

PACS: 61.66.Fn

Ниобат лития относится к числу материалов, универсальных для оптических применений. Значительный интерес вызывают кристаллы  $\text{LiNbO}_3$  с примесями Mg, Zn, In, Sc, получившими название “нефоторефрактивных” или “устойчивых к оптическому искажению” (см. библиографию в обзорах [1, 2]) благодаря тому, что при определенных уровнях легирования эти примеси подавляют фоторефракцию не менее, чем на два порядка, тем самым повышая устойчивость кристаллов к воздействию интенсивного лазерного излучения. Легирование этими примесями приводит также к изменению ряда оптических свойств  $\text{LiNbO}_3$ . В результате многочисленных работ был сделан вывод о том, что основная роль ионов этого типа сводится к регулированию концентрации собственных (структурных) дефектов  $\text{LiNbO}_3$  [1, 2]. Напомним, что возникновение собственных дефектов в кристаллах  $\text{LiNbO}_3$  обусловлено их отклонением от стехиометрии – дефицитом по Li [1]. Согласно принятой в настоящее время модели, обоснованной структурными исследованиями [3–5], часть пустых Li-узлов заполнена атомами Nb, образующими характерные структурные дефекты<sup>1)</sup>  $\text{NbLi}^{4\bullet}$ . Их зарядовая компенсация осуществляется  $V'_{\text{Li}}$  [4, 6] либо  $V^5_{\text{Nb}}$  [1, 3]. В рамках этой модели предполагалось, что нефоторефрактивные ионы, входя в Li-позицию,

снижают концентрацию собственных дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  и, соответственно, концентрацию их компенсаторов. Локализация Mg в Li-позиции подтверждена структурными измерениями [7]. Именно снижение концентрации  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  рассматривалось как основная причина общего влияния нефоторефрактивных примесей на оптические свойства  $\text{LiNbO}_3$  [1, 2]. Наиболее наглядной демонстрацией общности их влияния является существование особенностей (экстремумов, скачков или изломов) на концентрационных зависимостях различных оптических свойств при некоторых “пороговых” концентрациях (например, максимумов на концентрационных зависимостях температуры 90-градусного синхронизма при ГВГ, одновременных смещений полос ИК поглощения и т. д.). Значения пороговых концентраций близки для двухвалентных ионов Mg и Zn (5–6 и 7–8 ат.%), соответственно) и трехвалентных ионов In и Sc (1.5–2%). Природа пороговых концентраций является предметом дискуссий [1, 2, 8–10], в частности, высказывалось предположение о ее связи с изменением локализации легирующих атомов в решетке [1, 2, 8]. Однако до настоящего времени все структурные модели вхождения нефоторефрактивных ионов в решетку  $\text{LiNbO}_3$  и обсуждение связи пороговых концентраций с изменением дефектной структуры были основаны только на данных химического анализа [9, 10] и спектроскопических тестах [1, 2] без структурных исследований.

<sup>1)</sup> Используются обозначения Крёгера – Винка – жирная точка и штрих для дефектов заряженных соответственно положительно и отрицательно относительно решетки.

Таблица 1

**Структурные параметры монокристаллов  $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}_x$   
пространственная группа симметрии  $R3c$**

Zn: 0,0 моль.%; $a = 5.149(1) \text{ \AA}$ ; $c = 13.862(2) \text{ \AA}$ ; $R = 0.011$ , $R_w = 0.011$						
Атомы	кратность позиции	заселенность позиции, %	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B_{3\text{ф}}, \text{ \AA}^2$
Nb	6	100.0(2)	0	0	0	0.41
(Li, Nb)	6	95.2(3)	0	0	0.2810(1)	0.99
O	18	100.0(2)	0.0482(1)	0.3432(1)	0.0645(2)	0.54
Zn: 2,87 моль.%; $a = 5.150(1) \text{ \AA}$ ; $c = 13.861(2) \text{ \AA}$ ; $R = 0.009$ , $R_w = 0.008$						
Nb	6	100.0(3)	0	0	0	0.39
(Li, Zn, Nb)	6	94.4(6)	0	0	0.27786(1)	1.00
O	18	100.0(5)	0.0479(1)	0.3429(1)	0.0640(2)	0.59
Zn: 5,2 моль.%; $a = 5.151(1) \text{ \AA}$ ; $c = 13.862(2) \text{ \AA}$ ; $R = 0.011$ , $R_w = 0.010$						
Nb	6	100.0(2)	0	0	0	0.45
(Li, Zn)	6	95.2(3)	0	0	0.2810(1)	0.95
O	18	100.0(2)	0.0482(1)	0.3432(1)	0.0645(2)	0.63
Zn: 7,6 моль.%; $a = 5.152(1) \text{ \AA}$ ; $c = 13.867(2) \text{ \AA}$ ; $R = 0.016$ , $R_w = 0.014$						
(Nb, Zn)	6	99.6(8)	0	0	0	0.42
(Li, Zn)	6	99.9(4)	0	0	0.2774(1)	0.89
O	18	100.0(5)	0.0485(1)	0.3438(1)	0.0633(2)	0.57

Данное прецизионное рентгеноструктурное исследование было направлено на определение локализации атомов Zn при различной концентрации в решетке  $\text{LiNbO}_3$ . Основная цель работы – проследить влияние Zn на собственную дефектную структуру  $\text{LiNbO}_3$  и проанализировать структурную природу пороговой концентрации. Выбор примеси определялся тем, что наиболее высокая пороговая концентрация Zn ( $\sim 7\%$ ) обеспечивает наибольшую надежность полученных оценок.

Монодоменные кристаллы выращивались методом Чохральского из конгруэнтного расплава ( $[\text{Li}_2\text{O}]/[\text{Nb}_2\text{O}_5] = 48.5:51.5$  моль.%; цинк добавлялся в расплав в форме оксида. Исследовались образцы с содержанием цинка в кристаллах 0.0; 2.87; 5.20; 7.60 ат.%. Способ монодоменизации описан в [11].

Рентгеновские эксперименты проводились на образцах сферической формы диаметром от 0.15(1) до 0.28(1) мм. Измерения осуществлялись на дифрактометре CAD-4F фирмы Энраф-Нониус с использованием Mo  $K\alpha$ -излучения. Регистрировались дифракционные рефлексы в полной сфере отражений обратного пространства с ограничением по углам рассеяния  $2\theta \leq 100^\circ$ . Для разных образцов получены массивы интенсивностей с  $I \geq 3\sigma(I)$ , содержащие от 3559 до 5092 отражений. Усреднение эквивалентных по симметрии рефлексов привело к рабочим массивам объемом от 640 до 943 независимых структурных ам-

плитуд. Факторы расходимости при усреднении не превышали 2.2%. Максимальное число уточняемых структурных параметров даже при учете анизотропии и ангармонизма тепловых колебаний атомов не превышало 28. Вычисления проводились по комплексу программ Prometheus [12].

Структура  $\text{LiNbO}_3$  реализуется в рамках пространственной группы симметрии  $R3c$  с параметрами элементарной ячейки матричного кристалла в гексагональной установке  $a = 5.149(1)$  и  $c = 13.862(2) \text{ \AA}$ . Уточнение структурных моделей осуществлялось методом наименьших квадратов в полноматричном варианте с применением пошагового сканирования в случае сильной корреляции между уточняемыми параметрами [13]. Наличие корреляций существенно затрудняло надежное определение заселенностей атомами своих позиций. Заключительные факторы расходимости между вычисленными по моделям и экспериментальными модулями структурных амплитуд оказались в пределах 0.90–1.62% для обычных и 0.79–1.38% для весовых  $R$ -факторов. В таблице приведены полученные в работе основные структурные параметры исследованных монокристаллов. Большое число экспериментальных структурных амплитуд, приходящихся на каждый уточняемый параметр, и низкие  $\sim 1\%$   $R$ -факторы свидетельствуют о надежности полученных результатов.

Кристаллическая структура ниобата лития  $\text{LiNbO}_3$  стехиометрического состава: (а) плотнейшая упаковка из атомов O (крупные сферы) и размещение атомов Nb (темные сферы) и Li (светлые сферы) в октаэдрических пустотах упаковки; (b) изображена часть Nb- и Li-октаэдров, видна пара таких октаэдров с общей гранью

Основным принципиально новым результатом данной работы является обнаружение локализации части ионов Zn в позиции Nb при концентрации 7.6% (см. таблицу), то есть при концентрации, лежащей в области “порогового” изменения свойств [2]. Предварительные измерения в кристаллах с 8.2% Zn приводят к такому же выводу о локализации Zn. При более низких концентрациях Zn внедряется только в Li-позиции, вытесняя  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  и частично замещая Li. Тем самым подтверждено априорное предположение, высказанное на основе совокупности спектроскопических данных [1, 2] и модельных расчетов [8], о связи пороговых концентраций нефоторефрактивных ионов с их входением одновременно в две базисные катионные позиции.

Рассмотрим более подробно “поэтапное” изменение собственной дефектной структуры  $\text{LiNbO}_3$  при входении ионов Zn с увеличивающейся концентрацией. Обсуждение проводится в рамках модели [4, 7]. Отметим, что состав нелегированного кристалла согласуется с литературными данными для конгруэнтных кристаллов [3-5] и может быть схематически представлен известной формулой  $[\text{Li}_{1-5x}\text{Nb}_x\Box_{4x}][\text{Nb}]\text{O}_3$  (где  $\Box$  – обозначение вакансий, а первая и вторая квадратные скобки соответствуют Li- и Nb-узлам). В соответствии с упомянутыми выше априорными предположениями входение Zn в Li-позицию сопровождается снижением концентрации  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  (таблица); в кристалле с 5.2% Zn они полностью отсутствуют. Согласно модели [4, 6] собственный дефект  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  компенсируется  $4V_{\text{Li}}$ ; логично

предположить, что ион Zn в Li-позиции  $\text{Zn}_{\text{Li}}^{\bullet}$  компенсируется  $V'_{\text{Li}}$ , и схематически представить формулу кристалла с 5.5% Zn как  $[\text{Li}_{1-2x}\text{Zn}_x\Box_x][\text{Nb}]\text{O}_3$ . Таким образом, замещение  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  ионами Zn сопровождается одновременно снижением концентрации Li-вакансий. Такое изменение дефектной структуры подтверждается тем фактом, что значения постоянных решетки  $a$  и  $c$  при концентрациях 2.87 и 5.2% Zn практически совпадают с величинами для нелегированного кристалла (таблица), несмотря на различие ионных радиусов  $\text{Li}^+$  и  $\text{Zn}^{2+}$  (64 и 74 pm, соответственно [14]). Это отклонение от закона Вегарда можно объяснить “уплотнением” решетки за счет исчезновения вакансий [15].

Вхождение Zn в Nb-позицию требует изменения условий компенсации. Модельный расчет показывает [8], что в случае внедрения двухвалентных ионов в обе катионные позиции вероятен механизм самокомпенсации, при котором  $\text{Zn}_{\text{Nb}}^{3\bullet}$  – компенсируется  $3\text{Zn}_{\text{Li}}^{\bullet}$ . Требуемое условием самокомпенсации соотношение концентраций  $[\text{Zn}_{\text{Nb}}]/[\text{Zn}_{\text{Li}}] = 1:3$  для кристалла с 7.6% Zn в первом приближении выполняется (таблица). Это дает основание полагать, что механизм самокомпенсации реализуется и формула кристалла для  $[\text{Zn}] \geq 7.6\%$  может быть схематически представлена в виде  $[\text{Li}_{1-3y}\text{Zn}_{3y}][\text{Nb}_{1-y}\text{Zn}_y]\text{O}_3$ . Поскольку условие самокомпенсации не требует участия  $V_{\text{Li}}$ , их концентрация при “пороговой” концентрации Zn спадает до нуля.

Рисунки а и b, на которых представлены изображения структуры  $\text{LiNbO}_3$  стехиометрического состава

ва, дают возможность наглядно представить те изменения в строении кристалла, которые происходят при допировании его цинком. Структура  $\text{LiNbO}_3$  представляет собой плотнейшую гексагональную упаковку из атомов O, в которой по 1/3 октаэдров занято соответственно атомами Nb и Li, а последняя треть октаэдров пуста. Рисунок а демонстрирует плотнейшую упаковку и размещение ниобия и лития в октаэдрических пустотах упаковки. На рисунке б для ясности выделено несколько Nb- и Li-октаэдров. В матричном кристалле при наличии ниобия в позициях лития появляются пары Nb октаэдров с общей гранью. Из кристаллохимии известно существование таких редких конфигураций, в которых два высокозарядных катиона находятся на относительно близком расстоянии. При допировании  $\text{LiNbO}_3$  атомами Zn пары из двух Nb-октаэдров замещаются парами из Nb-, Zn-октаэдров; при полном исчезновении пар Nb–Nb-октаэдров можно говорить о первом структурном пороге (в области концентраций  $3 < [\text{Zn}] < 5\%$ ). В этой области концентраций наблюдаются немонотонности на концентрационных зависимостях электрооптических коэффициентов  $n_{13}$  и  $n_{33}$  [15]; другие свойства аномалий не обнаруживаются. При замещении Nb цинком в базисных позициях появляются пары из Li- и Zn-октаэдров; пары из Zn- и Nb-октаэдров при этом сохраняются. С малой вероятностью могут появиться пары из Zn–Zn-октаэдров.

Таким образом, настоящее исследование подтвердило априорное предположение о вытеснении атомами Zn избыточного Nb из Li-позиций и установило структурную природу пороговой концентрации Zn ( $\sim 7\%$ ), проявляющуюся в виде особенности на концентрационных зависимостях оптических свойств. Пороговая концентрация Zn соответствует изменению катионной позиции иона Zn и исчезновению Li-вакансий из решетки. Этот вывод, вероятно, можно распространить на все семейство нефоторефрак-

тивных примесей (Mg, Zn, In, Sc) в  $\text{LiNbO}_3$  в силу общности свойств этих составов.

Работа осуществлялась при частичном финансировании по гранту # 00-15-96633 поддержки ведущих научных школ, по гранту Российского фонда фундаментальных исследований (грант # 00-02-16624) и по гранту INTAS #96-0599.

1. O. F. Schirmer, O. Thiemann, and M. Woehlecke, *J. Phys. Chem. Solids* **52**, 185 (1991).
2. T. Volk, M. Wöhlecke, N. Rubinina et al., *Ferroelectrics* **183**, 291 (1996).
3. S. C. Abrahams and P. March, *Acta Cryst.* **B42**, 61 (1986).
4. N. Iyi, K. Kitamura, F. Izumi et al., *J. of Solid State Chemistry* **101**, 340 (1992).
5. N. Zotov, H. Boysen, F. Frey et al., *J. of Solid State Chemistry* **101**, 340 (1992).
6. P. Lerner, C. Legras, and J. P. Dumas, *J. Cryst. Growth* **3/4**, 231, (1968).
7. B. C. Grabmayer and F. Otto, *J. Cryst. Growth* **79**, 682 (1986).
8. H. Donnerberg, S. M. Tomlinson, C. R. A. Catlow, and O. F. Schirmer, *Phys. Rev.* **B44**, 4877 (1991).
9. B. C. Grabmayer, W. Wersing, and W. Koestler, *J. Cryst. Growth* **110**, 339 (1991).
10. N. Iyi, K. Kitamura, Y. Yajima et al., *J. Solid State Chem.* **118**, 148 (1995).
11. Z. I. Ivanova, A. I. Kovrigin, G. V. Luchinskii et al., *Kvantovaya Elektronika* (in Russian) **7**, 1013, (1980).
12. M. N. Zucker, E. Perenthaler, W. F. Kuhs et al., *J. Appl. Cryst.* **16**, 358 (1983).
13. Т. С. Черная, Н. Н. Быданов, Л. А. Мурадян и др., *Кристаллография* **33**, 75 (1988).
14. R. D. Shannon and C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr.* **B25**, 925, (1969).
15. F. Abdi, M. Aillerie, M. Fontana et al., *Appl. Phys.* **B68**, 795 (1999).