

Министерство науки и высшего образования  
Российской Федерации  
Федеральное государственное  
бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ  
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,  
НАНОСТРУКТУР  
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS  
OF THE STUDY OF CLUSTERS,  
NANOSTRUCTURES AND  
NANOMATERIALS**

**FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY  
IZUČENIÂ KLASTEROV,  
NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV**

выпуск 13

ТВЕРЬ 2021

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в журнале «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

**Официальный сайт издания в сети Интернет:**

**<https://www.physchemaspects.ru>**

**Ф50** Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Издательство Тверского государственного университета, 2021. – Вып. 13. – 956 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС77-47789 от 13.12.2011.

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Журнал предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

*Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials*

*Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov*

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2021

© Тверской государственной  
университет, 2021

УДК 543.422.3:546.34: 548.4:548.55:004.942

Оригинальная статья

## СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ЛЕГИРУЮЩИХ ИОНОВ ИТТРИЯ И БОРА НА ОБРАЗОВАНИЕ ДЕФЕКТОВ В КРИСТАЛЛАХ НИОБАТА ЛИТИЯ

О.Р. Стародуб, В.М. Воскресенский, Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников  
Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья  
им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФГБУН Федерального  
исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук»  
184209, Россия, Мурманская область, Апатиты, Академгородок, 26а  
ol\_star@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.411

**Аннотация:** Кристалл ниобата лития, являющийся широко используемым и весьма востребованным в настоящее время нелинейно-оптическим материалом, примечателен своей способностью к варьированию широкого спектра сегнетоэлектрических и нелинейно-оптических характеристик в зависимости от типа и концентрации примесного иона, а также от соотношения  $Li/Nb$ . На основе разработанного нами подхода к моделированию кластеров в кристалле ниобата лития, в котором рост кластера идёт не элементарными ячейками, а кислородными октаэдрами, проведён сравнительный анализ особенностей внедрения в кристалл примесных ионов иттрия и бора с одинаковым зарядом  $+3$ . Показано, что встраивание, вследствие различного ионного радиуса, идёт по двум механизмам: если для металла иттрия действует обычный механизм, когда примесной ион локализуется внутри кислородного октаэдра, то ион неметаллического элемента бора встраивается в тетраэдрические пустоты структуры, а именно в кислородные плоскости, образующие октаэдр. При этом влияние данных примесных ионов на одну из важнейших характеристик ниобата лития оказывается диаметрально противоположным: иттрий усиливает фоторефрактивный эффект, бор – понижает, что необходимо учитывать при направлении целевого использования кристаллов ниобата лития.

*Ключевые слова:* ниобат лития, моделирование, кластеры, вакансионные модели, дефекты подрешётки, монокристаллы, сегнетоэлектрики.

### 1. Введение

Кристалл ниобата лития  $LiNbO_3$  в настоящее время является широко используемым и весьма востребованным нелинейно-оптическим функциональным материалом для преобразования оптического излучения и записи информации. Качество кристаллов ниобата лития и фоторефрактивный эффект определяются, в том числе, типами примесных ионов, особенностями их локализации в структуре кристалла, особенностями комплексных и точечных дефектов [1-3]. Важной отличительной характеристикой структуры кристалла ниобата лития является возможность широкого варьирования сегнетоэлектрических и нелинейно-оптических характеристик путем изменения геометрии кислородно-октаэдрических кластеров  $VO_6$  и дипольного упорядочения структурных единиц катионной подрешетки ( $B$  – основной,  $Nb^{5+}$ ,  $Li^+$  или

примесный катион). Композиционная и оптическая неоднородность кристалла  $LiNbO_3$  приводит к возникновению в первичной (основной) структуре кристалла ниобата лития сложных ионных комплексов, нано- и микроструктур, образуя широко развитую вторичную (дефектную) структуру кристалла [4-7]. Важную информацию о дефектной структуре кристалла позволяет получить компьютерное моделирование в сочетании с рентгеноструктурным анализом и данными колебательной спектроскопии. Такой подход даёт возможность прогнозировать свойства кристалла, а также исследовать строение кластеров, оказывающее влияние на сегнетоэлектрические и нелинейно-оптические характеристики ниобата лития [8, 9]. Исследование формирования кластеров различного размера, состава и формы в структуре кристалла  $LiNbO_3$  представляет значительный практический интерес при создании материалов с максимальной композиционной однородностью для различных приложений в нелинейной оптике [3-5].

Нами было выполнено компьютерное моделирование образования различных кислородно-октаэдрических кластеров в кристалле ниобата лития. Использовался новый, разработанный нами, подход, при котором рост кластера осуществлялся не за счет присоединения новых элементарных ячеек, а за счет присоединения новых кислородных октаэдров. Рассматривались как чистые кристаллы  $LiNbO_3$  с различным соотношением  $Li/Nb$ , так и кристаллы с примесным ионом с зарядом +3 [11, 12]. Методика расчетов подробно изложена в более ранних наших работах [10-12].

## **2. Методика расчетов**

Было проведено моделирование кластеров ниобата лития, легированных примесным ионом  $3+$ . Вследствие особенностей программы, радиус иона не учитывается, учитываются только заряд, дипольный момент и электроотрицательность кластера. На основании полученных данных, а также картин фотоиндуцированного рассеяния света (ФИРС) и спектров комбинационного рассеяния света (КРС) нами были сделаны выводы о роли легирующих добавок бора и иттрия в дефектообразовании кристалла. Отличительной особенностью наших расчётов, схема которых подробно описана в работах [11, 12], является, как было сказано выше, то, что они ведутся на основании кислородных октаэдров, а не элементарных ячеек. Это позволяет избежать разорванности на границе кислородных октаэдров, что в случае с бором, оказывается значимым преимуществом метода. Также подобный подход сохраняет электронейтральность исследуемых кластеров, чего не даёт модель, основанная на элементарных ячейках.

Расчёты полной энергии взаимодействия в кислородно-октаэдрическом кластере выполнялись программой KeClast и комплекса

программ минимизации энергии, разработанного нами, с выявлением так называемых «критических» атомов (т.е. таких, чья суммарная энергия парных взаимодействий с другими атомами положительна) и позволяющего минимизировать энергию кластеров не только за счет удаления «критических» атомов, но и за счёт их движения. По полученным данным производился сравнительный анализ структур кластера ниобата лития до и после минимизации энергии. Расчётные данные взяты из результатов рентгеноструктурного анализа [13]. Подробнее о методике изложено в работах [10-12]. Для моделирования точечных дефектов в кластере используется программа KeClast, которая рассчитывает энергии парных взаимодействий ионов и минимизирует её, удаляя, так называемые, «критические» ионы. Работа программы завершается в тот момент, когда удаление какого-либо иона повышает общую энергию кластера, что означает ухудшение стабильности кластера. На втором этапе расчёта моделируется собственно структура кристалла созданным нами комплексом KeClast-2, где процесс оптимизации представляет собой уже два последовательных этапа: кроме удаления «критических» ионов, рассчитывается и их движение, что опять-таки понижает энергию моделируемого кластера [10]. В качестве входных параметров используются следующие параметры: формальные заряды ионов, их координаты, полученные на основе рентгеноструктурных данных из законов симметрии и пространственных групп. Полную энергию кластера рассчитывают с применением потенциалов кулоновского притяжения и Борна-Майера для аппроксимации обменное парное ионное взаимодействие. Для минимизации энергии кластера используется итерационный метод удаления «критических» ионов. По полученным данным проводится сравнительный анализ структур кластера ниобата лития до и после минимизации энергии. Расчёт ведется на основании именно кислородных октаэдров, а не элементарных ячеек. После оптимизации энергетической составляющей для каждой позиции, ион или вакансия помещается в ту позицию, где полная энергия кластера оказывается минимальной. На этом месте ион (или вакансия) фиксируется, замена другим типом иона или вакансии не предусматривается. Кроме случайного заброса, предполагается возможность принудительного размещения ионов. Итерация повторяется до полного заполнения всех октаэдров.

### **3. Результаты и их обсуждение**

Металлический ион иттрия и неметаллический ион бора имеют один и тот же заряд  $3+$ . При этом их ионные радиусы и электронные конфигурации существенно различаются. Ионный радиус иттрия составляет от 0,104 до 0,122 нм, бора – 0,023 нм. Эти отличия приводят к различному

механизму встраивания ионов в кристаллическую структуру ниобата лития и влиянию на эффект фоторефракции. Если бор снижает фоторефрактивный эффект, то иттрий его усиливает, что позволяет использовать кристаллы ниобата лития в совершенно различных направлениях.

Электронная конфигурация бора  $[He]2s^2 2p^1$ . В возбужденном состоянии электроны валентной оболочки бора распариваются, оставляя в любом случае одну свободную орбиталь, что делает бор мощным акцептором неподеленных электронных пар. Бор имеет весьма маленький радиус иона, потому внутри кислородных октаэдров он встраиваться не может, зато может встраиваться в плоскость этих октаэдров, существенно их искажая и изменяя тем самым электрооптические свойства кристалла. В работе [15] описаны выявленные закономерности легирования бором. Существенно особенностью является то, что элемент бор встраивается в тетраэдрические пустоты структуры кристалла лишь в следовых количествах, несмотря на значительное присутствие  $B_2O_3$  в шихте. Однако, даже следовых количеств бора достаточно, чтобы заметно улучшить характеристики кристалла ниобата лития и снизить фоторефрактивный эффект, поскольку при этом заметно искажаются кислородно-октаэдрические кластеры  $NbO_6$  и изменяется порядок расположения катионов вдоль полярной оси [15].

Таблица 1. Анализ КРС конгруэнтного (1) и легированного иттрием с 0,46 масс.% (2) кристаллов ниобата лития.

Изменение пиков при легировании	$Y(ZX)Y$ , частота, нм		$Y(ZZ)Y$ , частота, нм		$Z(YY)Z$ , частота, нм		$Z(YX)Z$ , частота, нм	
	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)
Появление		686				267		268 663
Исчезновение			178		84 416 739		94 194 424 632 739	
Смещение	262 369 432 878	261 368 434 877	251 275 331 589 684 879	253 273 329 582 683 875	152 190 237 333 365 431 605 664 873	153 191 238 328 362 432 594 665 874	120 152 185 237 333 365 432 579 607 873	113 153 190 238 327 359 430 578 602 874

Электронная конфигурация иттрия  $[Kr]4d^1 5s^2$ . здесь, как и у прочих

элементов группы скандия, заполнение идёт по правилу  $(n+l)$ , то есть сначала заполняется  $s$ -электронами 5 уровень, затем  $d$ -электронами четвёртый. Ниобий также, как и иттрий, относится к группе скандия, потому иттрий с успехом вытесняет его в вакантные октаэдры, тем самым снижая электроотрицательность кластера  $NbO_6$ . Фоторефрактивный эффект при этом увеличивается. Однако на спектрах КРС мы видим уширение второстепенных линий, что свидетельствует об организации микроструктур в кристалле  $LiNbO_3$  [12, 14].

Сравнение КРС конгруэнтного номинально чистого кристалла ниобата лития и кристалла, легированного иттрием, позволило обнаружить, кроме естественного смещения пиков, исчезновение некоторых пиков, характерных для конгруэнтного кристалла. Сравнительные данные даны в Таблице 1. На рис. 1-3 приведены спектры комбинационного рассеяния света в видимой области для кристаллов ниобата лития различного состава: стехиометрического, конгруэнтных, легированных бором в разной концентрации и иттрием.

Особенности индикатрисы спекл-структуры фотоиндуцированного рассеяния света кристаллов  $LiNbO_3:Y$  и  $LiNbO_3:B$  исследованы в [14-16].

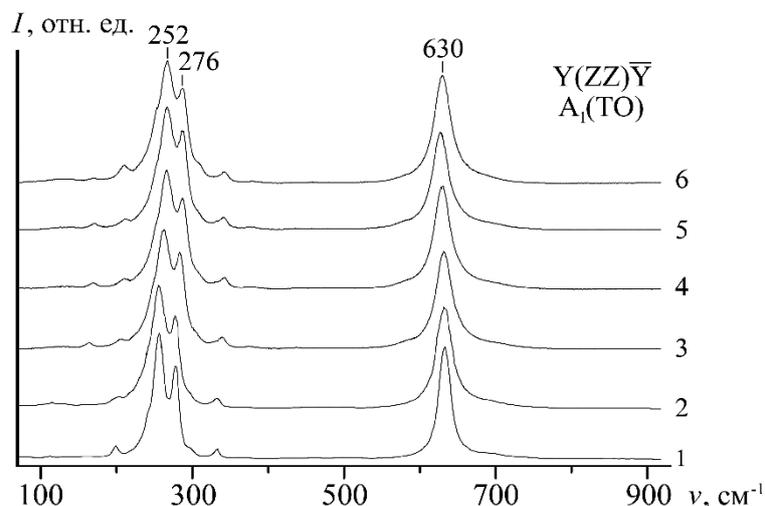


Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния света в видимой области кристаллов ниобата лития различного состава. Геометрия рассеяния  $180^\circ$ ,  $Y(ZZ)\bar{Y}$ . здесь 1 – стехиометрический кристалл, 2 – конгруэнтный, 3-6 – выращенные из шихты с различной концентрацией  $B_2O_3$ , мол. %: 3 – 0,55, 4 – 0,69, 5 – 0,83, 6 – 1,24.

Для кристалла  $LiNbO_3:Y$  характерно anomalously быстрое, в течение примерно 1 секунды, раскрытие индикатрисы, в то время как для многих прочих кристаллов ниобата лития, чистых номинально или легированных, раскрытие происходит в течение 1 минуты. Факт быстрого раскрытия спекл-

структуры индикатрисы ФИРС свидетельствует также о том, что в кристалле  $LiNbO_3:Y$  доминирует фотовольтаический механизм эффекта фоторефракции над диффузионным механизмом.

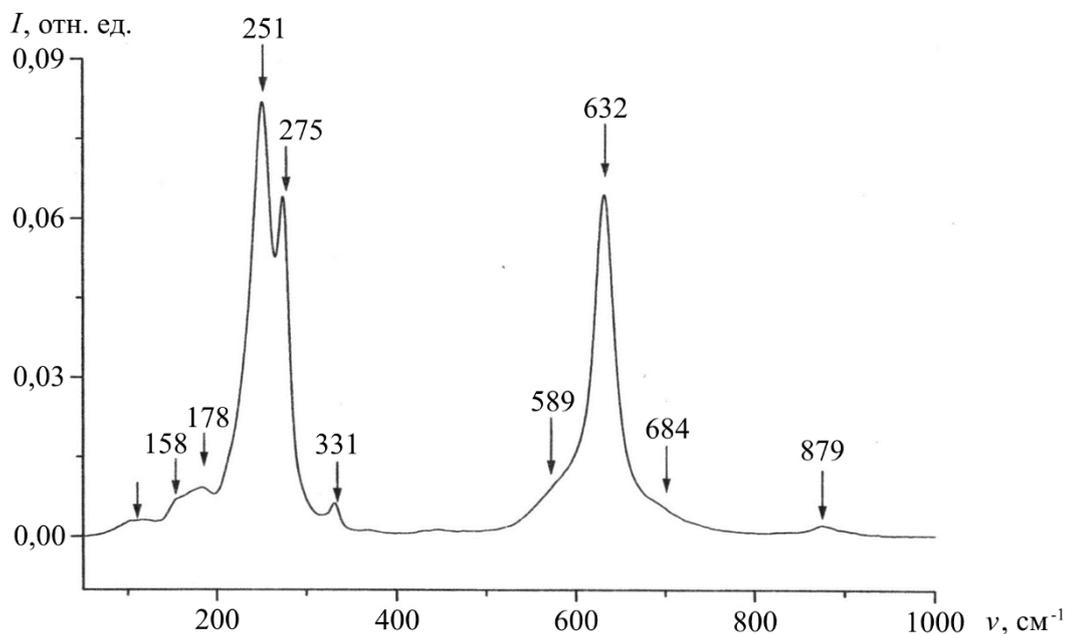


Рис. 2. Спектр комбинационного рассеяния света в видимой области кристалла ниобата лития конгруэнтного состава. Геометрия рассеяния  $180^\circ$ ,  $Y(ZZ)\bar{Y}$ .

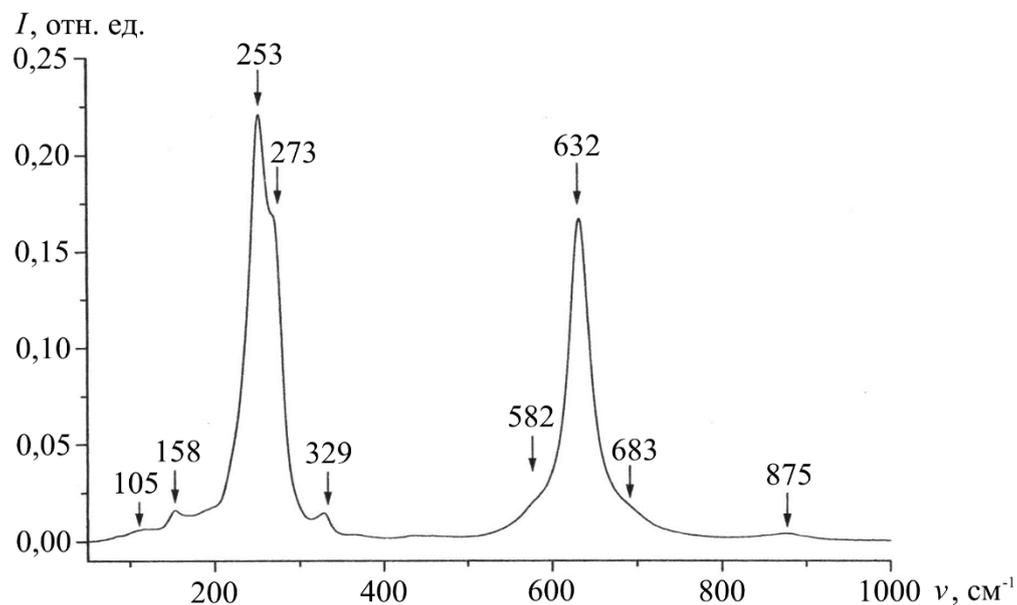


Рис. 3. Спектр комбинационного рассеяния света в видимой области кристалла ниобата лития, легированного иттрием 0,46 масс.%. Геометрия рассеяния  $180^\circ$ ,  $Y(ZZ)\bar{Y}$ .

Для кристаллов, легированных бором, наблюдается деление центрального пятна ФИРС на две части, что свидетельствует о

двулучепреломлении в кристалле и более высоком его оптическом качестве.

Иттрий, встраиваясь внутрь кислородных октаэдров, вытесняет ниобий, и, тем самым, уменьшает электроотрицательность кластера ниобата лития. Расчеты, проведенные нами, показывают, что легирование иттрием приводит к образованию в кластере локальных упорядоченных структур [12]. Таким образом, наши расчёты подтверждают данные КРС о том, что при легировании иттрием конгруэнтного кристалла ниобата лития происходит образование микрокластеров с локальным упорядочением структуры.

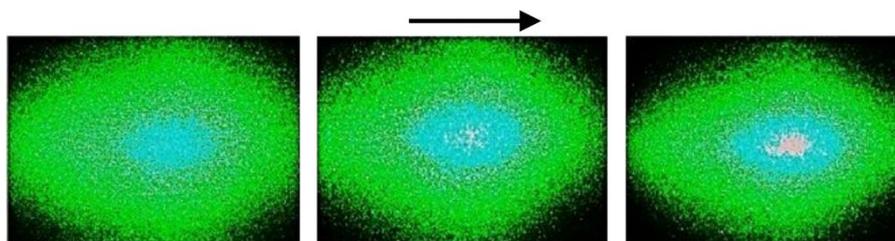


Рис. 4. Картины ФИРС кристалла ниобата лития, легированного иттрием,  $\lambda = 532$  нм. Мощность возбуждающего излучения  $P = 160$  мВт,  $LiNbO_3 : Y$  (0,46 масс.%). Стрелкой показано направление полярной оси  $Z$  кристалла.

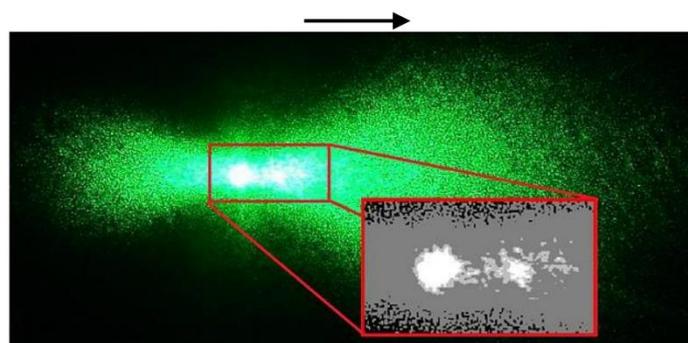


Рис. 5. Картины ФИРС кристалла ниобата лития, легированного бором,  $\lambda = 532$  нм. Мощность возбуждающего излучения  $P = 160$  мВт,  $LiNbO_3 : B$  (0,12 масс.%). Стрелкой показано направление полярной оси  $Z$  кристалла.

#### 4. Заключение

Метод, разработанный нами, для расчета кластеров в кристалле ниобата лития на основании кислородных октаэдров даёт возможность избежать разорванности кислородных кластеров на границе исследуемого фрагмента кристалла и обеспечивает сохранность электронейтральности модельного кластера. Обнаружено, что легирующие ионы иттрия и бора, несмотря на разницу в способе их встраивания в структуру кристалла, воздействуют на  $Nb_{Li}$ , вытесняя его в вакансионные октаэдры, тем самым создавая внутри кристалла микроструктуры с большей упорядоченностью. Также установлено, что введение легирующего иона с зарядом 3+ даёт

оптимум по энергии при таком соотношении  $Li/Nb$ , которое близко к конгруэнтному значению. Также обнаружено, что на спектрах КРС при легировании иттрием при геометрии рассеяния в  $180^\circ$  наблюдается исчезновение некоторых пиков, что свидетельствует об образовании микрокластеров с локальным структурным упорядочением.

**Библиографический список:**

1. Кузьминов, Ю.С. Электрооптический и нелинейнооптический кристалл ниобата лития / Ю.С. Кузьминов. – М.: Наука, 1987. – 264 с.
2. Volk, T. Lithium niobate. Defects, photorefraction and ferroelectric switching / T. Volk, M. Wohlecke. – Berlin: Springer, 2008. – 250 p. DOI: 10.1007/978-3-540-70766-0.
3. Сидоров, Н.В. Исследование фоторефрактивных свойств кристаллов ниобата лития методами комбинационного и фотоиндуцированного рассеяния света / Н.В. Сидоров, Н.А. Теплякова, М.Н. Палатников // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2017. – Вып. 9. – С. 442-448. DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.442.
4. Fontana, M.D. Microstructure and defects probed by Raman spectroscopy in lithium niobate crystals and devices / M.D. Fontana, P. Bourson // Applied Physics Reviews. – 2015. – V. 2. – I. 4. – P. 040602-1-040602-14. DOI: 10.1063/1.4934203.
5. Schröder, M. Conducting domain walls in lithium niobate single crystals / M. Schröder, A. Haußmann, A. Thiessen, et al. // Advanced Functional Materials. – 2012. – V. 22. – I. 18. – P. 3936-3944. DOI: 10.1002/adfm.201201174.
6. Бурачас, С.Ф. Влияние кластерных дефектов переменного состава на оптические и радиационные характеристики оксидных кристаллов / С.Ф. Бурачас, А.А. Васильев, М.С. Ипполитов и др. // Кристаллография. – 2007. – Т. 52. – № 6. – С. 1124-1130.
7. Kokhanchik, L.S. Characterization of electron-beam recorded microdomain patterns on the nonpolar surface of  $LiNbO_3$  crystal by nondestructive methods / L.S. Kokhanchik, R.V. Gainutdinov, E.D. Mishina, S.D. Lavrov, T.R. Volk // Applied Physics Letters. – 2014. – V. 105. – I. 14. – P. 142901-1-142901-4. DOI: 10.1063/1.4897279.
8. Donnerberg, H. Computer-simulation studies of intrinsic defects in  $LiNbO_3$  crystals / H. Donnerberg, S.M. Tomlinson, C.R.A. Catlow, O.F. Schirmer // Physical Review B. – 1989. – V. 40. – I. 17. – P. 11909-11916. DOI: 10.1103/physrevb.40.11909.
9. Zotov, N. Cation substitution models of congruent  $LiNbO_3$  investigated by X-ray and neutron powder diffraction / N. Zotov, H. Boysen, F. Frey et al. // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1994. – V. 55. – I. 2. – P. 145-152. DOI: 10.1016/0022-3697(94)90071-X.
10. Воскресенский, В.М. Исследование кластерообразования в кристаллах ниобата лития методом компьютерного моделирования / В.М. Воскресенский, О.Р. Стародуб, Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников, В.Т. Калинин // Кристаллография. – 2017. – Т. 62. – № 2. – С. 200-204. DOI: 10.7868/S002347611702031X.
11. Стародуб, О.Р. Анализ кластерообразования в моделируемых кристаллах ниобата лития / О.Р. Стародуб, В.М. Воскресенский, Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2019. – Вып. 11. – С. 232-240 DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.232.
12. Стародуб, О.Р. Влияние легирующего иона на процессы дефектообразования в моделируемых кластерах ниобата лития / О.Р. Стародуб, В.М. Воскресенский, Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2020. – Вып. 12. – С. 180-189. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.180.
13. Федорова, Е.П. Упорядочение катионов в кристаллах  $LiNbO_3$  и твердых растворов на его основе / Е.П. Федорова, Л.А. Алешина, Н.В. Сидоров и др. // Неорганические материалы. – 2010. – Т. 46. – № 2. – С. 247-252.
14. Сидоров, Н.В. Комплексные исследования структурной и оптической однородностей кристаллов ниобата лития с низким эффектом фоторефракции методами коноскопии, фотоиндуцированного светорассеяния и комбинационного рассеяния / Н.В. Сидоров, О.Ю. Пикуль, А.А. Крук и др. // Оптика и спектроскопия. – 2015. – Т. 118. – № 2. – С. 273-282. DOI: 10.7868/S0030403415020178.
15. Титов, Р.А. Особенности структуры и оптические свойства номинально чистых кристаллов  $LiNbO_3$ , выращенных из шихты, содержащей  $B_2O_3$  / В.М. Воскресенский, Н.В. Сидоров, Н.А. Теплякова, М.Н. Палатников // Журнал технической физики. – 2021. – Т. 91. – Вып. 1. – С. 64-71. DOI:

10.21883/JTF.2021.01.50274.151-20.

16. Сидоров, Н.В. Фотозлектрические поля и особенности вторичной структуры номинально чистых кристаллов ниобата лития, выращенных из шихты, легированной бором / Н.В. Сидоров, Н. А. Теплякова, Р. А. Титов, М. Н. Палатников. // Журнал технической физики. 2020. – Т. 90. – Вып. 4. – С. 652-659. DOI: 10.21883/JTF.2020.04.49091.30-19.

#### References:

1. Kuz'minov Yu.S. *Elektroopticheskiy i nelinejnoopticheskiy kristall niobata litiya* [Electro-optical and nonlinear-optical crystal of lithium niobate]. Moscow, Nauka Publ., 1987, 264 p. (In Russian).
2. Volk T., Wohlecke M. *Lithium niobate. Defects, photorefractive and ferroelectric switching*. Berlin, Springer, 2008, 250 p. DOI: 10.1007/978-3-540-70766-0.
3. Sidorov N.V., Teplyakova N.A., Palatnikov M.N. Issledovanie fotorefraktivnykh svoystv kristallov niobata litiya metodami kombinatsionnogo i fotoindutsirovannogo rasseyaniya sveta [Investigation of the photorefractive properties of lithium niobate crystals by the methods of Raman and photoinduced light scattering], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials], 2017, issue 9, pp. 442-448. DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.442. (In Russian).
4. Fontana M.D., Bourson P. Microstructure and defects probed by Raman spectroscopy in lithium niobate crystals and devices, *Applied Physics Reviews*, 2015, vol. 2, issue 4, pp. 040602-1-040602-14. DOI: 10.1063/1.4934203.
5. Schröder M., Haußmann A., Thiessen A. et al. Conducting domain walls in lithium niobate single crystals, *Advanced Functional Materials*, 2012, vol. 22, issue 18, pp. 3936-3944. DOI: 10.1002/adfm.201201174.
6. Burachas S.F., Vasil'ev A.A., Ippolitov M.S. et al. Influence of cluster defects of variable composition on the optical and radiative characteristics of oxide crystals, *Crystallography Reports*, 2007, vol. 52, issue 6, pp. 1088-1093. DOI: 10.1134/S1063774507060259.
7. Kokhanchik L.S., Gainutdinov R.V., Mishina E.D., Lavrov S.D., Volk T.R. Characterization of electron-beam recorded microdomain patterns on the nonpolar surface of  $LiNbO_3$  crystal by nondestructive methods, *Applied Physics Letters*, 2014, vol. 105, issue 14, pp. 142901-1-142901-4. DOI: 10.1063/1.4897279.
8. Donnerberg H., Tomlinson S.M., Catlow C.R.A., Schirmer O.F. Computer-simulation studies of intrinsic defects in  $LiNbO_3$  crystals, *Physical Review B*, 1989, vol. 40, issue 17, pp. 11909-11916. DOI: 10.1103/physrevb.40.11909.
9. Zotov N., Boysen H., Frey F. et al. Cation substitution models of congruent  $LiNbO_3$  investigated by X-ray and neutron powder diffraction, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1994, vol. 55, issue 2, pp. 145-152. DOI: 10.1016/0022-3697(94)90071-X.
10. Voskresenskii V.M., Starodub O.R., Sidorov N.V., et al. Modeling of cluster formation in nonlinear optical lithium niobate crystal, *Crystallography Reports*, 2011, vol. 56, issue 2, pp. 221-226. DOI: 10.1134/S1063774511010251.
11. Starodub O.R., Voskresenskiy V.M., Sidorov N.V., Palatnikov M.N. Analiz klasteroobrazovaniya v modeliruemykh kristallakh niobata litiya [Analysis of cluster formation in modeled lithium niobate crystals], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials], 2019, issue 11, pp. 232-240. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.232. (In Russian).
12. Starodub O.R., Voskresenskiy V.M., Sidorov N.V., Palatnikov M.N. Vliyanie legiruyushchego iona na protsessy defektoobrazovaniya v modeliruemykh klasterakh niobata litiya [Influence of a doping ion on the processes of defect formation in simulated lithium niobate clusters], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials], 2020, issue 12, pp. 180-189. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.180. (In Russian).
13. Fedorova E.P., Aleshina L.A., Sidorov N.V. et al. Stoichiometry and doping effects on cation ordering in  $LiNbO_3$  crystals, *Inorganic Materials*, 2010, vol. 46, issue 2, pp. 206-211. DOI: 10.1134/S0020168510020214.
14. Sidorov, N.V., Pikoul O.Yu., Kruk A.A. et al. Complex investigations of structural and optical homogeneities of low-photorefractivity lithium niobate crystals by the conoscopy and photoinduced and Raman light scattering methods, *Optics and Spectroscopy*, 2015, vol. 118, issue 2, pp. 259-238. DOI: 10.1134/S0030400X15020174.
15. Titov R.A., Voskresenskiy V.M., Sidorov N.V., Teplyakova N.A., Palatnikov M.N. Structural features and optical properties of nominally pure  $LiNbO_3$  crystals grown from a charge containing  $B_2O_3$ , *Technical Physics*, 2021, vol. 66, issue, pp. 59-66. DOI: 10.1134/S1063784221010217.
16. Sidorov N.V., Teplyakova N.A., Titov R.A., Palatnikov M.N. Photovoltaic fields and the secondary structure of nominally pure lithium niobate crystals grown from a boron-doped furnace charge, *Technical Physics*, 2020, vol. 65, issue 4, pp. 627-634. DOI: 10.1134/S1063784220040192.

**COMPARATIVE ANALYSIS OF THE INFLUENCE OF DOPING IONS OF YTTRIUM AND BORON FORMATION OF DEFECTS IN LITHIUM NIOBATE CRYSTALS**

O.R. Starodub, V.M. Voskresenskij, N.V. Sidorov, M.N. Palatnikov

*Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences», Apatity, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.411

**Abstract:** Lithium niobate crystals, which are a widely used and highly demanded as nonlinear optical material, are remarkable for their ability to vary a wide range of ferroelectric and nonlinear optical characteristics depending on the type and concentration of the impurity ion, as well as on the  $Li / Nb$  ratio. Based on our approach to modeling clusters in the lithium niobate crystal, in which the cluster grows not by unit cells, but by oxygen octahedra, we have carried out a comparative analysis of the features of the incorporation of impurity ions of yttrium and boron with the same charge +3 into the crystal. It is shown that due to the different ionic radii the incorporation proceeds by two mechanisms. If for yttrium the usual mechanism operates, when the impurity ion is localized inside the oxygen octahedron. The ion of boron, i.e. a nonmetallic element, is incorporated into the tetrahedral voids of the structure, namely, into the oxygen planes forming the octahedron. In this case, the influence of these impurity ions on one of the most important characteristics of lithium niobate turns out to be diametrically opposite: yttrium enhances the photorefractive effect, boron decreases it, which must be taken into account in the direction of targeted use of lithium niobate crystals.

*Keywords:* lithium niobate, modeling, clusters, vacancy models, sublattice defects, single crystals, ferroelectrics.

*Стародуб Ольга Ростиславна – к.х.н., старший научный сотрудник Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФГБУН Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук»*

*Воскресенский Вячеслав Михайлович – младший научный сотрудник Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФГБУН Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук»*

*Сидоров Николай Васильевич – д.ф.-м.н., профессор, и.о. главного научного сотрудника с исполнением обязанностей заведующего сектором колебательной спектроскопии лаборатории материалов электронной техники Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФГБУН Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук»*

*Палатников Михаил Николаевич – д.т.н., и.о. главного научного сотрудника с сохранением обязанностей заведующего лабораторией материалов электронной техники Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФГБУН Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук»*

*Olga R. Starodub – Ph. D., Senior Researcher, Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences»*

*Vyacheslav M. Voskresenskij – Junior Researcher, Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences»*

*Nikolay V. Sidorov – Dr. Sc., Professor, Acting as Chief Researcher and as Head of Sector of Vibrational Spectroscopy of Materials of Electronic Engineering Laboratory, Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences»*

*Mikhail N. Palatnikov – Dr. Sc., Acting as Chief Researcher and as Head of Materials of Electronic Engineering Laboratory, Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences»*

Поступила в редакцию/received: 15.08.2021; после рецензирования/ revised: 13.09.2021; принята/accepted 20.09.2021.