

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ
КРИСТАЛЛОВ $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ (0,002-0,26 мас.%) ПО ИК-СПЕКТРАМ
ПОГЛОЩЕНИЯ В ОБЛАСТИ ВАЛЕНТНЫХ КОЛЕБАНИЙ
ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ**

Л.А. Бобрева, Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников, А.Н. Гостева
Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФГБУН Федерального
исследовательского центра «Кольский научный центр РАН»
184209, Россия, Мурманская область, Академгородок, 26а
l.bobreva@ks.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.046

Аннотация: Выращены методом Чохральского по технологии прямого легирования шихты конгруэнтного состава нелинейно оптические монокристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ (0,001-0,26 мас.%). Методом ИК-спектроскопии поглощения изучена дефектная структура кристаллов в области валентных колебаний водородных связей. Обнаружено, что в области малых концентраций легирующей примеси гадолиния на ИК-спектре наблюдается уменьшение ширины полос поглощения. Вхождение примеси гадолиния с концентрацией 0,26 мас.% приводит к существенной деформации кислородного октаэдра из-за большого ионного радиуса катиона гадолиния и увеличению длин $O-O$. На ИК спектре регистрируется новая полоса поглощения с частотой 3488 см^{-1} , соответствующая комплексному дефекту $V_{\text{Li}}\text{-OH}$. Расчет объемной концентрации OH -групп показал наименьшее значение для кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{congr}}$, наибольшее для $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ (0,005 мас. %), что связано с процессом вхождением легирующей примеси в структуру и увеличением количества точечных дефектных центров V_{Li} необходимых для компенсации структурного дефекта GdLi^{2+} .

Ключевые слова: ниобат лития, дефекты, ИК-спектроскопия, водородные связи, комплексные дефекты.

Сегнетоэлектрический кристалл ниобата лития (LiNbO_3) широко востребован во многих областях оптики и электроники ввиду его нелинейно-оптических свойств [1-3]. Кристалл LiNbO_3 выращивают из конгруэнтного расплава ($\text{Li}/\text{Nb} = 0,946$) по методу Чохральского. Конгруэнтные кристаллы LiNbO_3 обладают композиционной и оптической однородностью, хотя имеют нестехиометрический состав. Отклонение от стехиометрии, вследствие дефицита лития, связано с наличием в структуре кристалла точечных структурных дефектов: V_{Li} , Nb_{Li} [4]. Одним из наиболее эффективных способов компенсации этих дефектов является добавление легирующих катионов в состав расплава растущего кристалла. В зависимости от области применения кристалла выбирают подходящий тип легирующей примеси (щелочноземельная, редкоземельная, переходные металлы) и ее концентрацию. Введение щелочноземельной примеси (Zn , Mg и т.д.) понижает эффект фоторефракции в кристалле, что важно при использовании кристалла в качестве оптических материалов для

преобразования лазерного излучения [5, 6]. Легирование примесями переходных металлов (*Fe*, *Cr* и т.д.) влияет на фотоэлектрический эффект и голографическую чувствительность, что делает кристалл $LiNbO_3$ перспективным материалом для записи приложений цифровых голографических данных [7, 8]. Использование редкоземельной примеси (*Gd*, *Er*, *Tb* и т.д.) повышает эмиссионные свойства кристалла [9, 10]. Такие кристаллы обладают возможностью лазерной генерации на активных ионах редкоземельных элементов с одновременным самоудвоением частоты лазерного излучения [11, 12].

Легирование кристалла $LiNbO_3$ ионами металла (*Me*) приводит к искажению кислородного каркаса кристалла вследствие изменения длины связи $Me-O$ и $O-O$ [13,14]. В искажённой кислородной плоскости имеется три различные длины $O-O$ связи (272, 288 и 336 пм), приводящие к нескольким позициям, на которых может расположиться атом водорода, входящий в структуру кристалла в процессе роста из воздушной атмосферы [13]. Атом водорода связывается с атомом кислорода водородной связью и образует дефектный гидроксильный комплекс OH^- . Данный дефект компенсирует некоторые другие виды внутренних и внешних дефектов [15]. Изменение длин связей $Me-O$ и $O-O$ влияет на интенсивность и число полос поглощения на ИК-спектре в области валентных колебаний водородных связей. Данный метод позволяет изучить дефектную структуру кристалла $LiNbO_3$.

Монокристаллы $LiNbO_3:Gd$ (0,002-0,26 мас.%) были выращены в направлении (001) методом Чохральского из платиновых тиглей в воздушной атмосфере. Легирующую примесь Gd_2O_3 вводили в тигель перед наплавлением. Условия роста кристаллов, их термическая обработка и монокристаллизация описаны в работе [16]. Образцы для исследования спектров ИК-поглощения вырезались из монокристаллизованных кристаллов в форме прямоугольных параллелепипедов (размеры $\sim 8 \times 7 \times 6$ мм³), ребра которых совпадали по направлению с кристаллофизическими осями *X*, *Y*, *Z* (*Z* — полярная ось кристалла). Грани параллелепипедов тщательно полировались. Регистрация спектров ИК-поглощения проходила в вакууме с помощью спектрометра Nicolet 6700 FT-IR.

Форма и расположение полосы поглощения на ИК-спектре напрямую зависит от отношения R (Li/Nb) и концентрации легирующей примеси в кристалле. Таким образом, полосы поглощения на ИК-спектре в области валентных колебаний водородных связей возможно объединить в несколько групп. Первая группа с частотой в диапазоне 3465-3488 см⁻¹ связана с нарушением стехиометрии в кристалле, вследствие образования

точечных дефектов (V_{Li} , Nb_{Li}). Отрицательно заряженный дефектный центр V_{Li} притягивает атом водорода, связанный с атомом кислорода водородной связью, тем самым формируя комплексный дефект ($V_{Li}-OH$) в кристалле $LiNbO_3$ [14]. Число полос поглощения в данном диапазоне соответствует числу позиций атома водорода, связанного с атомом кислорода водородной связью, что позволяет судить о стехиометрическом составе ($Li/Nb = 1$) кристалла. Во вторую группу входят полосы поглощения с частотой 3490-3550 cm^{-1} относящиеся к изменению процесса вхождения легирующей примеси в структуру кристалла. Рост концентрации легирующей примеси (Me) приводит к тому, что допирующий катион занимает не только основную позицию Li , но и вытесняет из основных позиций кристаллической решетки Nb , занимая его место. Формируются самокомпенсирующиеся пары $Me_{Li}-Me_{Nb}$, которые имеют большую силу притяжения для атома водорода, связанного с атомом кислорода, что приводит к образованию комплексных дефектов $Me_{Nb}-OH$, $Me_{Li}-OH-Me_{Nb}$ [14]. К третьей группе с частотой 3100-3450 и 3550-3580 cm^{-1} относятся полосы поглощения связанные с формированием в структуре легированных кристаллов кислородно-октаэдрических кластеров.

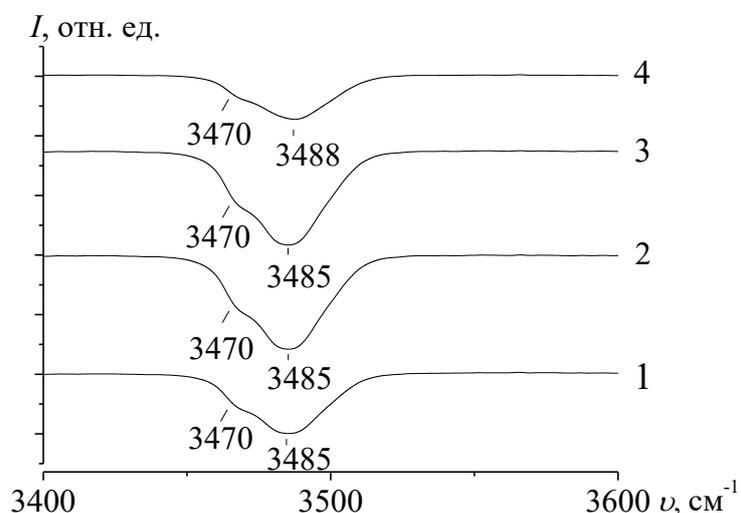


Рис. 1 Спектры ИК-поглощения в области валентных колебаний OH^- -групп монокристаллов 1 – $LiNbO_3:Gd$ (0,002 мас.%), 2 – $LiNbO_3:Gd$ (0,003 мас.%), 3 – $LiNbO_3:Gd$ (0,005 мас.%), 4 – $LiNbO_3:Gd$ (0,26 мас.%).

На рис. 1 представлены ИК-спектры кристаллов $LiNbO_3:Gd$ (0,002-0,26 мас.%). В Таблице 1 приведены значения параметров линий спектров ИК-поглощения кристаллов $LiNbO_{3congr}$ и $LiNbO_3:Gd$ (0,002-0,26 мас.%) в области частот, соответствующих валентным колебаниям OH^- -групп. Из

рис. 1 и Таблицы 1 видно, что изменения в спектре наблюдаются только в диапазоне частот связанных с изменением стехиометрии. Для кристалла стехиометрического состава ($Li/Nb=1$) на ИК спектрах регистрируется одна узкая полоса поглощения с частотой 3466 см^{-1} [14]. Это означает, что в структуре кристалла практически не существует точечных дефектных центров. Отклонение состава кристалла от стехиометрического приводит к изменению основных параметров линий, и регистрации новых полос поглощения на ИК-спектре в области валентных колебаний водородных связей. Появление полос поглощения с частотой 3483 и 3486 см^{-1} связано с увеличением концентрации точечных дефектных центров в кристалле конгруэнтного состава (V_{Li}) и формированием комплексного дефекта $V_{Li}-OH$ (см. Таблицу 1). Введение легирующей примеси Gd^{3+} изменяет интенсивность и ширину полос поглощения. Видно, что практически все линии в спектре ИК-поглощения кристаллов $LiNbO_3:Gd$ ($0,002-0,26\text{ мас.}\%$) уже, чем соответствующие линии в спектре конгруэнтного кристалла (см. Таблицу 1). Кристаллы конгруэнтного состава имеют разупорядоченную катионную подрешетку. При малых уровнях легирования катионами Gd^{3+} ($0,001-0,005\text{ мас.}\%$) происходит увеличение упорядочения структурных единиц в катионной подрешетке кристалла, что приводит к уменьшению ширины полос поглощения с частотой 3467 см^{-1} и 3485 см^{-1} , по сравнению с полосами поглощения на ИК-спектре для кристалла $LiNbO_{3\text{congr}}$ (см. Таблицу 1) При концентрации катионов Gd^{3+} ($0,26\text{ мас.}\%$) вхождение легирующей примеси связано с разупорядочением катионной подрешетки и заметной деформации кислородных октаэдров, за счет увеличением длин связи $O-O$. На ИК спектре регистрируется новая полоса поглощения с частотой 3488 см^{-1} связанная с этими преобразованиями.

Изменения, наблюдаемые на ИК-спектрах, коррелируют с изменениями в спектрах комбинационного рассеяния света (КРС). В работе [17] при исследовании спектров КРС в области частот ($500-800\text{ см}^{-1}$) для кристаллов $LiNbO_3:Gd$ регистрировались две интенсивные линии с частотой 580 см^{-1} и 635 см^{-1} . Интенсивность линии с частотой 635 см^{-1} в диапазоне малых концентраций катионов Gd^{3+} сначала уменьшалась, что связано с понижением эффекта фоторефракции и последовательному расположению катионов вдоль полярной оси. Вхождение большего числа катионов Gd^{3+} приводило к уширению всех линий, особенно увеличению интенсивности линии с частотой 635 см^{-1} , что свидетельствует о росте фоторефрактивного эффекта и сильному искажению кислородных октаэдров NbO_6 в легированном кристалле $LiNbO_3$.

Таблица 1. Значения частот (ν , см^{-1}), ширин (S , см^{-1}) и интенсивностей (I , отн. ед.) линий в ИК-спектрах поглощения, концентрации OH^- -групп ($C(\text{OH}^-)/\text{см}^{-3}$) в кристаллах $\text{LiNbO}_{3\text{congr}}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ (0,002-0,26 мас.%) при $t = 25^\circ\text{C}$.

	ν	I	S	$C(\text{OH}^-)$
$\text{LiNbO}_{3\text{congr}}$	3467	0,06	13,01	$8,15 \cdot 10^{16}$
	3483	0,16	23,08	
	3486	0,34	27,85	
	3490	0,06	12,51	
$\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ (0,002 мас. %)	3467	0,11	13,60	$1,48 \cdot 10^{17}$
	3485	0,014	17,58	
	3490	0,08	14,27	
	3500	0,06	17,34	
$\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ (0,003 мас. %)	3467	0,11	13,19	$1,72 \cdot 10^{17}$
	3485	0,23	18,03	
	3490	0,14	14,17	
	3500	0,09	16,59	
$\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ (0,005 мас. %)	3467	0,14	13,23	$2,06 \cdot 10^{17}$
	3485	0,26	17,21	
	3490	0,16	14,02	
	3501	0,11	16,68	
$\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ (0,26 мас. %)	3467	0,04	13,83	$1,13 \cdot 10^{17}$
	3488	0,09	19,28	
	3490	0,06	15,69	
	3500	0,05	19,45	

На основе ИК-спектров поглощения можно рассчитать объемную концентрацию OH^- -групп в исследованных кристаллах по методу Клавира [18]. Точность расчета определяется сложностью спектра ИК-поглощения в области валентных колебаний OH^- -групп. На основе данных Таблицы 1 видно, что в кристалле $\text{LiNbO}_{3\text{congr}}$ концентрация OH^- -групп ниже, чем для легированных кристаллов. Наиболее высокая концентрация OH^- -групп характерна для кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ (0,005 мас. %). Катионы Gd^{3+} могут занимать основные позиции Li , Nb или вакантный октаэдр. Ионный радиус Gd^{3+} (0,94 Å), что делает маловероятным его расположение в вакантном октаэдре. С точки зрения компенсации заряда, катионам Gd^{3+} предпочтительнее занимать основные позиции Nb в кристаллической структуре кристалла LiNbO_3 . Согласно экспериментальным исследованиям [19], редкоземельная примесь располагается в большей степени в основных позициях Li , поскольку литиевые октаэдры имеют больший размер, чем ниобиевые. Чем больше концентрация катионов Gd^{3+} , тем больше формируется точечных дефектных центров V_{Li} необходимых для компенсации структурного дефекта $\text{Gd}_{\text{Li}}^{2+}$. Рост концентрации OH^- -групп

связан с увеличением количества комплексных дефектов $V_{Li}-OH$ в структуре кристалла.

В определенный момент некоторая часть катионов Gd^{3+} начнет занимать не основные позиции Li , а основные позиции Nb . Поскольку такая часть катионов Gd^{3+} мала, то не наблюдается формирование новых комплексных дефектов и появление новых полос поглощения на ИК спектре. Концентрация точечных дефектных центров V_{Li} будет уменьшаться, а следовательно понизится концентрация OH^- -групп (см. Таблицу 1). В работе [20] при легировании примесью с валентностью +3 и +4 не наблюдалось явного приоритетного замещения допанта литиевой или ниобиевой основной позиции в структуре кристалла $LiNbO_3$. Однако в работах [21] сделан вывод, о частичном расположении катионов редкоземельных примесей в Nb позициях при достижении порогового значения допанта. Тем не менее, большая часть ионов редкоземельных примесей занимает основные позиции Li , а количество ионов, попадающих в основные позиции Nb , оценено как очень малое, равное концентрации OH^- -групп в образцах [21].

Таким образом, из представленных ИК-спектров поглощения и значения частот, интенсивностей и ширин линий в области валентных колебаний OH^- -групп кристаллов $LiNbO_{3congr}$, $LiNbO_3:Gd$ (0,001-0,26 мас.%) видно, что все наблюдаемые изменения на ИК-спектре связана с нарушением стехиометрии в кристалле, вследствие образования комплексного дефекта $V_{Li}-OH$. В диапазоне малых концентраций катионов Gd^{3+} наблюдается последовательное расположение структурных единиц в катионной подрешетке кристалла, что приводит к уменьшению ширин полос поглощения на ИК-спектре в области валентных колебаний водородной связи. Введение легирующей примеси Gd с концентрацией 0,26 мас.% связано с нарушением чередования структурных единиц в подрешетки катионов, а так же деформацией кислородных октаэдров(увеличению длин кислородных связей) вследствие большого ионного радиуса у катиона Gd^{3+} (0,94 Å). Такие изменения приводят к увеличению длины связи $O-H$ и регистрации на ИК-спектре новой полосы поглощения с частотой 3488 см^{-1} . Расчет объемной концентрации OH^- -групп показал наименьшее значение для кристалла $LiNbO_{3congr}$ и наибольшее для $LiNbO_3:Gd$ (0,005 мас. %), вследствие формирования большего количества точечных дефектных центров V_{Li} необходимых для компенсации структурного дефекта Gd_{Li}^{2+} .

Библиографический список:

1. Сидоров, Н.В. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны /

- Н.В. Сидоров, Т.Р. Волк, Б.Н. Маврин, В.Т. Калинин. – М.: Наука, 2003. – 255 с.
2. **Kemlin, V.** Dual-wavelength source from 5% MgO:PPLN cylinders for the characterization of nonlinear infrared crystals / V. Kemlin, D. Jegouso, J. Debray et al. // *Optics Express*. – 2013. – V. 21. – I. 23. – P. 28886-28891. DOI: 10.1364/OE.21.028886.
 3. **Murray, R.T.** High average power parametric wavelength conversion at 3.31–3.48 μm in MgO:PPLN / R.T. Murray, T.H. Runcorn, S. Guha, J.R. Taylor // *Optics Express*. – 2017. – V. 25. – I. 6. – P. 6421-6430. DOI: 10.1364/OE.25.006421.
 4. **Iyi, N.** Comparative study of defect structures in lithium niobate with different compositions / N. Iyi, K. Kitamura, F. Izumi et al. // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1992. – V. 101. – I. 2. – P. 340-352. DOI: 10.1016/0022-4596(92)90189-3.
 5. **Lengyel, K.** The effect of stoichiometry and Mg doping on the Raman spectra of LiNbO₃:Mg crystals / K. Lengyel, L. Kovács, A. Péter et al. // *Applied Physics B: Lasers and Optics*. – 2007. – V. 87. – I. 2. – P. 317-322. DOI: 10.1007/s00340-007-2589-7.
 6. **Палатников, М.Н.** Влияния технологии приготовления шихты на физико-химические и оптические свойства кристаллов LiNbO₃:Mg / М.Н. Палатников, И.В. Бирюкова, О.В. Макарова и др. // *Перспективные материалы*. – 2016. – № 1. – С. 5-13.
 7. **Arizmendi, L.** Lifetimes of thermally fixed holograms in LiNbO₃:Fe crystals / L. Arizmendi, E.M. Miguel-Sanz de, M. Carrascosa // *Optics Letters*. – 1998. – V. 23. – I. 12. – P. 960-963. DOI: 10.1364/OL.23.000960.
 8. **de Miguel-Sanz, E.M.** Effect of the oxidation state and hydrogen concentration on the lifetime of thermally fixed holograms in LiNbO₃:Fe / E.M. de Miguel-Sanz, M. Carrascosa, L. Arizmendi // *Physical Review B*. – 2002. – V. 65. – I. 16. – P. 1656101-1-1656101-7. DOI: 10.1103/PhysRevB.65.165101.
 9. **Bermúdez, V.** Er incorporation into congruent LiNbO₃ crystals / V. Bermúdez, M. Serrano, J. Tornero, E. Diéguez // *Solid State Communications*. – 1999. – V. 112. – I. 12. – P. 699-703. DOI: 10.1016/S0038-1098(99)00419-6.
 10. **Liu, J.** Growth and optical properties of Pr-Mg co-doped LiNbO₃ crystal using Bridgman method / J. Liu, A. Liu, Y. Chen et al. // *Physica B: Condensed Matter*. – 2022. – V. 624. – Art. № 413419. DOI: 10.1016/j.physb.2021.413419.
 11. **Алешина, Л.А.** Структурные особенности легированных кристаллов ниобата лития / Л.А. Алешина, А.В. Кадетова, О.В. Сидорова // *Труды КНЦ РАН: Химия и материаловедение*. – 2018. – Т. 9. – № 2-2. – С. 493-498.
 12. **Yang, C.** Growth and properties of Pr³⁺ doped LiNbO₃ crystal with Mg²⁺ incorporation: A potential material for quasi-parametric chirped pulse amplification / C. Yang, X. Tu, S. Wang et al. // *Optical Materials*. – 2020. – V. 105. – Art. № 109893. – 7 p. DOI: /10.1016/j.optmat.2020.109893.
 13. **Cabrera, J.M.** Hydrogen in lithium niobate / J.M. Cabrera, J. Olivares, M. Carrascosa et al. // *Advances in Physics*. – 1996. – V. 45. – I. 5. – P. 349-392. DOI: 10.1080/00018739600101517.
 14. **Lengyel, K.** Growth, defect structure, and THz application of stoichiometric lithium niobate / K. Lengyel, Á. Péter, L. Kovács et al. // *Applied Physics Reviews*. – 2015. – V. 2. – I. 4. – P. 040601-1-040601-28. DOI: 10.1063/1.4929917.
 15. **Arizmendi, L.** Lifetime of thermally fixe holograms in LiNbO₃ crystals doped with Mg and Fe / L. Arizmendi, F.J. López-Barberá // *Applied Physics B*. – 2007. – V. 86. – I. 1. – P. 105-109. DOI: 10.1007/s00340-006-2417-5.
 16. **Палатников, М.Н.** Фундаментальные аспекты технологии сильно легированных кристаллов ниобата лития / М.Н. Палатников, Н.В. Сидоров, О.В. Макарова, И.В. Бирюкова. – Апатиты: КНЦ РАН, 2017. – 241 с.
 17. **Сюй, А.В.** Фоторефрактивные свойства и особенности строения нелинейно-оптического кристалла ниобата лития / А.В. Сюй, Н.В. Сидоров, Е.А. Антонычева. – Хабаровск: Изд-во ДВГУПС, 2011. – 107 с.
 18. **Klauer, S.** Influence of the H-D isotopic substitution on the protonic conductivity in LiNbO₃ crystal / S. Klauer, M. Wöhlecke, S. Kapphan // *Physical Review B*. – 1992. – V. 45. – I. 6. – P. 2786-2799. DOI: 10.1103/physrevb.45.2786.
 19. **Kovács, L.** On the lattice site of trivalent dopants and the structure of Mg²⁺ -OH- -M³⁺ defects in LiNbO₃:Mg crystals / L. Kovács, L. Rebouta, J. C. Soares et al. // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1993. – V.5. – № 7. – P. 781-794. DOI: 10.1088/0953-8984/5/7/006.
 20. **Xue, D.** Dopant occupancy and structural stability of doped lithium niobate crystals / D. Xue, X. He // *Physical Review B*. – 2006. – V. 73. – I. 6. – P. 064113-1-064113-7. DOI: 10.1103/PhysRevB.73.064113.
 21. **Kovács, L.** Hydroxyl ions in stoichiometric LiNbO₃ crystals doped with optical damage resistant ions / L. Kovács, Zs. Szaller, K. Lengyel, G. Corradi // *Optical Materials*. – 2014. – V. 37. – P. 55-58. DOI: 10.1016/j.optmat.2014.04.043.

References:

1. Sidorov N.V., Volk T.P., Mavrin B.N., Kalinnikov V.T. *Niobat litiya: defekty, fotorefraktsiya, kolebatel'nyi spektr, polyaritony* [Lithium niobate: defects, photorefraction, vibrational spectrum, polaritons]. Moscow, Nauka Publ., 2003, 255 p. (In Russian).
2. Kemlin V., Jegouso D., Debray J. et al. Dual-wavelength source from 5% MgO:PPLN cylinders for the characterization of nonlinear infrared crystals, *Optics Express*, 2013, vol. 21, issue 23, pp. 28886-28891. DOI: 10.1364/OE.21.028886.
3. Murray R.T., Runcorn T.H., Guha S., Taylor J.R. High average power parametric wavelength conversion at 3.31–3.48 μm in MgO:PPLN, *Optics Express*, 2017, vol. 25, issue 6, pp. 6421-6430. DOI: 10.1364/OE.25.006421.
4. Iyi N., Kitamura K., Izumi F. et al. Comparative study of defect structures in lithium niobate with different compositions, *Journal of Solid State Chemistry*, 1992, vol. 101, issue 2, pp. 340-352. DOI: 10.1016/0022-4596(92)90189-3.
5. Lengyel K., Kovacs L., Peter A. et al. The effect of stoichiometry and Mg doping on the Raman spectra of LiNbO₃:Mg crystals, *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 2007, vol. 87, issue 2, pp. 317-322. DOI: 10.1007/s00340-007-2589-7.
6. Palatnikov M.N., Biryukova I.V., Makarova O.V. et al. Effect of charge mixture preparation technology on the physicochemical and optical properties of LiNbO₃:Mg crystals, *Inorganic Materials: Applied Research*, 2016, vol. 7, issue 5, pp. 691-697. DOI: 10.1134/S2075113316050208.
7. Arizmendi L., Miguel-Sanz de E.M., Carrascosa M. Lifetimes of thermally fixed holograms in LiNbO₃:Fe crystals, *Optics Letters*, 1998, vol. 23, issue 12, pp. 960-963. DOI: 10.1364/OL.23.000960.
8. de Miguel-Sanz E.M., Carrascosa M., Arizmendi L. Effect of the oxidation state and hydrogen concentration on the lifetime of thermally fixed holograms in LiNbO₃:Fe, *Physical Review B*, 2002, vol. 65, issue 16, pp. 1656101-1-1656101-7. DOI: 10.1103/PhysRevB.65.165101.
9. Bermúdez V., Serrano M., Tornero J., Diéguez E. Er incorporation into congruent LiNbO₃ crystals, *Solid State Communications*, 1999, vol. 112, issue 12, pp. 699-703. DOI: 10.1016/S0038-1098(99)00419-6.
10. Liu J., Liu A., Chen Y. et al. Growth and optical properties of Pr-Mg co-doped LiNbO₃ crystal using Bridgman method, *Physica B: Condensed Matter*, 2022, vol. 624, art. no. 413419. DOI: 10.1016/j.physb.2021.413419.
11. Aleshina L.A., Kadetova A.V., Sidorova O.V. Strukturnye osobennosti legirovannykh kristallov niobata litiya [Structural features of doped lithium niobate crystals], *Trudy KNTs RAN: Khimiya i materialovedenie [Proceedings of the KNC RAS: Chemistry and Materials Science]*, 2018, vol. 9, no. 2-2, pp. 493-498. (In Russian).
12. Yang C., Tu X., Wang S. et al. Growth and properties of Pr³⁺ doped LiNbO₃ crystal with Mg²⁺ incorporation: A potential material for quasi-parametric chirped pulse amplification, *Optical Materials*, 2020, vol. 105, art. no 109893, 7 p. DOI: 10.1016/j.optmat.2020.109893.
13. Cabrera J.M., Olivares J., Carrascosa M. et al. Hydrogen in lithium niobate, *Advances in Physics*, 1996, vol. 45, issue 5, pp. 349-392. DOI: 10.1080/00018739600101517.
14. Lengyel K., Péter Á., Kovács L. et al. Growth, defect structure, and THz application of stoichiometric lithium niobate, *Applied Physics Reviews*, 2015, vol. 2, issue 4, pp. 040601-1-040601-28. DOI: 10.1063/1.4929917.
15. Arizmendi L., Lopez-barbera F.J. Lifetime of thermally fixe holograms in LiNbO₃ crystals doped with Mg and Fe, *Applied Physics B*, 2007, vol. 86, issue 1, pp. 105-109. DOI: 10.1007/s00340-006-2417-5.
16. Palatnikov M.N., Sidorov N.V., Makarova O.V., Biryukova I.V. *Fundamental'nye aspekty tekhnologii sil'no legirovannykh kristallov niobata litiya* [Fundamental aspects of the technology of heavily doped lithium niobate crystals]. Apatity, KSC RAS Publ., 2017, 241 p. (In Russian).
17. Syuy A.V., Sidorov N.V., Antonycheva E.A. *Fotorefraktivnye svoystva i osobennosti stroeniya nelinejno-opticheskogo kristalla niobata litiya* [Photorefractive properties and structure features of nonlinear optical crystal of lithium niobate]. Khabarovsk, DVGUPS Publ., 2011, 107 p. (In Russian).
18. Klauer S., Wöhlecke M., Kapphan S. Influence of the H-D isotopic substitution on the protonic conductivity in LiNbO₃ crystal, *Physical Review B*, 1992, vol. 45, issue 6, pp. 2786-2799. DOI: 10.1103/physrevb.45.2786.
19. Kovács L., Rebouta L., Soarest J. C. et al. On the lattice site of trivalent dopants and the structure of Mg²⁺ - OH- M³⁺ defects in LiNbO₃:Mg crystals, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1993, vol. 5, no. 7, pp. 781-794. DOI: 10.1088/0953-8984/5/7/006.
20. Xue D., He X. Dopant occupancy and structural stability of doped lithium niobate crystals, *Physical Review B*, 2006, vol. 73, issue 6, pp. 064113-1-064113-7. DOI: 10.1103/PhysRevB.73.064113.
21. Kovács L., Szaller Zs., Lengyel K., Corradi G. Hydroxyl ions in stoichiometric LiNbO₃ crystals doped with

optical damage resistant ions, *Optical Materials*, 2014, vol. 37, pp. 55-58. DOI: 10.1016/j.optmat.2014.04.043.

Original paper

**INVESTIGATION OF THE STRUCTURAL FEATURES OF $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ (0.002-0.26 wt.%)
CRYSTALS BY IR ABSORPTION SPECTRA IN THE REGION OF VALENCE
VIBRATIONS OF HYDROGEN BONDS**

L.A. Bobreva, N.V. Sidorov, M.N. Palatnikov, A.N. Gosteva

*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/2023.15.046

Abstract: Nonlinearly optical single crystals $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ (0.001-0.26 wt.%) were grown by the Czochralskii method using the technology of direct doping charge of congruent composition. The defect structure of crystals in the region of valence vibrations of hydrogen bonds was studied by IR absorption spectroscopy. It was found that in the region of small concentrations of the doping impurity gadolinium on the IR spectrum there is a decrease in the widths of absorption bands. The gadolinium impurity with the concentration of 0.26 wt.% leads to a significant deformation of the oxygen octahedron due to the large ionic radius of the gadolinium cation and an increase in the $O-O$ length. A new absorption band at 3488 cm^{-1} corresponding to the $V_{\text{Li}}\text{-OH}$ complex defect is registered on the IR spectrum. The calculation of the volume concentration of OH -groups showed the lowest value for $\text{LiNbO}_{3\text{congr}}$ crystal and the highest for $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ (0.005 wt.%), which is related to the process of doping impurity entering into the structure and the increase in the number of point defect centers V_{Li} necessary to compensate the structural defect $\text{Gd}_{\text{Li}}^{2+}$.

Keywords: lithium niobate, defects, IR spectroscopy, hydrogen bonds, complex defects.

Бобрева Любовь Александровна – к.т.н., научный сотрудник, сектор колебательной спектроскопии лаборатории материалов электронной техники, 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»

Сидоров Николай Васильевич – д.ф.-м.н., профессор, главный научный сотрудник с исполнением обязанностей заведующего, сектор колебательной спектроскопии, лаборатория материалов электронной техники, 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»

Палатников Михаил Николаевич – д.т.н., главный научный сотрудник с сохранением обязанностей заведующего, лаборатория материалов электронной техники, 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»

Гостева Алевтина Николаева – к.х.н., научный сотрудник, лаборатория физико-химических методов анализа, 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»

Lyubov A. Bobreva – Ph. D., Researcher, 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».

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

Alevtina N. Gosteva – Ph. D., Researcher, Laboratory of physico-chemical methods of analysis, Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences»

Поступила в редакцию/received: 27.07.2023; после рецензирования/revision: 22.08.2023; принята/accepted: 25.08.2023.