

ОСОБЕННОСТИ ЛОКАЛИЗАЦИИ ЛЕГИРУЮЩИХ КАТИОНОВ Tb^{3+} В КРИСТАЛЛЕ $LiNbO_3$ В ДИАПАЗОНЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ 0,1-2,21 МАС. %

Л.А. Бобрева¹, Н.В. Сидоров¹, М.Н. Палатников¹, А.Ю.Пятышев²

¹Институт 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

²ФГБУН «Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук»
119991, Россия, Москва, Ленинский проспект, 53

l.bobreva@ksc.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.055

Аннотация: Методом спектроскопии ИК-поглощения в области валентных колебаний OH^- -групп исследованы кристаллы $LiNbO_3:Tb$ (0,1 мас.%), $LiNbO_3:Tb$ (0,48 мас.%), $LiNbO_3:Tb$ (2,21 мас.%), выращенные методом Чохральского по технологии прямого легирования шихты конгруэнтного состава. Обнаружено, что при концентрации точечных дефектных центров катионной подрешетки V_{Li} выше концентрации примесных точечных дефектов Tb_{Li} в ИК спектре регистрируется полоса поглощения с частотой 3487 см^{-1} , связанная с нарушением стехиометрии и образованием комплексного дефекта ($V_{Li}-OH$) в кристаллах $LiNbO_3:Tb$ (0,1 мас.%), $LiNbO_3:Tb$ (0,48 мас.%). Дальнейшее увеличение концентрации легирующей примеси приводит к изменению длины связей $O-O$, что влияет на длину OH^- -связей и появление новой полосы поглощения с частотой 3493 см^{-1} , которая соответствует комплексному дефекту ($Tb_{Li}-OH$) в кристалле $LiNbO_3$. Вследствие неравномерного вхождения примеси в кристалле $LiNbO_3:Tb$ формируются кластеры, которым в спектре соответствуют полосы поглощения с частотой в диапазоне $3100-3403\text{ см}^{-1}$ и $3510-3580\text{ см}^{-1}$.

Ключевые слова: монокристалл, ниобат лития, редкоземельный ион, валентные колебания OH^- -групп, комплексные дефекты.

1. Введение

Функциональные оптические материалы на основе монокристалла ниобата лития ($LiNbO_3$) широко используются во многих областях опто- и акустоэлектроники. Ниобат лития является кислородно-октаэдрической нестехиометрической фазой переменного состава с широкой областью гомогенности на фазовой диаграмме [1-3]. Изменение стехиометрии кристалла $LiNbO_3$ основывается на образовании в его структуре точечных дефектов в виде катионов, расположенных не в своих позициях [1-5]. Легирование, условия роста и термической обработки существенно влияют на стехиометрию и физические характеристики кристалла $LiNbO_3$ [1-3]. Допирование трехвалентными катионами, особенно редкоземельными (Re), открывает новые возможности применения кристаллов $LiNbO_3$ в интегральной оптике за счет лазерной генерации на Re ионах и самоудвоения частоты [6]. В частности, на основе кристаллов $LiNbO_3$ с

концентрацией легирующего редкоземельного элемента Tb^{3+} до концентрационного порога при 2,26 мас.% возможно создание лазеров непрерывного действия с излучением в синей области спектра [7].

Выращивание кристалла $LiNbO_3$ любого состава, в воздушной атмосфере, содержащей водяные пары, приводит к наличию водорода в его структуре [8,9]. Атом водорода, образуя водородную связь с атомом кислорода, формирует дефект в виде гидроксильного комплекса OH^- . Гидроксильный комплекс OH^- в значительной степени отвечает за термическую фиксацию голограмм, а так же за особенности генерации лазерного излучения, фотолюминесценции и темновой проводимости в кристалле $LiNbO_3$ [8-10]. Любое искажение кристаллического поля, возникающее вследствие изменения концентрации легирующей примеси или отношения Li/Nb , влияет на положение атома водорода в структуре кристалла $LiNbO_3$ [8]. Метод ИК-спектроскопии в области валентных колебаний может являться идентификатором определения нарушения стехиометрии, изменения механизма вхождения легирующей примеси в структуру кристалла $LiNbO_3$.

2. Постановка задачи

Целью работы было методом спектроскопии ИК-поглощения в области валентных колебаний OH^- -групп исследовать особенности локализации легирующей примеси Tb^{3+} и их влияния на комплексные дефекты связанные с OH^- -группами в серии «допороговых» кристаллов $LiNbO_3:Tb$ (0,1 мас.%), $LiNbO_3:Tb$ (0,48 мас.%), $LiNbO_3:Tb$ (2,21 мас.%). Полученные данные сравнивались с ИК-спектром кристалла $LiNbO_{3congr}$. Кристаллы $LiNbO_3:Tb$ (0,1 мас.%), $LiNbO_3:Tb$ (0,48 мас.%), $LiNbO_3:Tb$ (2,21 мас.%) были выращены методом Чохральского по единой технологии, подробно описанной в работе [2]. Осуществлялось прямое легирование оксидом Tb_2O_3 конгруэнтного (48,6 мол.% Li_2O) расплава ниобата лития. Монокристаллы были монодоменизированы методом высокотемпературного электродиффузионного отжига при охлаждении образцов со скоростью 20 град/ч в температурном интервале от $\sim 1240-890^\circ C$ в условиях приложения электрического напряжения. Контроль степени монодоменичности осуществлялся методом анализа частотной зависимости электрического импеданса и путем определения величины статического пьезомодуля (d_{333cm}) кристаллической були. Образцы для исследования спектров ИК-поглощения вырезались из монодоменизированных 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 производилась с помощью спектрометра Bruker VERTEX 70x со спектральным разрешением $0,4 \text{ см}^{-1}$. Измерения проводились при давлении $1,78 \text{ ГПа}$ и комнатной температуре.

3. Результаты и их обсуждение

Ромбическая элементарная ячейка сегнетоэлектрической фазы кристалла LiNbO_3 любого состава характеризуется пространственной группой симметрии C_{3V}^6 ($R3c$) и содержит две формульные единицы. Ионы Li^+ , Nb^{5+} и примесные ионы занимают позицию C_3 , а ионы кислорода — позицию C_1 . В идеальном стехиометрическом кристалле последовательность чередования катионов вдоль полярной оси имеет вид: $-\text{Li}-\text{Nb}-\square$, где \square — структурная вакансия (пустой, вакантный октаэдр) [1-3]. Катионная подрешетка идеального кристалла конгруэнтного состава, представляет собой разупорядоченную структуру, в которой присутствуют точечные дефекты: V_{Li} , Nb_{Li} [1-4]. Дефекты V_{Li} появляются в результате дефицита лития в структуре кристалла. Образование точечных дефектов Nb_{Li} связано с избытком ниобия в кристаллической решетке LiNbO_3 [1-4]. Введение легирующей примеси Tb^{3+} вносит изменения в расположение катионов вдоль оси полярной оси Z . При этом в кристаллической структуре LiNbO_3 легирующая примесь может занимать как позиции катионов Li и Nb , так и свободный октаэдр. [11]. Методами Ритвельда и ЭПР можно определить расположение основных и легирующих катионов в структуре кристалла. Согласно данным работы [12], легирующая примесь Tb^{3+} занимает основную октаэдрическую позицию Li в кристаллической решетке LiNbO_3 . Такое расположение примеси объясняется большим (по сравнению с другими кислородными октаэдрами O_6) размером литиевого октаэдра и наличием электростатической связи $\text{Li}-O$, которую легче разорвать, чем жесткие ковалентные связи $\text{Nb}-O$ в ниобиевом октаэдре. Легирование Tb^{3+} при концентрации $2,1 \text{ мас.}\%$ приводит к росту периода a и уменьшению периода c в элементарной ячейке [12]. Данные изменения указывают на большое несоответствие ионных радиусов между легирующим элементом Tb^{3+} ($0,89 \text{ \AA}$) и катионом лития Li^+ ($0,68 \text{ \AA}$), что приводит к искажению структуры кристалла LiNbO_3 . Эти результаты подтверждаются изменениями в ИК-спектре кристаллов в области валентных колебаний OH^- -групп монокристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$, $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ ($0,1 \text{ мас.}\%$), $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ ($0,48 \text{ мас.}\%$), $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ ($2,21 \text{ мас.}\%$) (см. рис. 1).

Из рис. 1 видно, что ИК-спектр кристалла $LiNbO_{3congr}$ существенно отличается от спектра кристаллов $LiNbO_3:Tb$. Согласно модели Li -вакансий, в кристалле $LiNbO_{3congr}$ происходит частичное замещение ионом ниобия одного иона лития в основных позициях Li (Nb_{Li}) с образованием четырех литиевых вакансий (V_{Li}) [4]. При этом атом водорода, связанный с атомом кислорода водородной связью, локализуется в литиевых октаэдрах структуры, но располагается на длинных $O-O$ связях в кислородной плоскости. Точечный дефектный центр V_{Li}^- является отрицательно заряженным центром, который притягивает атом водорода связанный с атомом кислорода водородной связью, образуя комплексный дефект ($V_{Li}-OH$) [8]. В ИК-спектре данный дефект имеет полосы поглощения с частотами 3470, 3483 и 3486 cm^{-1} и связан с нарушением стехиометрии ($R=1$) кристалла (см. рис. 1).

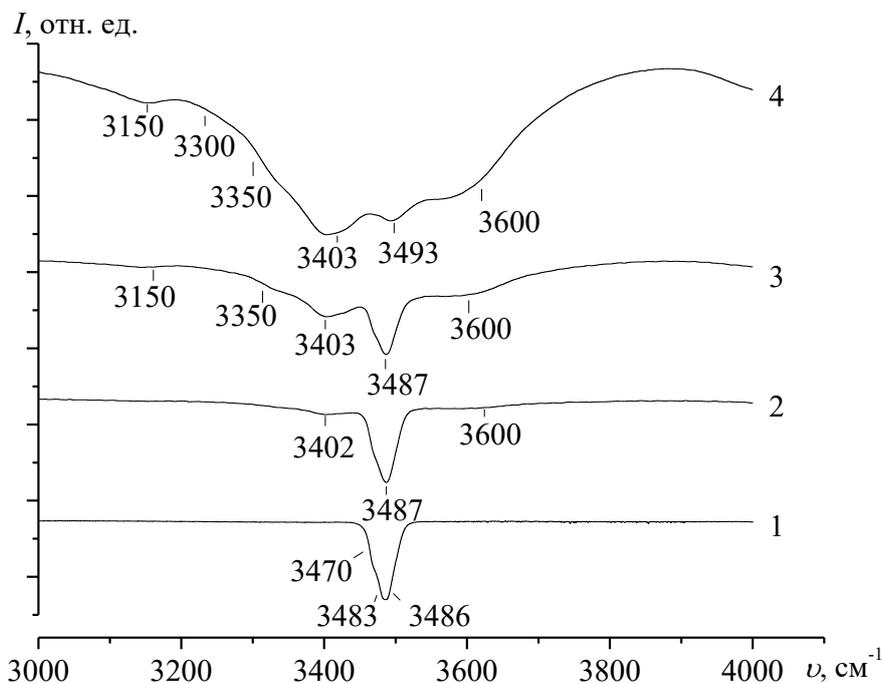


Рис. 1 Спектры ИК-поглощения в области валентных колебаний OH -групп монокристаллов: 1 – $LiNbO_{3congr}$, 2 – $LiNbO_3:Tb$ (0,1 мас.%), 3 – $LiNbO_3:Tb$ (0,48 мас.%), 4 – $LiNbO_3:Tb$ (2,21 мас.%).

Введение в структуру легирующей добавки позволяет изменить отношение R и уменьшить концентрацию точечных дефектов Nb_{Li} [1]. Для сохранения электронейтральности кристалла $LiNbO_{3congr}$ каждый структурный дефект Nb_{Li}^{4+} компенсируется $4V_{Li}^-$ [4] в тоже время в кристалле

$LiNbO_3:Tb$ структурный дефект Tb_{Li}^{2+} (легирующая примеси Tb в основных позициях Li) компенсируется $2V_{Li}^-$. То есть, количество точечных дефектных центров V_{Li}^- в кристаллах, легированных Tb^{3+} в два раза меньше, чем в конгруэнтном кристалле. Следовательно, количество полос поглощения, отвечающих валентным колебаниям OH^- групп, также будет меньше, что и подтверждается данными ИК-спектроскопии (см. рис. 1). Согласно данным работы [12], в кристаллах $LiNbO_3:Tb$ (0,1 мас.%), $LiNbO_3:Tb$ (0,48 мас.%), $LiNbO_3:Tb$ (2,21 мас.%) отсутствуют антиструктурные дефекты Nb_{Li} . В кристаллах $LiNbO_3:Tb$ (0,1 мас.%), $LiNbO_3:Tb$ (0,48 мас.%) концентрация дефектов Tb_{Li} незначительна 0,004 и 0,036, а количество вакансий V_{Li} преобладает 0,006 и 0,014, соответственно [12]. Поскольку в структуре кристалла число собственных точечных дефектных центров V_{Li} больше, чем примесных дефектов Tb_{Li} , в ИК спектре регистрируется полоса поглощения с частотой 3487 см^{-1} связанная нарушением стехиометрии и образованием комплексного дефекта ($V_{Li}-OH$). Дальнейшее увеличение концентрации легирующей примеси Tb^{3+} приводит к росту количества примесных дефектов Tb_{Li} (0,029) и уменьшению количества вакансий V_{Li} (0,001) в кристалле $LiNbO_3:Tb$ (2,21 мас.%) [12]. При легировании кристалла $LiNbO_3$ металлами наблюдается изменение длин и связей кислородно-октаэдрических кластеров MeO_6 ($Me-Li, Nb$, легирующий элемент), что приводит к искажению кислородного каркаса кристалла, изменению порядка расположения основных (Li^+, Nb^{5+}) и легирующих катионов в октаэдрах вдоль полярной оси кристалла [1-3]. При концентрации Tb^{3+} (2,21 мас.%) в октаэдре $Tb_{Li}-O_6$ увеличивается расстояние $Tb-O_6$ и изменяются длины связей $O-O$ [12]. Изменение $O-O$ приводит к изменению длин OH^- -связей и к появлению в ИК-спектре в области валентных колебаний водородных связей новой полосы поглощения с частотой 3493 см^{-1} , которая соответствует комплексному дефекту ($Tb_{Li}-OH$) в кристалле $LiNbO_3$.

Согласно данным работы [13] методом ЭПР можно исследовать особенности расположения легирующей примеси Re в изолированной позиции (в матрице кристалла $LiNbO_3$) или протяженных дефектах большого размера (в кислородно-октаэдрических кластерах структуры), включающих в себя рядом расположенные точечные дефекты различного типа. Примесные катионы, расположенные вдоль полярной оси Z кристаллической матрицы, являются, как и основные катионы, аксиальными центрами и занимают позицию с симметрией C_3 – изолированная позиция. В кислородно-октаэдрическом кластере

неэквивалентным центром с локальным окружением является легирующая примесь, рядом с которой присутствуют другие структурные дефекты, что приводит к понижению симметрии позиции примесного катиона до C_1 . В кристаллах $LiNbO_3:Re$ легирующая трехвалентная примесь занимает преимущественно изолированные позиции (позиции Li) и является аксиальным центром, позиционная симметрия C_3 . Но даже при слабом легировании в большинстве кристаллов $LiNbO_3:Re$ часть ионов Re образует дефекты типа $Re^{3+} - Re^{3+}$, присутствие которых указывает на неравномерное вхождение примеси в кристалл, приводящее к образованию кластеров [13-15]. Появление в ИК-спектрах поглощения кристаллов $LiNbO_3:Tb$ нескольких слабых, но очень широких полос в диапазоне частот $3100-3403\text{ см}^{-1}$ и $3510-3580\text{ см}^{-1}$, вероятно, обусловлены наличием таких кластеров. Большой ионный радиус редкоземельного элемента Re способствует формированию в кристаллической матрице кластеров из-за искажения структуры кристалла и нарушения чередования катионов вдоль полярной оси. Наличие подобных кислородно-октаэдрических кластеров, структура которых отлична от структуры кристаллической матрицы, может приводить к появлению в колебательном спектре линий, принадлежащих спектру второго порядка, как в области фундаментальных фононов кристаллической решетки $LiNbO_3$ ($100-900\text{ см}^{-1}$), так и в области связанных состояний оптических фононов (бифононов) в диапазоне частот $1000-2500\text{ см}^{-1}$ [16, 17].

Дальнейшие комплексные исследования различными методами особенностей формирования и строения кислородно-октаэдрических кластеров, возможно приводящих к появлению связанных состояний оптических фононов, представляют значительный фундаментальный интерес и имеют практическую значимость для разработки эффективных методов контроля тонких особенностей структуры, определяющих качество физических характеристик высокосоввершенных оптических материалов на основе монокристалла $LiNbO_3$.

4. Заключение

Исследованы спектры ИК-поглощения в области валентных колебаний OH^- -групп кристаллов $LiNbO_{3congr}$, $LiNbO_3:Tb$ (0,1 мас.%), $LiNbO_3:Tb$ (0,48 мас.%), $LiNbO_3:Tb$ (2,21 мас.%). Показано, что появление полос поглощения с частотами 3470 , 3483 и 3486 см^{-1} связано с нарушением стехиометрии ($R=1$) в кристалле $LiNbO_{3congr}$ и образованием комплексных дефектов ($V_{Li} - OH$). В ИК-спектре кристалла, легированного тербием обнаружено меньше, чем в конгруэнтном кристалле, полос

поглощения, отвечающих валентным колебаниям водородных связей, вследствие уменьшения в исследованных кристаллах $LiNbO_3: Tb$ относительно конгруэнтного кристалла в два раза количества литиевых вакансий и увеличения точечных дефектов Tb_{Li} . Уменьшение количества собственных точечных дефектных центров V_{Li} и увеличение примесных дефектных центров Tb_{Li} приводит к появлению комплексного дефекта ($Tb_{Li} - OH$), которому соответствует полоса поглощения 3493 см^{-1} . Появление полос поглощения с частотами в диапазонах $3100\text{--}3403\text{ см}^{-1}$ и $3510\text{--}3580\text{ см}^{-1}$ объяснено формированием в структуре легированных кристаллов кислородно-октаэдрических кластеров, в которых позиционная симметрия легирующего катионов $Tb^{3+} C_1$. В кристаллической матрице позиционная симметрия катионов $Tb^{3+} C_3$.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 19-79-30086П).

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. **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.
3. **Кузьминов, Ю.С.** Электрооптический и нелинейнооптический кристалл ниобата лития / Ю.С. Кузьминов. – М.: Наука, 1987. – 264 с.
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. **Donnerberg, H.J.** Computer – simulation studies of intrinsic defects in $LiNbO_3$ / H.J. 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.
6. **Bermúdez, V.** Er incorporation into congruent $LiNbO_3$ 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.
7. **Ryba-Romanowski, W.** Influence of temperature on luminescence of terbium ions in $LiNbO_3$ / W. Ryba-Romanowski, S. Golab, G. Dominiak-Dzik et al. // Applied Physics Letters. – 2001. – V. 78. – I. 23. – P. 3610-3611. DOI: 10.1063/1.1376660.
8. **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.
9. **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.
10. **Arizmendi, L.** Lifetime of thermally fixed holograms in $LiNbO_3$ 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.
11. **Lifante, G.** Site-selective spectroscopy of Nd^{3+} in $LiNbO_3:Nd$ and $LiNbO_3: Nd, Mg$ crystals / G. Lifante, F. Cussó, F. Jaque, et al. // Chemical Physics Letters. – 1991. – V. 176. – I. 5. – P. 483-488. DOI: 10.1016/0009-2614(91)90241-Z.
12. **Палатников, М.Н.** Особенности структуры кристаллов $LiNbO_3:Tb$ различного химического состава / М.Н. Палатников, Л.А. Алешина, О.В. Сидорова и др. // Журнал технической физики. – 2021. – Т. 91. – Вып. 6. – С. 956-963. DOI: 10.21883/JTF.2021.06.50865.216-20.
13. **Bodziony, T.** EPR and optical measurements of weakly doped $LiNbO_3:Er$ / T. Bodziony, S.M. Kaczmarek //

- Physica B: Condensed Matter. – 2007. – V. 400. I. 1-2. – P. 99-105. DOI: 10.1016/j.physb.2007.06.032.
14. **Malovichko, G.** Electron paramagnetic resonance and electron-nuclear double resonance of nonequivalent Yb³⁺ centers in stoichiometric lithium niobate / G. Malovichko, V. Bratus, V. Grachev, E. Kokanyan // *Physica Status Solidi b*. – 2008. – V. 246. – I. 1. – P. 215-225. DOI: 10.1002/pssb.200844164.
15. **Kadetova, A.V.** Intrinsic stacking fault of the ilmenite type in the structure of lithium niobate crystals of various compositions / A.V. Kadetova, O.V. Tokko, A.I. Prusskii et al. // *Materialia*. – 2023. – V. 28. – Art. № 101770. – P. 101770-101778. DOI: 10.1016/j.mtla.2023.101770.
16. **Sidorov, N.V.** Second-order Raman spectra of a LiNbO₃:Tb crystal / N.V. Sidorov, M.N. Palatnikov, V.S. Gorelik, P.P. Sverbil // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2022. – V. 266. – Art. № 120445. – P. 120445-120450. DOI: 10.1016/j.saa.2021.120445.
17. **Rahman, M.K.R.** Investigations on crystalline perfection, Raman spectra and optical characteristics of transition metal (Ru) co-doped Mg:LiNbO₃ single crystals / M.K.R. Rahman, B. Riscob, R. Bhatt et al. // *ACS Omega*. – 2021. – V. 6. – I. 16. – P. 10807-10815. DOI: 10.1021/acsomega.1c00452.

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. 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).
3. Kuz'minov Yu.S. *Elektroopticheskij i nelinejnoopticheskij kristall niobata litiya* [Electro-optical and nonlinear-optical crystal of lithium niobate]. Moscow, Nauka Publ., 1987, 264 p. (In Russian).
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. Donnerberg H.J., Tomlinson S.M., Catlow C.R.A., Schirmer O. F. Computer – simulation studies of intrinsic defects in LiNbO₃, *Physical Review B*, 1989, vol. 40, issue 17, pp. 11909-11916 DOI: 10.1103/PhysRevB.40.11909.
6. 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.
7. Ryba-Romanowski W., Golab S., Dominiak-Dzik G. et al. Influence of temperature on luminescence of terbium ions in LiNbO₃, *Applied Physics Letters*, 2001, vol. 78, issue 23, pp. 3610-3611. DOI: 10.1063/1.1376660.
8. 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.
9. 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.
10. Arizmendi L., López-Barberá F.J. Lifetime of thermally fixed 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.
11. Lifante G., Cussó F., Jaque F. et al. Site-selective spectroscopy of Nd³⁺ in LiNbO₃:Nd and LiNbO₃:Nd, Mg crystals, *Chemical Physics Letters*, 1991, vol. 176, issue 5, pp. 483-488. DOI: 10.1016/0009-2614(91)90241-Z.
12. Palatnikov M.N., Aleshina L.A., Sidorova O.V. et al. The structure of LiNbO₃:Tb crystals with various chemical compositions, *Technical Physics*, 2021, vol. 66, issue 7, pp. 909-916. DOI: 10.1134/S1063784221060141.
13. Bodziony T., Kaczmarek S.M. EPR and optical measurements of weakly doped LiNbO₃:Er, *Physica B: Condensed Matter*, 2007, vol. 400, issue 1-2, pp. 99-105. DOI: 10.1016/j.physb.2007.06.032.
14. Malovichko G., Bratus V., Grachev V., Kokanyan E. Electron paramagnetic resonance and electron-nuclear double resonance of nonequivalent Yb³⁺ centers in stoichiometric lithium niobate, *Physica Status Solidi b*, 2008, vol. 246, issue 1, pp. 215-225. DOI: 10.1002/pssb.200844164.
15. Kadetova A.V., Tokko O.V., Prusskii A.I. et al. Intrinsic stacking fault of the ilmenite type in the structure of lithium niobate crystals of various compositions, *Materialia*, 2023, vol. 28, art. no. 101770, pp. 101770-101778. DOI: 10.1016/j.mtla.2023.101770.
16. Sidorov N.V., Palatnikov M.N., Gorelik V.S., Sverbil P.P. Second-order Raman spectra of a LiNbO₃:Tb crystal, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2022, vol. 266, art. no. 120445, pp. 120445-120450. DOI: 10.1016/j.saa.2021.120445.
17. Rahman M.K.R., Riscob B., Bhatt R. et al. Investigations on crystalline perfection, Raman spectra and

optical characteristics of transition metal (Ru) co-doped Mg:LiNbO₃ single crystals, *ACS Omega*, 2021, vol. 6, issue16, pp. 10807-10815. DOI: 10.1021/acsomega.1c00452.

Original paper

**FEATURES OF THE LOCALIZATION OF DOPPING CATIONS Tb³⁺ IN A LiNbO₃
CRYSTAL IN THE CONCENTRATION RANGE 0,1-2,21 WT. %**

L.A. Bobreva¹, N.V. Sidorov¹, M.N. Palatnikov¹, A.Yu. Pyatyshev²

¹Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences», Apatity, Russia

²P.N. Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.055

Abstract: *LiNbO₃:Tb* (0,1 wt.%), *LiNbO₃:Tb* (0,48 wt.%), and *LiNbO₃:Tb* (2,21 wt.%) crystals were studied by the infrared absorption spectroscopy in the area of valence vibrations of *OH*-groups. These crystals were grown by Czochralski method employing direct alloying of blend of the congruent composition. It was found that when the concentration of point defect centers of the cationic sublattice V_{Li} was higher, than the concentration of impurity point defects Tb_{Li} , an absorption band with the frequency of 3487 cm⁻¹ was registered in the IR spectrum. This absorption band is associated with the violation of stoichiometry and the formation of a complex defect ($V_{Li} - OH$) in the *LiNbO₃:Tb* (0,1 wt.%), and *LiNbO₃:Tb* (0,48 wt.%) crystals. A further increase in the concentration of the alloying impurity leads to a change in the O-O bond length, which affects the *OH*-bond length and the appearance of a new absorption band with a frequency of 3493 cm⁻¹, which corresponds to the complex defect ($Tb_{Li} - OH$) in the *LiNbO₃* crystal. Due to non-uniform admixture in the *LiNbO₃:Tb* crystal, clusters are formed to which the absorption bands with frequencies in the range of from 3100-3403 cm⁻¹ to 3510-3580 cm⁻¹ in the spectrum.

Keywords: *single crystal, lithium niobate, rare-earth ion, valence group vibrations, 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»

Пятышев Александр Юрьевич - к.ф.-м.н., старший научный сотрудник, лаборатория комбинационного рассеяния света, ФГБУН «Физический институт им. П.Н. Лебедева 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»

Alexsandr Yu. Pyatyshev – Ph. D., Senior Researcher, Raman laboratories, P.N. Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences

Поступила в редакцию/received: 15.07.2023; после рецензирования/reviced: 02.08.2023; принята/accepted: 10.08.2023.