

Особенности структуры кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ различного химического состава

© М.Н. Палатников,¹ Л.А. Алешина,² О.В. Сидорова,² А.В. Кадетова,¹ Н.В. Сидоров,¹
И.В. Бирюкова,¹ О.В. Макарова¹

¹ Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева обособленное подразделение Федерального исследовательского центра „Кольский научный центр РАН“, 184206 Апатиты, Мурманская обл., Россия

² Петрозаводский государственный университет, 185000 Петрозаводск, Россия
e-mail: m.palatnikov@ksc.ru

Поступило в Редакцию 20 ноября 2020 г.

В окончательной редакции 14 декабря 2020 г.

Принято к публикации 16 декабря 2020 г.

Выращена серия кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ ($[\text{Tb}] = 0.1\text{--}2.89\text{ wt.}\%$), а также номинально чистые кристаллы ниобата лития конгруэнтного состава ($\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$) и состава, близкого к стехиометрическому ($\text{LiNbO}_{3\text{near stoich}}$). Исследованы концентрационные зависимости физико-химических и структурных характеристик кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$. Структурные характеристики кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ сравниваются со структурными характеристиками кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ и $\text{LiNbO}_{3\text{near stoich}}$.

Ключевые слова: выращивание кристаллов, ниобат лития, легирование, тербий, физико-химические и структурные характеристики.

DOI: 10.21883/JTF.2021.06.50865.216-20

Введение

В настоящее время заметный интерес вызывают легированные лантаноидами активно-нелинейные кристаллы, которые сочетают в себе активные (лазерные) свойства и нелинейно-оптические свойства матрицы-основы [1–3]. Интерес к кристаллам ниобата лития, легированным тербием, обусловлен, в частности, тем, что ранее при исследовании люминесцентных свойств кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ была предположена возможность создания на их основе лазеров, излучающих в синей области видимого спектра, путем нелинейно-оптического преобразования при накачке излучением в ближней ИК-области [4].

В качестве сред, наиболее перспективных для эффективных нелинейных преобразований, можно выделить также сегнетоэлектрические кристаллы с регулярной доменной структурой (РДС). Исследование физических характеристик таких кристаллов представляет несомненный интерес. Для сравнения свойств материалов, пригодных для создания периодически поляризованных структур, удобно использовать стехиометрические или близкие по составу к стехиометрическим кристаллы ниобата лития ($\text{LiNbO}_{3\text{near stoich}}$). Величина коэрцитивного поля E_c в кристаллах $\text{LiNbO}_{3\text{near stoich}}$ заметно меньше, чем у кристаллов LiNbO_3 конгруэнтного состава ($\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$), а этот фактор принципиален при формировании нелинейно-активных лазерных сред с РДС. Удобно также сопоставлять физические свойства легированных кристаллов LiNbO_3 со свойствами наиболее широко используемых на практике кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$, струк-

турные характеристики и тип дефектной структуры которых изучены наиболее полно [1–3].

Влияние легирующего катиона на свойства кристаллов LiNbO_3 часто носит скачкообразный характер [5–7], что определяется термином „концентрационный порог“ (КП). Наиболее сильное изменение структуры наблюдается как раз при достижении легированным кристаллом LiNbO_3 „пороговых“ значений концентрации примеси [6–8]. При этом осуществляется такая перестройка структуры кристалла LiNbO_3 , при которой пространственная группа симметрии его элементарной ячейки не изменяется [6,7].

Целью настоящей работы является исследование концентрационных зависимостей физико-химических и структурных характеристик кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ ($[\text{Tb}] = 0.1\text{--}2.89\text{ wt.}\%$ в кристалле). Проводится сравнение структурных характеристик кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ и кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{near stoich}}$ и $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$.

1. Методика эксперимента

Кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ и $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ выращивались методом Чохральского в воздушной атмосфере из платиновых тиглей в условиях сравнительно малого ($1\text{--}2\text{ K/mm}$) осевого градиента в направлении полярной оси (z -срез) при постоянных скоростях вращения (16 rpm) и перемещения (0.8 mm/h). Процесс заканчивали при достижении веса кристалла $\leq \sim 230\text{ g}$. Все выращенные кристаллы имели плоский фронт кристаллизации и почти одинаковые геометрические размеры: диаметр $\approx 34\text{--}35\text{ mm}$, длину цилиндрической части

Таблица 1. Характеристики кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$

№ кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$	[Tb] в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$, wt. %	Коэффициент распределения, K_p
1	0.1	1.0
2	0.48	0.97
3	1.42	0.97
4	2.24	0.96
5	2.54	0.9
6	2.89	0.83

$L_{\text{cyl}} \approx 30\text{--}35$ mm. Подробно методы получения в одном технологическом цикле серии легированных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Me}$ (Me: редкоземельные элементы) с легированием от меньшей концентрации к большей описаны в работе [9]. Было выращено шесть кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ с разными концентрациями легирующего элемента (табл. 1).

Кристалл $\text{LiNbO}_3^{\text{near stoich}}$, исследованный в настоящей работе, выращен из под флюса K_2O с добавкой в расплав 5.8 wt.% K_2O . Выращивание кристалла проводили при малой скорости роста ($\sim < 0.25$ mm/h), а послеростовой отжиг кристаллической були — при 1473 K в течение 20 h. Состав кристалла $\text{LiNbO}_3^{\text{near stoich}}$ соответствовал концентрации $[\text{L}_2\text{O}] \approx 49.95$ mol. %.

Расчет профильных характеристик полученных рентгенограмм кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$, $\text{LiNbO}_3^{\text{near stoich}}$ и $\text{LiNbO}_3^{\text{cong}}$ выполнен с использованием метода Паули. Для уточнения структурных характеристик: координат атомов, параметров теплового движения, коэффициентов заполнения позиций использован метод Ритвельда. В основе метода Ритвельда лежат построение по заданной модели теоретической рентгенограммы и сравнение ее с экспериментальной рентгенограммой. В настоящей работе для решения поставленных задач используются два программных комплекса, в которых реализован полнопрофильный анализ рентгенограмм методом Ритвельда: MRIA [10] и FULL PROF [11]. Рентгенограммы исследуемых кристаллов регистрировались на дифрактометре ДРОН-6. Более подробно процедура проведения рентгеновского эксперимента описана в работах [12,13].

2. Результаты и их обсуждение

Тип примесных катионов, их положение в октаэдре и распределение по октаэдрам в значительной степени определяют структурные характеристики кристаллов LiNbO_3 . Исследование размещения примесных катионов внутри октаэдрических пустот в сегнетоэлектриках кислородно-октаэдрического типа (в частности, в ниобате лития, легированном лантаноидами) представляет несомненный интерес, прежде всего, с точки зрения формирования сегнетоэлектрического состояния и оптических свойств кристаллов. Распределение примесных катионов по октаэдрам, симметрия примесного центра

и тип дефектной структуры обычно моделируется с помощью вакансионных моделей (наиболее распространенными из которых являются модель литиевых вакансий (Li-site vacancy model) и модель ниобиевых вакансий (Nb-site vacancy model) [1]). Причем заслуживающие доверия результаты свидетельствуют в пользу именно первой модели [14], которая (конечно, в сильно упрощенном виде) наиболее адекватно отражает формирование реальной структуры кристалла LiNbO_3 .

Несмотря на длительную историю исследования особенностей дефектной структуры легированных различными примесями кристаллов ниобата лития до настоящего времени эта проблема привлекает пристальное внимание исследователей. Этой теме в самые последние годы посвящено большое количество работ [15–24].

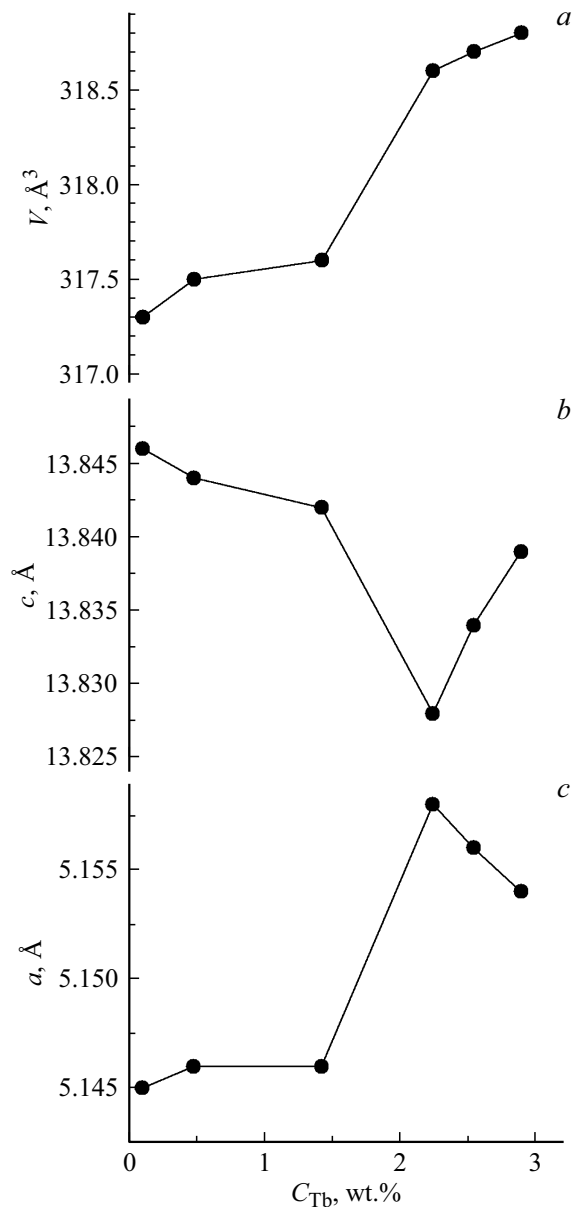


Рис. 1. Концентрационные зависимости: a — объема; b, c — параметров элементарной ячейки кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$.

На рис. 1 приведены зависимости объема и параметров элементарной ячейки от концентрации примеси в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$. Параметр c с ростом концентрации примеси уменьшается, а параметр a растет (рис. 1, b, c). При достижении концентрации тербия 2.24 wt.% с дальнейшим ростом концентрации примеси параметр c начинает расти, а параметр a — уменьшаться. Такое концентрационное поведение параметров элементарной ячейки кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$, по-видимому, обусловлено наличием концентрационного порога вблизи концентрации тербия $\sim 2.2\text{--}2.3$ wt.%.

Рентгенограммы всех исследованных образцов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ качественно подобны и соответствуют рентгенограмме ниобата лития с пространственной группой симметрии $R3c$. Наблюдается лишь незначительное взаимное перераспределение интенсивностей на рентгенограммах для отражений (204) и (116).

Объем и периоды элементарной ячейки исследованных в настоящей работе кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{near stoich}}$ и $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ приведены в табл. 2.

Следует отметить, что в кристаллах LiNbO_3 и октаэдры NbO_6 , и октаэдры LiO_6 искажены так, что имеют место три короткие (4–6, рис. 2) и три длинные (1–3, рис. 2) связи металл–кислород. Заполненные октаэдры NbO_6 , и LiO_6 связаны между собой через длинные связи, а пустые октаэдры ограничиваются короткими (рис. 2, a).

Значения периодов элементарной ячейки в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ № 1–3 со сравнительно низкой концентрацией легирующей примеси близки к таковым для кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{near stoich}}$ (рис. 1, b, c и табл. 2). При дальнейшем увеличении концентрации примеси (образцы № 4–6) период a кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ выше на ~ 0.01 Å, чем соответствующее значение в кристалле $\text{LiNbO}_{3\text{near stoich}}$, а период c ниже на ~ 0.01 Å (рис. 1, b, c и табл. 2).

После уточнения профильных параметров рентгенограммы структурные характеристики кристаллов уточнялись, а именно координаты атомов и коэффициенты заполнения позиций. При уточнении структурных характеристик кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ методом Ритвельда были рассмотрены все известные из литературных данных модели собственных дефектов кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$, а также модели размещения атомов примеси при легировании. Принципы подобного подхода описаны в работе [13]. Критериями выбора той или иной модели служили значения факторов недостоверности и устойчивость модели в ходе уточнения. При этом были подтверждены изменения количества и характера

Таблица 2. Объем и периоды элементарной ячейки кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{near stoich}}$ и $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$

Кристалл	$V, \text{Å}^3$	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$
$\text{LiNbO}_{3\text{near stoich}}$	317.3	5.1428	13.8443
$\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$	318.5	5.154	13.859

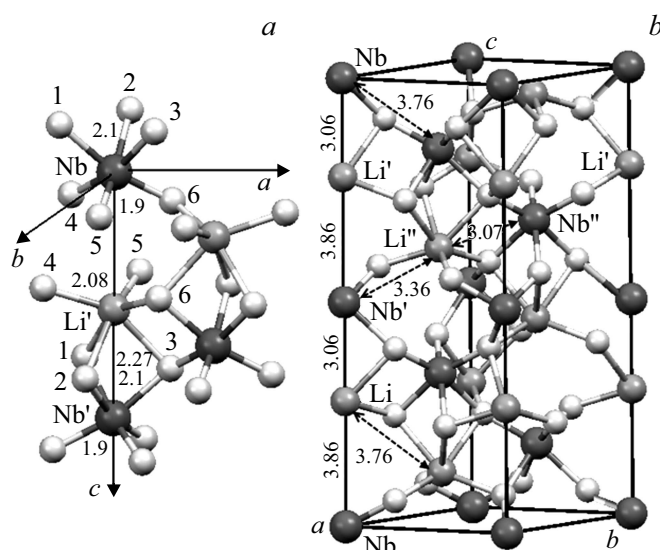


Рис. 2. Мотив соединения октаэдров (a) и расположение атомов в элементарной ячейке ниобата лития. Межионные расстояния указаны для кристалла конгруэнтного состава (b).

неэквивалентных примесных и собственных дефектных центров при изменении концентрации легирующей добавки в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$. Результаты уточнения структурных характеристик исследованных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$, приведены в табл. 3. Анализ данных табл. 3 с учетом подходов, использованных в работе [13], позволяет отметить следующее:

1) во всех исследованных образцах нет избыточного ниобия, но имеют место вакансии в позициях ниобия. Кроме того, в образцах $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ № 1 и 2 присутствуют и антиструктурные дефекты Nb_{Li} . При этом ниобий в образцах $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ № 1–4 (т.е. вплоть до концентрации Tb, равной 2.24 wt.%) частично появляется в пустых октаэдрах;

2) в образцах № 1–4 катионы тербия входят только в позиции лития с образованием дефекта Tb_{Li} . Причем с возрастанием концентрации Tb возрастает заселенность позиций лития, достигая максимума при $[\text{Tb}] \sim 2.24$ wt.% (образец $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ № 4), а дефекты Nb_{Li} в образцах № 3 и 4 отсутствуют;

3) в образцах $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ № 5 и 6 с концентрацией примеси 2.54 и 2.89 wt.% Tb вытесняет ниобий из пустых октаэдров в позиции лития (что вновь приводит к образованию дефектов Nb_{Li}), оставаясь, главным образом, также и в позициях лития (Tb_{Li}).

Такое перераспределение в структуре кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ ниобия и тербия и аномалии на концентрационных зависимостях параметров решетки (рис. 1, b, c) свидетельствуют о существенной перестройке структуры вблизи $[\text{Tb}] \approx 2.2\text{--}2.3$ wt.%. В свою очередь, концентрационное поведение параметров решетки (рис. 1, b, c), изменение характера дефектной структуры (табл. 3), а также резкое уменьшение коэффициента распределения K_D при $[\text{Tb}] > 2.24$ wt.% (табл. 1) однознач-

Таблица 3. Уточненные значения координат атомов (x/a , y/b , z/c) и коэффициентов заполнения позиций G в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$

Элемент	G	x/a	y/b	z/c	Элемент	G	x/a	y/b	z/c
Образец 6: $C_{\text{Tb}} = 2.89 \text{ wt.}\%$ ($R_{\text{wp}}(\%) = 5.63$, $R_p(\%) = 5.31$)					Образец 4: $C_{\text{Tb}} = 2.24 \text{ wt.}\%$ ($R_{\text{wp}}(\%) = 7.46$, $R_p(\%) = 6.74$)				
Nb	0.97	0	0	0	Nb	0.946	0	0	0
O	1.00	0.054	0.35	0.065	O	1.00	0.061	0.348	0.065
Li	0.95	0	0	0.28	Li	0.97	0	0	0.281
Nb_{Li}	0.014	0	0	0.266	Nb_{oct}	0.022	0	0	0.125
Tb_{Li}	0.01	0	0	0.265	Tb_{Li}	0.029	0	0	0.265
Tb_{oct}	0.015	0	0	0.125					
Образец 3: $C_{\text{Tb}} = 1.42 \text{ wt.}\%$ ($R_{\text{wp}}(\%) = 6.93$, $R_p(\%) = 4.68$)					Образец 2: $C_{\text{Tb}} = 0.48 \text{ wt.}\%$ ($R_{\text{wp}}(\%) = 6.84$, $R_p(\%) = 4.75$)				
Nb	0.965	0	0	0	Nb	0.964	0	0	0
O	1.00	0.051	0.350	0.063	O	1.00	0.051	0.350	0.063
Li	0.98	0	0	0.281	Li	0.98	0	0	0.280
Nb_{oct}	0.013	0	0	0.122	Nb_{oct}	0.013	0	0	0.12
Tb_{Li}	0.01	0	0	0.287	Tb_{Li}	0.006	0	0	0.289
Образец 1: $C_{\text{Tb}} = 0.1 \text{ wt.}\%$ ($R_{\text{wp}}(\%) = 8.04$, $R_p(\%) = 8.61$)									
Nb	0.93	0	0	0					
O	1.00	0.057	0.349	0.066					
Li	0.96	0	0	0.282					
Nb_{oct}	0.022	0	0	0.158					
Tb_{Li}	0.004	0	0	0.29					

но подтверждают наличие при концентрациях примеси 2.2–2.3 wt.% КП, в области которого обычно происходит заметное изменение как структуры расплава, так и механизмов кристаллизации [5–8].

При малых концентрациях примеси (0.1 wt.%) внедрения тербия в позиции лития в решетке приводит к тому, что октаэдр $\text{Tb}_{\text{Li}}\text{O}_6$ стремится к правильной форме (рис. 3, *b*). Присутствие же атомов ниобия в положениях лития приводит к значительным изменениям в расстояниях между катионами вдоль полярной оси. Октаэдры искажаются: длинные расстояния увеличиваются на 0.082 Å, а короткие уменьшаются на 0.026 Å (рис. 3, *c*).

В регулярном октаэдре NbO_6 происходят следующие изменения: длинные расстояния между ионами ниобия и кислорода уменьшаются на 0.054 Å, а короткие увеличиваются на 0.038 Å по сравнению с таковыми в конгруэнтном кристалле $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ (табл. 4), т.е. форма октаэдров стремится к правильной. В регулярном литиевом октаэдре аналогичная ситуация: короткие связи увеличиваются, а длинные уменьшаются (рис. 3, *a*).

На рис. 4 представлены значения межионных расстояний для основного мотива структуры (рис. 4, *a*), а также в случае внедрения атомов ниобия и тербия в литиевые позиции (рис. 4, *b, c*) кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ с несколько большей концентрацией примеси, $[\text{Tb}] = 0.5 \text{ wt.}\%$. В области собственных и примесных дефектов межионные расстояния вдоль полярной оси изменяются значительно: длинные расстояния увеличиваются, а короткие уменьшаются относительно таковых для основного мотива структуры. При внедрении атомов тербия и ниобия в литиевый октаэдр его форма стремится к правильной (рис. 4, *b, c*).

Для кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ № 3 ($[\text{Tb}] = 1.42 \text{ wt.}\%$) расстояния Nb–O в ниобиевом октаэдре практически аналогичны таковым для кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$, а в литиевом октаэдре длинное расстояние Li–O уменьшается на 0.044 Å (табл. 4). Межкатионные расстояния вдоль полярной оси также практически равны таковым для конгруэнтного кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ (табл. 4). При вхождении тербия в позицию лития расстояния между

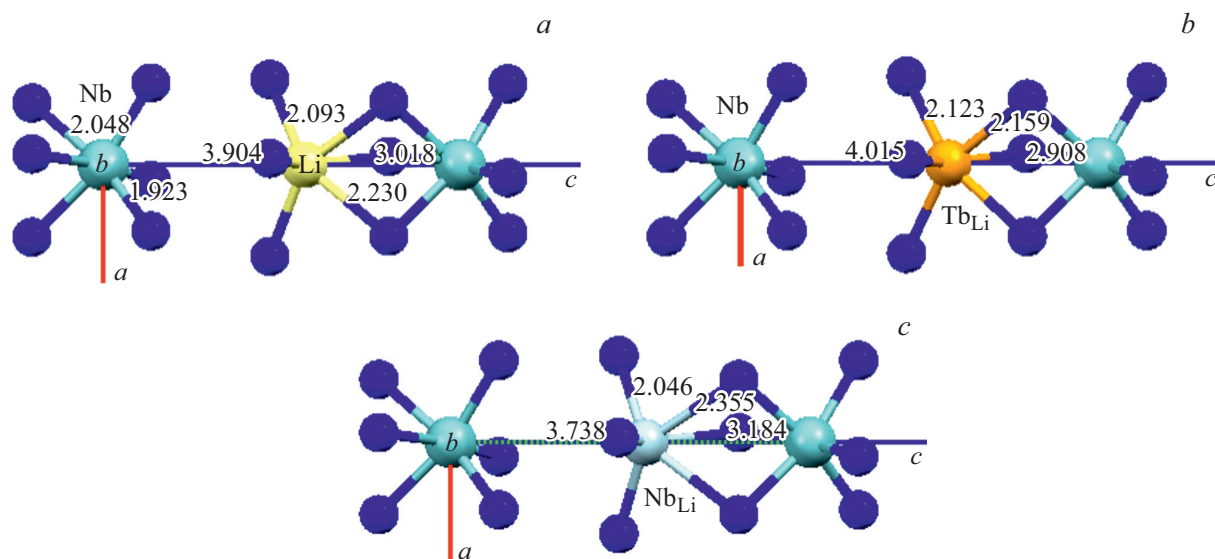


Рис. 3. Иллюстрации изменения расстояний в октаэдрах структуры кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$, $[\text{Tb}] = 0.1 \text{ wt.}\%$. Расположение катионов вдоль полярной оси: изменение межкатионных расстояний в области собственных (c) и примесных (b) дефектов по сравнению с таковыми для основного мотива структуры (a).

Таблица 4. Межатомные расстояния в кристаллах $\text{LiNbO}_{3\text{near stoich}}$ и $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$

Пары атомов	$\text{LiNbO}_{3\text{near stoich}}$	$\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$
Расстояния Nb–O в октаэдрах NbO_6 основного мотива		
Nb–O	2.093	2.102(3)
Nb–O	1.842	1.885(3)
Расстояния Li–O в октаэдрах LiO_6 основного мотива		
Li–O	2.246	2.273(6)
Li–O	2.146	2.072(4)
Расстояния $\text{Nb}_{\text{Li}}\text{–O}$ в октаэдрах $\text{Nb}_{\text{Li}}\text{O}_6$		
$\text{Nb}_{\text{Li}}\text{–O}$	2.263(3)	2.263(3)
$\text{Nb}_{\text{Li}}\text{–O}$	2.076(7)	2.076(7)
Расстояния между атомами и металлом в области основного мотива: вдоль полярной оси Nb–Li, Li–Nb'		
Nb–Li	3.869(7)	3.869(7)
Li–Nb'	3.065(7)	3.065(7)
Расстояния между атомами металла в области дефекта по ниобию: вдоль полярной оси Nb– Nb_{Li} , $\text{Nb}_{\text{Li}}\text{–Nb}'$;		
Nb– Nb_{Li}	3.883(1)	3.883(1)
$\text{Nb}_{\text{Li}}\text{–Nb}'$	3.051(1)	3.051(1)

Примечание. Обозначения расстояний Nb–Li', Li'–Nb', Nb'–Li'', Li''–Nb'' даны на рис. 2. В круглых скобках указана погрешность в последнем знаке.

ионами металлов вдоль полярной оси значительно изменяются по сравнению с кристаллом $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ (табл. 4): длинное расстояние увеличивается с 3.869 до 4.010 Å, а короткое соответственно уменьшается с 3.065 до 2.911 Å. Расстояния Tb–O в октаэдре $\text{Tb}_{\text{Li}}\text{O}_6$ меняются таким образом, что длинные практически равны коротким, т.е. форма октаэдра стремится к правильной.

Для образца № 5 с гораздо большей концентрацией тербия ($[\text{Tb}] = 2.54 \text{ wt.}\%$) при внедрении ниобия в позицию лития с образованием дефектов Nb_{Li} литиевый октаэдр искажается таким образом, что длинные

расстояния увеличиваются, а короткие уменьшаются. В противоположность этому вдоль полярной оси длинные межкатионные расстояния уменьшаются, а короткие увеличиваются по сравнению с таковыми для конгруэнтного кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ и для основного мотива структуры данного образца. В области дефекта Tb_{Li} октаэдр деформируется сильнее, чем в области дефекта по ниобию Nb_{Li} : длинные расстояния увеличиваются на 0.024 Å, а короткие уменьшаются на 0.008 Å.

В образце № 6 с наибольшей концентрацией примеси ($[\text{Tb}] = 2.89 \text{ wt.}\%$) на рис. 5 представлены значения ме-

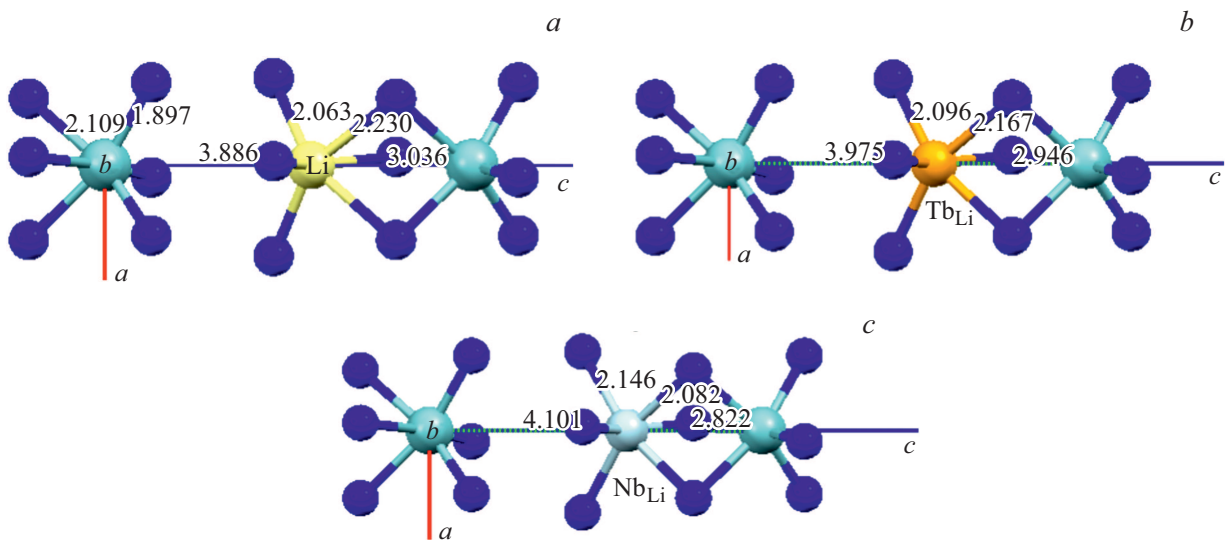


Рис. 4. Иллюстрации изменения расстояний в октаэдрах структуры кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$, $[\text{Tb}] = 0.5 \text{ wt.}\%$. Расположение катионов вдоль полярной оси: изменение межионных расстояний в области собственных (c) и примесных (b) дефектов по сравнению с таковыми для основного мотива структуры (a).

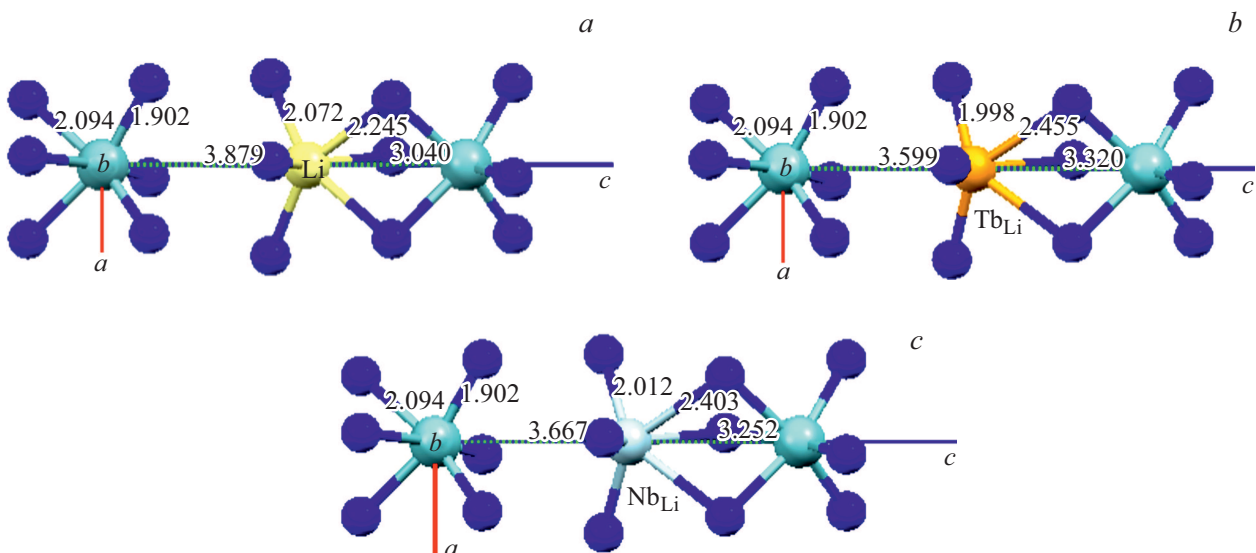


Рис. 5. Иллюстрации изменения расстояний в октаэдрах структуры кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$, $[\text{Tb}] = 2.89 \text{ wt.}\%$. Расположение катионов вдоль полярной оси: изменение межионных расстояний в области собственных (c) и примесных (b) дефектов по сравнению с таковыми для основного мотива структуры (a).

жионных расстояний для основного мотива структуры (рис. 5, a), а также в случае внедрения атомов тербия и ниобия в литиевые позиции структуры. В области примесных и собственных дефектов Tb_{Li} и Nb_{Li} (рис. 5, b, c) межкатионные расстояния вдоль полярной оси изменяются значительно: длинные расстояния уменьшаются, а короткие увеличиваются относительно таковых для основного мотива структуры. При внедрении атомов тербия и ниобия в литиевый октаэдр его форма сильно изменяется (рис. 5, b, c).

Таким образом, можно сделать вывод, что легирование ниобата лития тербием приводит к размещению

катионов примеси в позициях лития при всех ее концентрациях. При концентрациях тербия 2.54 и 2.89 wt.% тербий размещается дополнительно еще и в пустых октаэдрах. При этом изменения связей металл–кислород в октаэдрах, а также металл–металл вдоль полярной оси, наблюдающиеся в области дефектов Tb_{Li} , выражены более резко, чем изменения в области основного мотива структуры кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ или в области собственного дефекта Nb_{Li} .

Кроме того, как показывают проделанные ранее модельные расчеты [25], в структуре легированных кристаллов ниобата лития могут формироваться кластеры

вблизи собственных и примесных дефектов (типа Nb_{Li} и Tb_{Li}), которые образуют упорядоченные подрешетки дефектов с шагом в несколько периодов трансляции, т. е. $\sim 1-2$ nm.

Заключение

Выращены кристаллы $LiNbO_3$ _{near stoich} и $LiNbO_3$ _{cong}, а также серия кристаллов $LiNbO_3:Tb$ ($[Tb] = 0.1-2.89$ wt.%). Исследованы процессы кристаллизации и концентрационные зависимости структурных характеристик кристаллов $LiNbO_3:Tb$. Структурные характеристики кристаллов $LiNbO_3:Tb$ сравниваются со структурными характеристиками кристалла $LiNbO_3$ _{near stoich}, выращенного из под флюса K_2O (с добавкой в расплав 5.8 wt.% K_2O) и кристалл $LiNbO_3$ _{cong}.

Исследования структурных характеристик методом Ритвелда показали, что во всех исследованных образцах $LiNbO_3:Tb$ нет избыточного ниобия, но имеются вакансии в позициях ниобия. При этом ниобий в образцах № 1–4 (т. е. вплоть до концентрации Tb , равной 2.24 wt.%) частично появляется в пустых октаэдрах, а в образцах № 1 и 2 образует также и антиструктурные дефекты Nb_{Li} . В образцах № 1–4 катионы тербия входят только в позиции лития с образованием дефекта Tb_{Li} . Причем с возрастанием концентрации Tb заселенность позиций лития возрастает, достигая максимума при ~ 2.24 wt.% (образец $LiNbO_3:Tb$ № 4), а концентрация дефектов Nb_{Li} уменьшается от образца 1 к образцу 2. Причем в образцах № 3 и 4 дефекты Nb_{Li} отсутствуют. В образцах $LiNbO_3:Tb$ № 5 и 6 с концентрацией примеси 2.54 и 2.89 wt.% Tb вытесняет Nb из пустых октаэдров в позиции лития, где вновь образуются дефекты Nb_{Li} . При этом тербий остается также, главным образом, и в позициях лития (Tb_{Li}). Такое перераспределение ниобия и тербия, сопровождающееся к тому же аномальным концентрационным поведением периодов решетки и резким уменьшением коэффициента распределения K_D , свидетельствует о существенной перестройке структуры расплава и кристалла и соответственно о наличии концентрационного порога вблизи $[Tb] \approx 2.2-2.3$ wt.%.

Следует отметить, что для создания лазеров с нелинейно-оптическим преобразованием излучения накачки следует выбирать только „допороговые“ составы с концентрацией тербия $< \sim 2.24$ wt.%, поскольку для них коэффициент распределения K_D близок к единице, что дает возможность выращивать кристаллы $LiNbO_3:Tb$ с высокой композиционной и оптической однородностью.

Финансирование работы

Работа была выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (тема № 0226-2018-0004, регистрационный номер АААА-А18-118022190125-2) и при финансовой поддержке РФФИ (грант „Аспиранты“ № 20-33-90038).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A.M. Prokhorov, Yu.S. Kuz'minov. *Physics and Chemistry of Crystalline Lithium Niobate* (Adam Hilger, NY., 1990)
- [2] A. R auber. In: *Current Topics in Material Sciences V. 1.*, ed. by E. Kaldis (North Holland, Amsterdam, 1978), p. 481.
- [3] S.C. Abrahams. In: *Properties of lithium niobite*. EMIS. INSPEC Datareviews Series N 28, ed. by K.K. Wong (The Institution of Electrical Engineers, London, 2002), p. 3.
- [4] W. Ryba-Romanowski, S. Go lab, G. Dominiak-Dzik, M.N. Palatnikov, N.V. Sidorov. *App. Phys. Lett.*, **78** (23), 3610 (2001). DOI: 10.1063/1.1376660
- [5] Т.Р. Волк, Н.М. Рубинина. *ФТТ*, **33** (4) 1192 (1991). [T.R. Volk, N.M. Rubinina. *Soviet Physics, Solid State*. **33** (4), 674 (1991).]
- [6] Т.С. Черная, Т.Р. Волк, И.А. Верин, В.И. Симонов. *Кристаллография*. **53** (4), 612 (2008). [T.S. Chernaya, T.R. Volk, I.A. Verin, V.I. Simonov. *Cryst. Rep.*, **53** (4), 573 (2008). DOI: 10.1134/S106377450804007X]
- [7] Н.В. Сидоров, Т.Р. Волк, Б.Н. Маврин, В.Т. Калинин. *Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны* (Наука, М., 2003)
- [8] М.Н. Палатников, И.В. Бирюкова, О.В. Макарова, В.В. Ефремов, О.Э. Кравченко, В.И. Скиба, Н.В. Сидоров, И.Н. Ефремов. *Неорган. матер.* **51** (4), 428 (2015). DOI: 10.7868/S0002337X15040120 [M.N. Palatnikov, I.V. Biryukova, O.V. Makarova, V.V. Efremov, O.E. Kravchenko, V.I. Skiba, N.V. Sidorov, I.N. Efremov. *Inorgan. Mater.*, **51** (4), 375 (2015). DOI: 10.1134/S0020168515040123]
- [9] M.N. Palatnikov, I.V. Biryukova, N.V. Sidorov, A.V. Denisov, V.T. Kalinnikov, P.G.R. Smith, V.Ya. Shur. *J. Cryst. Growth*. **291**, 390 (2006). DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2006.03.022
- [10] V.B. Zlokazov, V.V. Chernyshev. *J. Appl. Cryst.*, **25** (3), 447 (1992). DOI: 10.1107/S0021889891013122
- [11] J. Rodr guez-Carvajal, *Commiss. Powder Diff., IUCr, Newsletter*, **26**, 12 (2001).
- [12] M.N. Palatnikov, N.V. Sidorov, D.V. Manukovskaya, O.V. Makarova, L.A. Aleshina, A.V. Kadetova. *J. Amer. Ceram. Society*, **100** (8), 3703 (2017). DOI: 10.1111/jace.14851
- [13] E.P. Fedorova, L.A. Aleshina, N.V. Sidorov, P.G. Chufyrev, A.A. Yanichev, M.N. Palatnikov, V.M. Voskresenskii, V.T. Kalinnikov. *Inorgan. Mater.*, **46** (2), 206 (2010). DOI: 10.1134/S0020168510020214
- [14] L. Kovacs, L. Rebouta, J.C. Soares, M.F. Da Silva. *Radiation Effects and Defect in Solids*, **119-121** (1), 445 (1991). DOI: 10.1080/10420159108224918
- [15] W.W. Wang, D.H. Zheng, M.Y. Hu, S. Saeed, H.D. Liu, Y.F. Kong, L.X. Zhang, J.J. Xu. *Mater.*, **12**, 100 (2019). DOI: 10.3390/ma12010100
- [16] L.L. Xing, W.Q. Yang, J.C. Lin. *Opt. Mater.*, **84**, 215 (2018). DOI: 10.1016/j.optmat.2018.07.005
- [17] L. Dai, L.P. Wang, Y. Shao, X.B. Han, C.R. Liu, Y.H. Xu. *Opt. Mater.*, **83**, 7 (2018). DOI: 10.1016/j.optmat.2018.05.051
- [18] H.M. Zhang, W.B. Xiao. *J. Alloys Compound*, **745**, 586 (2018). DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.02.209

- [19] S. Sulyanov, T. Volk. *Crystals*, **8**, 210 (2018). DOI: 10.3390/cryst8050210
- [20] C. Cochard, M. Guennou, T. Spielmann, N. van Hoof, A. Halpin, T. Granzow. *J. Appl. Phys.*, **123**, 154105 (2018). DOI: 10.1063/1.5021758
- [21] L.L. Li, Y.L. Li, X. Zhao. *Phys. Rev. B*, **96**, 115118 (2017). DOI: 10.1103/PhysRevB.96.115118
- [22] M. Boukhtouta, Y. Megdoud, S. Benlamari, H. Meradji, Z. Chouahda, R. Ahmed, S. Ghemid, M. Abu-Jafar, S. Syrotyuk, D.P. Rai, S. Bin Omran, R. Khenata. *Phyl. Mag.*, **100**, 1150 (2020). DOI: 10.1080/14786435.2020.1719286
- [23] S. Saeed, D.H. Zheng, H.D. Liu, L.Y. Xue, W.W. Wang, L. Zhu, M.Y. Hu, S.G. Liu, S.L. Chen, L. Zhang, Y.F. Kong, R. Rupp, J.J. Xu. *J. Phys. D Appl. Phys.*, **52**, 405306 (2019). DOI: 10.1088/1361-6463/ab30ed
- [24] S. Saeed, H.D. Liu, L.Y. Xue, D.H. Zheng, S.G. Liu, S.L. Chen, Y.F. Kong, R. Rupp, J.J. Xu. *Mater.*, **12**, 3143 (2019). DOI: 10.3390/ma12193143
- [25] В.М. Воскресенский, О.Р. Стародуб, Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников, Б.Н. Маврин. *Кристаллография*, **56** (1), 246 (2011). [V.M. Voskresenskii, O.R. Starodub, N.V. Sidorov, M.N. Palatnikov, B.N. Mavrin. *Crystall. Rep.*, **56** (2), 221 (2011). DOI: 10.1134/S1063774511010251]