

УДК 535.543.2:549.752/.757:546.34

Оригинальная статья

Сравнительные исследования особенностей структуры кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Er:Zn}$ разного генезиса

Л.А. Бобрева¹, Р.А. Титов¹, М.В. Смирнов¹, И.В. Бирюкова¹, С.М. Маслбоева¹,
А.Ю. Пятыхшев², Н.В. Сидоров¹, М.Н. Палатников¹

¹Институт 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

²ФГБУН «Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН»

119333, Россия, Москва, Ленинский проспект, 53

l.bobreva@ksc.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.048

Аннотация: Методами спектроскопии инфракрасного поглощения в области валентных колебаний OH^- -групп и спектроскопии комбинационного рассеяния света выполнены сравнительные исследования кристаллов двойного легирования $\text{LiNbO}_3\text{:Er:Zn}$ разного генезиса: кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Er}$ (0,53 мол.%): Zn (4,02 мол.%), полученного методом твердофазного легирования, и кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Er}$ (0,75 мол.%): Zn (3,82 мол.%), полученного методом гомогенного легирования. На инфракрасных спектрах поглощения обнаружены небольшие изменения основных параметров полос поглощения с частотами 3483 и 3492 см^{-1} , что может быть связано с большей концентрацией легирующей примеси цинка в кристалле $\text{LiNbO}_3\text{:Er}$ (0,53 мол.%): Zn (4,02 мол.%). По изменению параметра полуширины линии с частотой 271 см^{-1} в спектрах комбинационного рассеяния света исследованных кристаллов установлено, что кристалл $\text{LiNbO}_3\text{:Er}$ (0,53 мол.%): Zn (4,02 мол.%) обладает более высоким упорядочением структурных единиц катионной подрешётки, по сравнению с кристаллом $\text{LiNbO}_3\text{:Er}$ (0,75 мол.%): Zn (3,82 мол.%).

Ключевые слова: ниобат лития, твердофазное легирование, гомогенное легирование, эрбий, цинк, двойное легирование, комбинационное рассеяние света, комплексные дефекты, инфракрасная спектроскопия.

1. Введение

Монокристаллы ниобата лития (LiNbO_3), легированные трехвалентными катионами эрбия (Er^{3+}), можно использовать в качестве активного материала лазерных источников оптического излучения, работающих в ближней и средней инфракрасной области спектра, в качестве перспективного материала для применения в интегральной оптике, а также в качестве усилителя сигнала в оптических волокнах для оптической связи [1-3]. Катион эрбия обладает излучательным переходом $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, спектральный пик которого приходится на длину волны 1,54 мкм [4], что делает его удобным для применения в телекоммуникации. Наличие фоторефрактивного эффекта в кристалле $\text{LiNbO}_3\text{:Er}$, как и в конгруэнтном кристалле $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ ($R=[\text{Li}]/[\text{Nb}]=0,946$), препятствует их практическому применению [5].

Улучшение свойств монокристалла $LiNbO_3:Er$ для повышения его оптической однородности и уменьшения фоторефрактивного эффекта возможно при дополнительном введении в структуру кристалла $LiNbO_3:Er$ «нефоторефрактивной» двухвалентной примеси (например Mg^{2+} , Zn^{2+}). Легирование кристалла $LiNbO_3$ двухвалентной примесью Mg^{2+} приводит к снижению коэрцитивного поля до 4,6 кВ/мм и существенному повышению его оптической стойкости к повреждению оптическим излучением [6]. Однако, в кристаллах $LiNbO_3:Mg$ присутствует эффект «темнового трека» [7], приводящий к уменьшению пропускания в видимой области спектра на 10-15% [8]. Кристаллы $LiNbO_3$, легированные двухвалентными катионами Zn^{2+} , обладают ещё более низкими значениями коэрцитивного поля 1,4 кВ/мм [9]. Кроме того, легирование катионами цинка (Zn^{2+}) позволяет более плавно изменять состояние дефектности и физические характеристики кристалла $LiNbO_3$ [10].

Существует несколько способов легирования кристаллов $LiNbO_3$ металлическими элементами [10]. Легирование оказывает влияние на особенности структуры и свойства кристалла, приводит к изменению длин химических связей $Li-O$, $Nb-O$, $Me-O$ (Me – легирующая примесь) и искажению кислородного каркаса кристалла [8, 10]. Методы колебательной спектроскопии (инфракрасная спектроскопия (ИК-спектроскопия) и спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС)) являются неразрушающими методами исследования процессов разупорядочения структуры кристаллов $LiNbO_3$. Высокая чувствительность этих методов исследования к изменениям кристаллического поля, возникающим при изменении отношения Li/Nb и состава кристалла вследствие его легирования, приводит к изменению основных параметров спектральных линий (частоты, интенсивности, полуширины) [8, 11].

Таким образом, методы колебательной спектроскопии являются крайне информативными в исследовании тонких особенностей структуры монокристаллов $LiNbO_3$ разного генезиса. Цель данной работы заключается в выполнении сравнительных исследований тонких особенностей структуры монокристалла $LiNbO_3:Er$ (0,53 мол.%): Zn (4,02 мол.%), полученного методом твердофазного синтеза, и монокристалла $LiNbO_3:Er$ (0,75 мол.%): Zn (3,82 мол.%), полученного методом гомогенного легирования, с применением спектроскопии ИК-поглощения в области валентных колебаний OH^- -групп и спектроскопии КРС.

2. Постановка задачи

Исследуемые кристаллы ($LiNbO_3:Er$ (0,53 мол.%): Zn (4,02 мол.%), и

$LiNbO_3:Er$ (0,75 мол.%): Zn (3,82 мол.%) далее – кристалл I и кристалл II, соответственно) были выращены в воздушной атмосфере методом Чохральского из расплава конгруэнтного состава на установке «Кристалл-2», оснащенной системой автоматического контроля диаметра кристалла по единой методике, подробно описанной в работе [10]. При выращивании кристалла I использовался комбинированный метод легирования расплава: добавление (с последующим тщательным перемешиванием) ZnO квалификации ос.ч. в гранулированную шихту $LiNbO_3:Er$ перед наплавлением тигля [12]. Шихту $LiNbO_3:Er:Zn$ для выращивания монокристалла II синтезировали методом гомогенного легирования, описание которого приведено в работе [13]. В Таблице 1 приведена концентрация легирующих примесей в монокристаллах I и II, а также параметр ΔC , позволяющий оценить степень химической однородности исследуемых образцов [12, 13].

Таблица 1. Концентрация легирующих примесей в конусной и торцевой частях выращенных монокристаллов I и II ($[Zn]_s$ и $[Er]_s$, мол.%) и параметр ΔC (мол.%).

Тип кристалла	Концентрация в кристалле, мол.%				$\Delta C = C_{con} - C_{end}$, мол.%	
	Конус		Торец		ΔC_{Zn}	ΔC_{Er}
	$[Zn]_s$	$[Er]_s$	$[Zn]_s$	$[Er]_s$		
Кристалл I [12]	4,02	0,54	4,02	0,53	0	0,01
Кристалл II [13]	3,82	0,75	3,78	0,72	0,04	0,03

Согласно данным фотоиндуцированного рассеяния света (ФИРС) и лазерной коноскопии [12, 13], исследуемые кристаллы обладают высоким оптическим качеством и в них отсутствует фоторефрактивный отклик. Спектры ИК-поглощения были зарегистрированы на спектрометре Bruker VERTEX 70x со спектральным разрешением $0,4 \text{ см}^{-1}$. Измерения проводились при давлении 1,78 ГПа и комнатной температуре. Спектры КРС исследуемых в данной работе кристаллов были зарегистрированы при комнатной температуре в 180-градусной геометрии рассеяния $Y(ZZ, ZX)\bar{Y}$ на спектрометре BWS465-785H i-Raman Plus (B&W Tek, USA, Plainsboro Township, NJ), оснащённым непрерывным лазером с длиной волны 785 нм (10 мВт), в диапазоне $65\text{-}1000 \text{ см}^{-1}$. Время съёмки составило 200 секунд. Ошибки в определении параметров линий в спектрах КРС и ИК-поглощения составляют около 2%. Для обработки экспериментальных данных и определения основных параметров спектральных линий ИК-спектров поглощения и спектров КРС исследуемых образцов были использованы программные пакеты: LabSpec 5.5 и Origin 8.1.

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены спектры ИК-поглощения в области валентных

колебаний OH^- -групп монокристалла $LiNbO_{3cong}$, кристаллов I и II. Наличие расщепления полосы поглощения на несколько компонентов свидетельствует о разных позициях OH^- -групп в кристаллах и о разных значениях квазиупругих постоянных связей $O-H$ в вакантных октаэдрах и в октаэдрах, занятых основными (Li^+ и Nb^{5+}) и легирующими (Zn^{2+} , Er^{3+}) катионами.

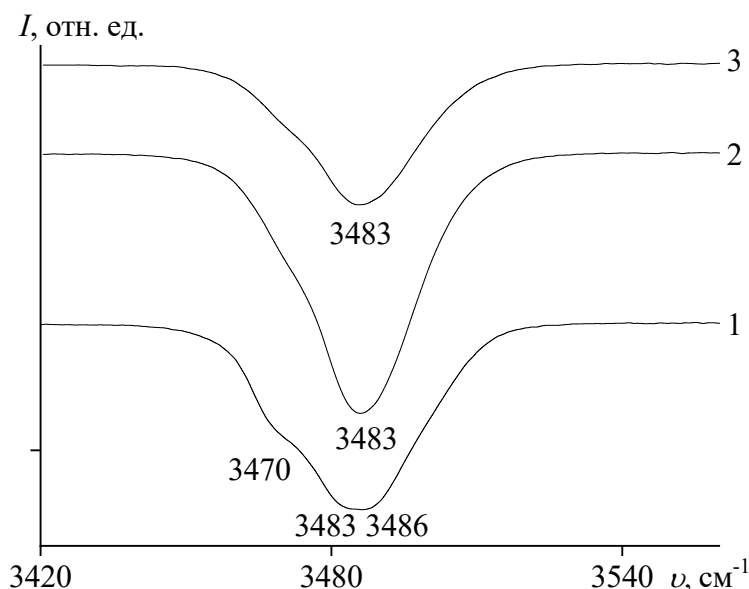


Рис. 1. Спектры ИК-поглощения в области валентных колебаний OH^- -групп монокристаллов $LiNbO_3$: 1 – $LiNbO_{3cong}$; 2 – кристалл I; 3 – кристалл II.

В кристалле $LiNbO_{3cong}$ количество катионов лития в кристаллической решетке кристалла меньше, чем катионов ниобия. Часть ионов ниобия занимают основные позиции лития, в связи с чем, согласно сплит-модели Li -вакансий, формируются точечные дефектные центры (Nb_{Li}^{4+} и V_{Li}^-) [14]. В структуре кристаллов, выращенных в воздушной атмосфере, присутствуют атомы водорода [11, 15], которые притягиваются к точечному дефектному центру (V_{Li}^-), вследствие его отрицательного заряда. В результате образуется сложный комплексный дефект ($V_{Li}-OH$), которому на ИК-спектре отвечают полосы поглощения с частотами 3470, 3483 и 3486 cm^{-1} .

ИК-спектры исследуемых кристаллов $LiNbO_3:Er:Zn$ подобны друг другу (см. рис. 1). Согласно данным Таблицы 2, для кристалла I наблюдается незначительное увеличение интенсивности и полуширины для полос поглощения с частотами 3483 и 3492 cm^{-1} , по сравнению с кристаллом II. Предположительно это может быть связано с изменением стехиометрии в кристалле I вследствие вхождения большей концентрации

легирующей примеси цинка, см. Таблицу 1.

Таблица 2. Параметры линий в ИК-спектрах поглощения монокристалла $LiNbO_{3cong}$, кристаллов I и II при $T=293$ К

Кристаллы	ν , cm^{-1}	I , отн. ед.	S , cm^{-1}
$LiNbO_{3cong}$	3467	0,06	13,01
	3483	0,16	23,08
	3486	0,34	27,85
	3490	0,06	12,51
Кристалл I	3471	0,06	14,67
	3483	0,20	16,54
	3492	0,13	15,79
	3504	0,02	14,74
Кристалл II	3471	0,05	16,17
	3483	0,10	13,85
	3492	0,08	14,74
	3501	0,02	18,32

Согласно данным [11, 15], резкий сдвиг ИК-спектра в длинноволновую область свидетельствует о том, что концентрация легирующих примесей в кристалле превышает пороговое значение. В кристалле одинарного легирования $LiNbO_3:Zn$ концентрационный порог, при котором происходит кардинальное изменение механизма вхождения легирующей примеси, составляет $\approx 6,76$ мол.% ZnO в расплаве. В кристалле $LiNbO_3:Er$, согласно данным [16], концентрационный порог составляет 3 мол.%. Поскольку мы не обнаружили существенных изменений на ИК-спектрах (сдвига полос в длинноволновую область, появления новых полос поглощения) можно заключить, что концентрация каждой легирующей примеси при двойном легировании кристаллов $LiNbO_3:Er:Zn$, выращенных из шихты разного генезиса, не превышает порогового значения.

На рис. 2 представлены спектры КРС монокристаллов I и II, зарегистрированные в геометрии рассеяния $Y(ZZ, ZX)\bar{Y}$. В данной геометрии рассеяния одновременно проявляются фундаментальные колебания $A_1(TO)$ -типа симметрии, характерные для геометрии рассеяния $Y(ZZ)\bar{Y}$, и колебания $E(TO)$ -типа симметрии, проявляющиеся в геометрии рассеяния $Y(ZX)\bar{Y}$ (колебания A_1 поляризованы вдоль оси Z , колебания E – в плоскости $X-Y$ [17]). Основные параметры спектральных линий исследованных кристаллов сведены в Таблице 3.

Спектры КРС монокристаллов I и II подобны друг другу (см. рис. 2). Отнесение обнаруженных спектральных линий к определённым типам

колебаний выполнено на основе работ [8, 17-19], см. Таблицу 3.

Спектр КРС монокристалла I обладает большей ($\approx$ в 1,1 – 2 раза) интенсивностью спектральных линий, по сравнению со спектром монокристалла II, см. рис. 2. Особенностью спектров КРС исследованных кристаллов является наличие линии с частотой $\sim 191 \text{ см}^{-1}$, которую, как мы считаем, стоит отнести к колебаниям $E(LO)$ -типа симметрии ($E(LO)$ колебания, в соответствии с правилами отбора, в 180-градусной геометрии рассеяния проявляются совместно с колебаниями $A_1(TO)$ -типа симметрии в геометрии рассеяния $Y(XX)\bar{Y}$ [17,19]).

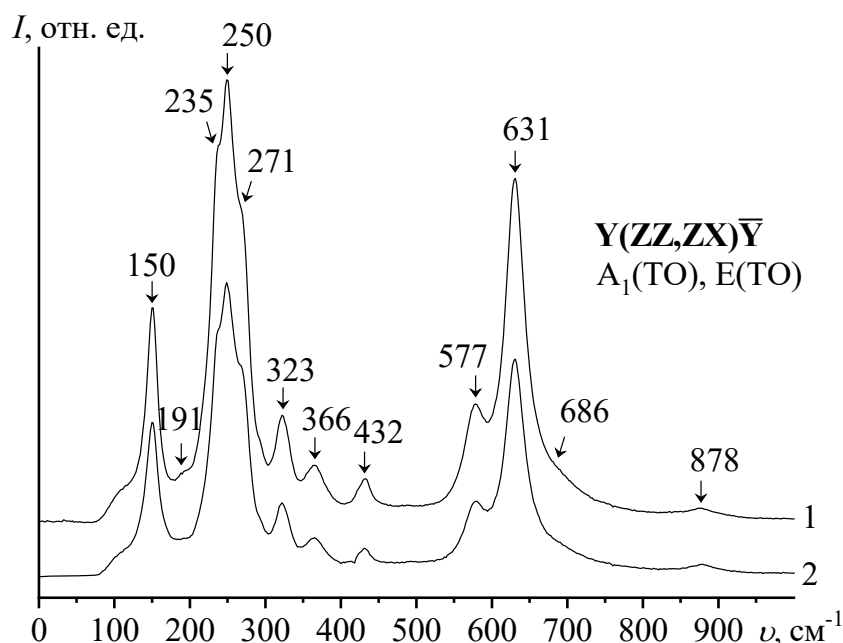


Рис. 2. Спектры КРС монокристаллов I (1) и II (2) в геометрии рассеяния $Y(ZZ, ZX)\bar{Y}$ ($A_1(TO)$, $E(TO)$) при $T = 293 \text{ К}$.

В спектрах исследованных кристаллов обнаружены три из четырёх полносимметричных фундаментальных колебания $A_1(TO)$ -типа симметрии, разрешённых правилами отбора, с частотами 250, 271 и 631 см^{-1} , см. рис. 2 и Таблицу 3. Анализируя изменение параметра полуширины спектральных линий с частотами 250 и 271 см^{-1} , соответствующих колебаниям ионов Nb вдоль оси Z относительно кислородного октаэдра и колебаниям ионов Li и Nb в противофазе [19,20], соответственно, можно оценить степень упорядочения катионной подрешётки исследуемых кристаллов.

Параметр ширины спектральной линии с частотой 250 см^{-1} не изменяется в исследованных кристаллах, что свидетельствуют об аналогичных особенностях подрешёток ниобия в кристаллах I и II, см. Таблицу 3. Однако параметр полуширины спектральной линии с частотой 271 см^{-1} в спектре кристалла II больше ширины соответствующей линии в

спектре кристалла I, см. Таблицу 3. Можно заключить, что кристалл I, полученный по технологии прямого легирования, обладает более высоким упорядочением структурных единиц катионной подрешётки, по сравнению с кристаллом II, полученным по технологии гомогенного легирования.

Таблица 3. Основные параметры линий (ν и S , см^{-1}), проявляющихся в спектрах КРС монокристаллов I и II в геометрии рассеяния $Y(ZZ, ZX)\bar{Y}$ ($A_1(TO)$, $E(TO)$) при $T = 293$ К.

Тип колебания	Кристаллы $LiNbO_3 : Er : Zn$			
	Кристалл I		Кристалл II	
	ν	S	ν	S
$E(TO)$ 1 [17-19]	150	18	150	21
$E(LO)$ 1 [17,18], $E(LO)$ 2 [19]	191	26	188	33
$E(TO)$ 2 [17,18], $E(TO)$ 3 [19]	235	13	235	11
$A_1(TO)$ 1 [17-19]	250	27	249	27
$A_1(TO)$ 2 [17-19]	271	19	271	21
$E(TO)$ 5 [19], $E(TO)$ 4 [17,18]	323	24	323	25
$E(TO)$ 6 [19], $E(TO)$ 5/6 [17,18]	366	33	365	34
$E(TO)$ 7 [17-19]	432	26	431	29
$E(TO)$ 8 [17-19]	577	33	577	37
$A_1(TO)$ 4 [17-19]	631	32	631	31
$E(TO)$ 9 [17,18]	685	96	686	100
$E(LO)$ 9 [17-19], $A_1(LO)$ 4 [17-19]	878	58	878	56

Параметр ширины спектральной линии с частотой 250 см^{-1} не изменяется в исследованных кристаллах, что свидетельствует об аналогичных особенностях подрешёток ниобия в кристаллах I и II, см. Таблицу 3. Однако параметр полуширины спектральной линии с частотой 271 см^{-1} в спектре кристалла II больше ширины соответствующей линии в спектре кристалла I, см. Таблицу 3. Можно заключить, что кристалл I, полученный по технологии прямого легирования, обладает более высоким упорядочением структурных единиц катионной подрешётки, по сравнению с кристаллом II, полученным по технологии гомогенного легирования.

Это можно объяснить следующим образом. Во-первых, метод гомогенного легирования позволяет ввести в структуру кристалла большую концентрацию допирующего элемента, по сравнению с методом прямого легирования [10], и, как правило, приводит к внедрению в вакантные октаэдры структуры кристалла не только катионов ниобия (как и при методе прямого легирования), но также и допирующего элемента (на примере кристаллов $LiNbO_3 : Mg : B$ [21] – магний встраивается в вакантный

кислородный октаэдр только в кристаллах, полученных методом гомогенного легирования). Наличие катиона металла (ниобия или допирующего элемента) в вакантном кислородном октаэдре нарушит правильное чередование катионов металлов вдоль оси роста кристалла, что может быть отражено в увеличении полуширины спектральной линии с частотой 271 см^{-1} , см. Таблицу 3. Во-вторых, кристалл II содержит большую концентрацию катионов *Er*, по сравнению с кристаллом I, см. Таблицу 1 (0,75 и 0,54 мол.%, соответственно). Согласно работе [22], катионы эрбия начинают встраиваться в вакантные кислородные октаэдры при концентрации *Er* 2,48 масс.%, а при меньшей концентрации (0,08, 0,8 и 2,19 масс.%) локализуются в литиевых октаэдрах, что также можно проследить по изменению ширины линии с частотой 271 см^{-1} . В-третьих, кристалл I обладает более высокой степенью химической однородности (см. Таблицу 1), по сравнению с кристаллом II, что также может повлиять на степень упорядочения структурных единиц катионной подрешётки.

4. Заключение

Методами ИК-спектроскопии поглощения и спектроскопии КРС проведены сравнительные исследования кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}:\text{Zn}$ разного генезиса. На ИК-спектрах поглощения кристалла I, по сравнению с кристаллом II, обнаружено увеличение интенсивности и полуширины полос поглощения с частотами 3483 и 3492 см^{-1} , что может быть связано с разной величиной стехиометрии исследованных кристаллов вследствие вхождения большей концентрации легирующей примеси цинка в кристалл I. При этом индивидуальные пороговые значения для легирующих добавок цинка и эрбия в исследованных кристаллах не достигнуты. Анализ изменения параметров полуширины спектральных линий с частотами 250 и 271 см^{-1} в спектрах КРС позволил установить, что кристалл I обладает более высоким упорядочением структурных единиц катионной подрешётки, по сравнению с кристаллом II. Данные изменения, возможно, обусловлены разным влиянием использованных для получения исследуемых кристаллов методов легирования на особенности вхождения и распределения допирующих металлов в структуре кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}:\text{Zn}$, их различной степенью химической однородности и отличающейся в них концентрацией редкоземельного элемента.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Правительства Мурманской области научно-исследовательских проектов молодых учёных (№ 216 от 25.06.2024) и в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (регистрационный номер FMEZ-2022-0016).

Библиографический список:

1. **Mignotte, C.** Structural characterization for Er^{3+} -doped oxide materials potentially useful as optical devices / C. Mignotte // *Applied Surface Science*. – 2004. – V. 226. – I. 4. – P. 335-370. DOI: 10.1016/j.apsusc.2003.10.051.
2. **Qi, Y.** Integrated lithium niobate photonics / Y. Qi, Y. Li // *Nanophotonics*. – 2020. – V. 9. – I. 6. – P. 1287-1320. DOI: 10.1515/nanoph-2020-0013.
3. **Núñez, L.** Site-selective up-conversion in $\text{LiNbO}_3\text{:Er}^{3+}$ / L. Núñez, B. Herreros, R. Duchowicz et al. // *Journal of Luminescence*. – 1994. – V. 60-61. – P. 81-84. DOI: 10.1016/0022-2313(94)90099-X.
4. **Milori, D.M.B.P.** Optical and ESR study of Er^{3+} in LiNbO_3 / D.M.B.P. Milori, I.J. Moraes, A.C. Hernandez et al. // *Physical Review B*. – 1995. – V. 51. – I. 5. – P. 3206-3209. DOI: 10.1103/PhysRevB.51.3206.
5. **Qian, Y.** Influence of Zn^{2+} ions concentration on the optical properties of Zn/Er:LiNbO_3 crystals / Y. Qian, R. Wang, L. Xing et al. // *Crystal Research and Technology* – 2011. – V. 46. – I. 11. – P. 1137-1142. DOI: 10.1002/crat.201100254.
6. **Chen, Y.** Effect of Mg concentration on the domain reversal of Mg-doped LiNbO_3 / Y. Chen, W. Yan, J. Guo et al. // *Applied Physics Letters*. – 2005. – V. 87. – I. 21. – P. 212904-1-212904-3. DOI: 10.1063/1.2135389.
7. **Volk, T.R.** Optical-damage-resistant $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ crystal / T.R. Volk, V.I. Pryalkin, N.M. Rubinina // *Optics Letters* – 1990 – V. 46. – I. 18. – P. 996-998. DOI: 10.1364/OL.15.000996.
8. **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.
9. **Kumaragurubaran, S.** Domain inversion and optical damage in Zn doped near-stoichiometric lithium niobate crystal / S. Kumaragurubaran, S. Takekawa, M. Nakamura et al. // *Conference on Lasers and Electro-Optics/Quantum Electronics and Laser Science and Photonic Applications Systems Technologies*, 22-27 May 2005, Baltimore, Maryland United State. Washington: Optica Publishing Group, 2005. Paper id CMW2. – P. 393-395. DOI: 10.1109/cleo.2005.201790.
10. **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.
11. **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.
12. **Biryukova, I.V.** Study of the effect of dopant concentration on the optical uniformity and photorefractive properties of $\text{LiNbO}_3\text{:Er:Zn}$ single crystals / I.V. Biryukova, R.A. Titov, N.A. Teplyakova et al. // *Technical Physics*. – 2023. – V. 68. – I. 11. – P. 1459-1467. DOI: 10.61011/TP.2023.11.57496.162-23.
13. **Masloboeva, S.M.** Preparation and characterization of lithium niobate single crystals doped with zinc and erbium / S.M. Masloboeva, I.N. Efremov, I.V. Biryukova et al. // *Inorganic Materials*. – 2021. – V. 57. – I. 7. – P. 701-709. DOI: 10.1134/S0020168521070116.
14. **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.
15. **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.
16. **Bermúdez, V.** Opposite domain formation in Er-doped LiNbO_3 bulk crystals grown by the off-centered Czochralski technique / V. Bermúdez, M.D Serrano, P.S. Dutta et al. // *Journal of Crystal Growth*. – 1999. – V. 203. – I. 1-2. – P. 179-185. DOI: 10.1016/s0022-0248(99)00087-1.
17. **Sanna, S.** Raman scattering efficiency in LiTaO_3 and LiNbO_3 crystals / S. Sanna, S. Neufeld, M. Rusing et al. // *Physical Review B*. – 2015. – V. 91. – I. 22. – P. 224302-1-224302-9. DOI: 10.1103/PhysRevB.91.224302.
18. **Margueron, S.** Resolved E-symmetry zone-centre phonons in LiTaO_3 and LiNbO_3 / S. Margueron, A. Bartaszyte, A.M. Glazer // *Journal of Applied Physics*. – 2012. – V. 111. – I. 10. – P. 104105-1-104105-6. DOI: 10.1063/1.4716001.
19. **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. 10. – P. 040602-1-040602-14. DOI: 10.1063/1.4934203.
20. **Caciuc, V.** Ab initio structure and zone-center phonons in LiNbO_3 / V. Caciuc, A.V. Postnikov, G. Borstel // *Physical Review B*. – 2000. – V. 61. – I. 13. – P. 8806-8813. DOI: 10.1103/PhysRevB.61.8806.
21. **Palatnikov, M.** Structure, optical properties and physicochemical features of $\text{LiNbO}_3\text{:Mg,B}$ crystals grown in a single technological cycle: an optical material for converting laser radiation / M. Palatnikov, O. Makarova, A. Kadetova et al. // *Materials*. – 2023. – V. 16. – I. 13. – Art. № 4541. – 30 p. DOI: 10.3390/ma16134541.

22. Palatnikov, M.N. Growth, structure, physical and chemical characteristics in a series of LiNbO₃:Er crystals of different composition grown in one technological cycle / M.N. Palatnikov, A.V. Kadetova, L.A. Aleshina // Optics & Laser Technology. – 2022. – V. 147. – Art. № 107671. – 9 p. DOI: 10.1016/j.optlastec.2021.107671.

References:

1. Mignotte C. Structural characterization for Er³⁺-doped oxide materials potentially useful as optical devices, *Applied Surface Science*, 2004, vol. 226, issue 4, pp. 335-370. DOI: 10.1016/j.apsusc.2003.10.051.
2. Qi Y., Li Y. Integrated lithium niobate photonics, *Nanophotonics*, 2020, vol. 9, issue 6, pp. 1287-1320. DOI: 10.1515/nanoph-2020-0013.
3. Núñez L., Herreros B., Duchowicz R. et al Site-selective up-conversion in LiNbO₃:Er³⁺, *Journal of Luminescence*, 1994, vol. 60-61, pp. 81-84. DOI: 10.1016/0022-2313(94)90099-X.
4. Milori D.M.B.P, Moraes I.J., Hernandez A.C. et al. Optical and ESR study of Er³⁺ in LiNbO₃, *Physical Review B*, 1995, vol. 51, issue 5, pp. 3206-3209. DOI: 10.1103/PhysRevB.51.3206.
5. Qian Y., Wang R., Xing L. et. al. Influence of Zn²⁺ ions concentration on the optical properties of Zn:Er:LiNbO₃ crystals, *Crystal Research and Technology*, 2011, vol. 46, issue 11, pp. 1137-1142. DOI: 10.1002/crat.201100254.
6. Chen Y., Yan W., Guo J. et al. Effect of Mg concentration on the domain reversal of Mg-doped LiNbO₃, *Applied Physics Letters*, 2005, vol. 87, issue 21, pp. 212904-1-212904-3. DOI: 10.1063/1.2135389.
7. Volk T.R., Pryalkin V.I., Rubinina N.M. Optical-damage-resistant LiNbO₃:Zn crystal, *Optics Letters*, 1990, vol. 15, issue 18, pp. 996-998. DOI: 10.1364/OL.15.000996.
8. Sidorov N.V., Volk T.P., Mavrin B.N., Kalinnikov V.T. *Niobat litiya: defekty, fotorefraktsiya, kolebatel'nyi spektr, polyaritony* [Lithium niobate: defects, photorefractive properties, vibrational spectrum, polaritons]. Moscow, Nauka Publ., 2003, 255 p. (In Russian).
9. Kumaragurubaran S., Takekawa S., Nakamura M. et. al. Domain inversion and optical damage in Zn doped near-stoichiometric lithium niobate crystal, *Conference on Lasers and Electro-Optics/Quantum Electronics and Laser Science and Photonic Applications Systems Technologies*, 22-27 May 2005, Baltimore, Maryland United State. Washington, Optica Publishing Group, 2005, paper id CMW2, pp. 393-395. DOI: 10.1109/cleo.2005.201790.
10. 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).
11. 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.
12. Biryukova I.V., Titov R.A., Teplyakova N.A. et al. Study of the effect of dopant concentration on the optical uniformity and photorefractive properties of LiNbO₃:Er:Zn single crystals, *Technical Physics*, 2023, vol. 68, issue 11, pp. 1459-1467. DOI: 10.61011/TP.2023.11.57496.162-23.
13. Masloboeva S.M., Efremov I.N., Biryukova I.V. et al. Preparation and characterization of lithium niobate single crystals doped with zinc and erbium, *Inorganic Materials*, 2021, vol. 57, issue 7, pp. 701-709. DOI: 10.1134/S0020168521070116.
14. 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.
15. 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.
16. Bermúdez V., Serrano M.D., Dutta P.S. et al Opposite domain formation in Er-doped LiNbO₃ bulk crystals grown by the off-centered Czochralski technique, *Journal of Crystal Growth*, 1999, vol. 203, issue 1-2, pp. 179-185. DOI: 10.1016/s0022-0248(99)00087-1.
17. Sanna S., Neufeld S., Rusing M. et al. Raman scattering efficiency in LiTaO₃ and LiNbO₃ crystals, *Physical Review B*, 2015, vol. 91, issue 22, pp. 224302-1-224302-9. DOI: 10.1103/PhysRevB.91.224302.
18. Margueron S., Bartaszyte A., Glazer A.M. Resolved E-symmetry zone-centre phonons in LiTaO₃ and LiNbO₃, *Journal of Applied Physics*, 2012, vol. 111, issue 10, pp. 104105-1-104105-6. DOI: 10.1063/1.4716001.
19. 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 10, pp. 040602-1-040602-14. DOI: 10.1063/1.4934203.
20. Caciuc V., Postnikov A.V., Borstel G. *Ab initio* structure and zone-center phonons in LiNbO₃, *Physical Review B*, 2000, vol. 61, issue 13, pp. 8806-8813. DOI: 10.1103/PhysRevB.61.8806.

21. Palatnikov M., Makarova O., Kadetova A. et al. Structure, optical properties and physicochemical features of $\text{LiNbO}_3\text{:Mg,B}$ crystals grown in a single technological cycle: an optical material for converting laser radiation, *Materials*, 2023, vol. 16, issue 13, art. no. 4541, 30 p. DOI: 10.3390/ma16134541.
22. Palatnikov M.N., Kadetova A.V., Aleshina L.A. Growth, structure, physical and chemical characteristics in a series of $\text{LiNbO}_3\text{:Er}$ crystals of different composition grown in one technological cycle, *Optics & Laser Technology*, 2022, vol. 147, art. no. 107671, 9 p. DOI: 10.1016/j.optlastec.2021.107671.

Original paper

Comparative studies of structural features of $\text{LiNbO}_3\text{:Er:Zn}$ crystals of different genesis

L.A. Bobreva¹, R.A. Titov¹, M.V. Smirnov¹, I.V. Biryukova¹, S.M. Masloboeva¹, A.Yu. Pyatyshev²,
N.V. Sidorov¹, M.N. Palatnikov¹

¹*Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials –
Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the RAS», Apatity, Russia*

²*P.N. Lebedev Physical Institute of the RAS, Moscow, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.048

Abstract: Comparative studies of double-doped $\text{LiNbO}_3\text{:Er:Zn}$ crystals of different genesis have been carried out using infrared absorption spectroscopy (in the region of OH -group stretching vibrations) and Raman spectroscopy. A $\text{LiNbO}_3\text{:Er}(0,53 \text{ mol.}\%)\text{:Zn}(4,02 \text{ mol.}\%)$ crystal obtained by solid-phase doping and a $\text{LiNbO}_3\text{:Er}(0,75 \text{ mol.}\%)\text{:Zn}(3,82 \text{ mol.}\%)$ crystal obtained by homogeneous doping were used in the study. No significant changes have been recorded in the infrared absorption spectra and Raman spectra of crystals obtained using different technologies. Minor changes in the main parameters of the absorption bands with frequencies of 3483 and 3492 cm^{-1} have been detected in the infrared absorption spectra. This may be due to the higher concentration of zinc dopant in the $\text{LiNbO}_3\text{:Er}(0,53 \text{ mol.}\%)\text{:Zn}(4,02 \text{ mol.}\%)$ crystal. Measuring the half-width parameter of the band with a frequency of 271 cm^{-1} in the Raman spectra of the studied crystals helped to establish that the $\text{LiNbO}_3\text{:Er}(0,53 \text{ mol.}\%)\text{:Zn}(4,02 \text{ mol.}\%)$ crystal has a higher ordering of the structural units of the cation sublattice compared to the $\text{LiNbO}_3\text{:Er}(0,75 \text{ mol.}\%)\text{:Zn}(3,82 \text{ mol.}\%)$ crystal.

Keywords: lithium niobate, solid phase doping, homogeneous doping, erbium, zinc, double doping, Raman scattering, complex defects, infrared spectroscopy.

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 РАН»

Титов Роман Алексеевич – к.т.н., младший 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 РАН»

Смирнов Максим Владимирович – к.ф.-м.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 РАН»

Бирюкова Ирина Викторовна – к.т.н., ведущий научный сотрудник, 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 РАН»

Маслобоева Софья Михайловна – к.т.н., доцент, ведущий научный сотрудник, 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 РАН»

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

Сидоров Николай Васильевич – д.ф.-м.н., профессор, главный научный сотрудник с исполнением обязанностей заведующего, сектор колебательной спектроскопии и структурных исследований, 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 РАН»

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 РАН»

Lubov' A. Bobreva – Ph. D., Researcher, Vibrational Spectroscopy Sector of the Electronic Engineering Materials Laboratory, Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the RAS»

Roman A. Titov – Ph. D., Junior Researcher, Vibrational Spectroscopy Sector of the Electronic Engineering Materials Laboratory, Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the RAS»

Maxim V. Smirnov – Ph. D., Researcher, Vibrational Spectroscopy Sector of the Electronic Engineering Materials Laboratory, Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the RAS»

Irina V. Biryukova – Ph. D., Leading Researcher, Materials of the Electronic Engineering Laboratory, Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the RAS»

Sofja M. Masloboeva – Ph. D., Assistant Professor, Leading Researcher, Materials of the Electronic Engineering Laboratory, Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the RAS»

Alexander Yu. Pyatyshev – Ph. D., Senior Researcher, Laboratory of Raman Light Scattering, P.N. Lebedev Physical Institute of the RAS

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

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

Поступила в редакцию/received: 30.08.2024; после рецензирования/revised: 29.09.2024; принята/accepted 30.09.2024.