

Научная статья
УДК 530.182, 539.26
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.032

СТРУКТУРНОЕ СОСТОЯНИЕ И НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВТОРОГО ПОРЯДКА КРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ, ЛЕГИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

А. В. Кадетова¹, О. В. Токко², М. Н. Палатников³, И. И. Куликовская⁴, С. А. Чистякова⁵

^{1,3}*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева
Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия*

^{2,4,5}*Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Россия*

¹*ttyc9@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3605-0897>*

²*solvak@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5928-7198>*

³*m.palatnikov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9686-0563>*

⁴*kirakulikk@yandex.ru*

⁵*chistyakova.1926@gmail.com*

Аннотация

Теоретические расчёты компонент тензора нелинейно-оптических восприимчивостей d_{ij} по данным структурных исследований были проведены для кристаллов ниобата лития, легированных малыми концентрациями редкоземельных элементов (Lu, Sm, Tb, Er, Tm, Dy). Концентрации примесей лежали в диапазоне от 0,2 до 0,8 мол. %. Было показано, что эффективность преобразования во вторую гармонику зависит от типа легирующей примеси. Наиболее заметное увеличение нелинейно-оптического коэффициента d_{33} наблюдается в кристалле, легированном диспрозием.

Ключевые слова:

ниобат лития, легирование, редкоземельные примеси, исследование структуры, нелинейно-оптическая восприимчивость

Финансирование:

государственное задание по теме НИР № FMEZ-2022-0016.

Для цитирования:

Структурное состояние и нелинейно-оптические характеристики второго порядка кристаллов ниобата лития, легированных редкоземельными элементами / А. В. Кадетова [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 201–206. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.032.

Original article

STRUCTURAL STATE AND THE SECOND ORDER NONLINEAR OPTICAL CHARACTERISTICS OF LITHIUM NIOBATE CRYSTALS DOPED WITH RARE EARTH ELEMENTS

A. V. Kadetova¹, O. V. Tokko², M. N. Palatnikov³, I. I. Kulikovskaya⁴, S. A. Chistyakova⁵

^{1,3}*I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of RAS, Apatity, Russia*

^{2,4,5}*Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia*

¹*ttyc9@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3605-0897>*

²*solvak@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5928-7198>*

³*m.palatnikov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9686-0563>*

⁴*kirakulikk@yandex.ru*

⁵*chistyakova.1926@gmail.com*

Abstract

Theoretical calculations of the nonlinear optical susceptibility tensor components d_{ij} according to structural studies were carried out for lithium niobate crystals doped by low concentrations of rare earth elements (Lu, Sm, Tb, Er, Tm, Dy). The dopant concentrations ranged from 0.2 to 0.8 mol%. It was shown that the efficiency of conversion to the second harmonic depended on the type of dopant. The most noticeable increase of the nonlinear optical coefficient d_{33} was observed in a dysprosium-doped crystal.

Keywords:

lithium niobate, doping, lanthanide, structural state investigation, nonlinear optical susceptibility

Funding:

state assignment on the topic of research No. FMEZ-2022-0016.

For citation:

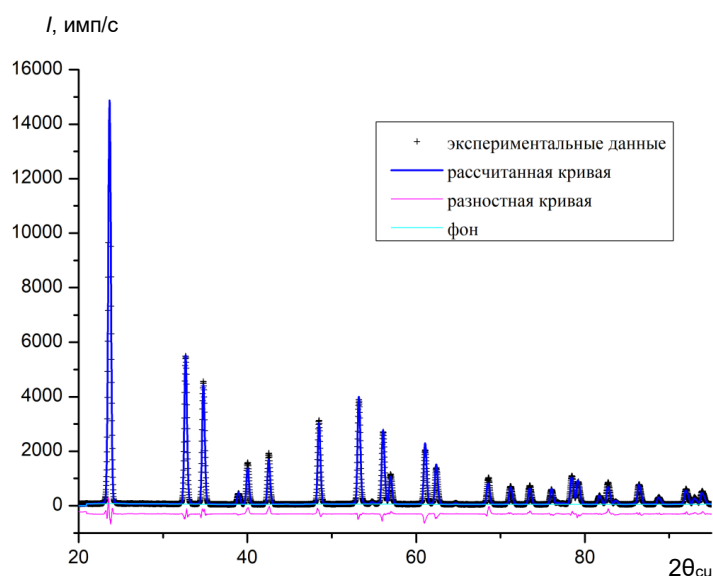
Structural state and the second order nonlinear optical characteristics of lithium niobate crystals doped with rare earth elements / A. V. Kadetova [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 201–206. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.032.

Введение

Редкоземельные элементы (РЗЭ) имеют близкие физико-химические свойства, так как обладают схожим строением внешних электронных оболочек. Ионы РЗЭ имеют незаполненную $4f^n$ -оболочку, экранированную от внешних полей $5s$ - и $5p$ -орбиталями, что и обеспечивает их спектроскопические свойства и большой потенциал применения в оптике [1]. Кристаллы ниобата лития, относящиеся к классу соединений типа ABO_3 , в настоящее время представляют большую ценность для применения в различных электро- и нелинейно-оптических устройствах. Для ионов РЗЭ ниобат лития является превосходной матрицей, которая позволяет усиливать их фотолюминесцентные свойства [2].

Легированные РЗЭ активно-нелинейные кристаллы сочетают в себе активные (лазерные) свойства примеси и нелинейно-оптические свойства матрицы-основы [2, 3]. В таких кристаллах, к которым относится и ниобат лития, возможно осуществление процессов самопреобразования частоты лазерной генерации, когда в одном кристалле одновременно происходят лазерная генерация излучения на определённой частоте и нелинейно-оптическое преобразование этой частоты.

Цель данной работы — установить влияние добавления небольшого количества РЗЭ в матрицу ниобата лития на его структурное состояние, нелинейно-оптические характеристики и эффективность преобразования второй гармоники. Исследуемые кристаллы ($LiNbO_3:Me$, $Me = Lu, Sm, Tb, Er, Tm, Dy$) были получены сотрудниками лаборатории материалов электронной техники ИХТРЭМС КНЦ РАН.



Графический результат уточнения структурных характеристик образца $LiNbO_3:Lu$ ($C_B = 0,2$ мол. %) в программном комплексе MRIA. Критерии несоответствия (факторы недоверности) профилей теоретической и экспериментальной рентгенограмм соответственно равны: $R_p = 5,88 \%$, $R_w = 7,90 \%$

графический результат уточнения методом Ритвельда для образца $LiNbO_3:Lu$ ($C_B = 0,2$ мол. %) с использованием программного комплекса MRIA [7].

Результаты исследований

Структурное состояние кристаллов ниобата лития, легированных низкими концентрациями РЗЭ (Lu, Sm, Tb, Er, Tm, Dy), исследовалось методами рентгеновской дифракции. Рентгенограммы регистрировались на дифрактометре ДРОН-6 в медном монохроматизированном излучении ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$) в интервале углов рассеяния 2θ от 5 до 145° . Методом полнопрофильного анализа рентгенограмм поликристаллов (метод Ритвельда) уточнялись структурные характеристики (параметры элементарной ячейки, координаты атомов, заселённости позиций, параметры теплового движения атомов) исследуемых кристаллов. В ходе уточнения рассматривались все возможные модели расположения собственных и примесных дефектов, предложенные в литературе [4–6].

На рисунке представлен

Анализ дефектной структуры кристаллов ниобата лития включает в себя установление моделей расположения собственных и примесных дефектов, искажений, возникающих в области данных дефектов, а также степени искажения кислородных октаэдров LiO_6 , NbO_6 , образующих основной мотив структуры.

Полученные данные используются для расчёта коэффициентов нелинейно оптического тензора второго порядка методом, разработанным Б. Ф. Левиным [B. Levine], Дж. С. Филлипсом [J. C. Phillips] и Ю. А. Ван Вехеном [J. A. Van Vechen] [8–10].

Квадратичная нелинейная восприимчивость кристалла d_{ij} рассчитывается по формуле [9]

$$d_{ij} = \sum_{\mu} \left\{ \frac{G_{ij}^{\mu} N_b^{\mu} (0,5) \left\{ \frac{\left[(z_A^{\mu})^* + n(z_B^{\mu})^* \right]}{\left[(z_A^{\mu})^* - n(z_B^{\mu})^* \right]} \right\} f_i^{\mu} (\chi_b^{\mu})^2}{d^{\mu} q^{\mu}} + \frac{G_{ij}^{\mu} N_b^{\mu} s (2s-1) \left[\frac{r_0^{\mu}}{(r_0^{\mu} - r_c^{\mu})} \right]^2 f_c^{\mu} (\chi_b^{\mu})^2 \rho^{\mu}}{d^{\mu} q^{\mu}} \right\}, \quad (1)$$

где d^{μ} — меионное расстояние, G_{ij}^{μ} — геометрический вклад связей типа μ ; различие в размерах атомов $\rho^{\mu} = (r_A^{\mu} - r_B^{\mu}) / (r_A^{\mu} + r_B^{\mu})$, r_A^{μ} и r_B^{μ} — ковалентные радиусы атомов А и В; r_0^{μ} — средние значения радиусов атомов А и В в Å; r_c^{μ} — радиус ядра, равен $0,35 r_0^{\mu}$; q^{μ} — заряд μ -й связи; Z_A^{μ} , Z_B^{μ} — число эффективных валентных электронов; N_b^{μ} — число связей на 1 см^3 ; χ_b^{μ} — восприимчивость одной связи типа μ ; f_i^{μ} — доли ионности, f_c^{μ} — ковалентности отдельных связей типа μ .

При расчётах по формуле (1) для кристаллов ниобата лития рассматривается вклад в d_{ij} длинных и коротких связей Li-O, Nb-O в октаэдрах LiO_6 и NbO_6 . В случае легирования необходимо учитывать модель расположения примеси, искажения структуры при внедрении примеси, валентность и эффективный радиус примесного атома. Для облегчения расчётов мы будем рассматривать наши кристаллы как смесь $(1-x)(\text{LiNbO}_3)$ и $(x/3)(\text{Me}^{3+}\text{Nb}_3\text{O}_9)$, x — концентрация Me^{3+} (легирующая примесь). Суммарные значения d_{ij} по всем связям рассчитываются с учётом концентраций примесей и заселённости позиций лития и ниобия:

$$\sum d_{ij} = (1-x) \sum d_{ij} (\text{LiNbO}_3) + \frac{x}{3} \sum d_{ij} (\text{LiNb}_3\text{O}_9). \quad (2)$$

Подробный расчёт для кристаллов ниобата лития различного состава приведён в работах [11, 12].

На примере образца $\text{LiNbO}_3:\text{Lu}$ ($C_B = 0,2$ мол. %) представлена подробная информация о структурном состоянии исследуемого кристалла, полученная методом Ритвельда, в частности, указаны уточнённые значения координат (x/a , y/b , z/c) атомов Li, Nb, O, Nb_{Li} (собственный дефект) и Lu_{Li} (примесный дефект), коэффициенты заселённости соответствующих позиций, параметры элементарной ячейки, рассчитанные расстояния Me-O в кислородных октаэдрах NbO_6 , LiO_6 , $\text{Lu}_{\text{Li}}\text{O}_6$, $\text{Nb}_{\text{Li}}\text{O}_6$ и дисперсии углов (табл. 1), а также представлены рассчитанные значения нелинейно-оптических коэффициентов для связей Me-O в октаэдрах и суммарные значения $\sum d_{ij}$ для соответствующих направлений.

Примесь (Lu) занимает позицию лития в структуре LiNbO_3 , при этом степень искажения октаэдра $\text{Lu}_{\text{Li}}\text{O}_6$ увеличивается (см. табл. 1). В остальных исследуемых образцах, легированных малой концентрацией РЗЭ, примеси также занимали позиции лития в структуре ниобата лития. В кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Lu}$ наблюдается заметное увеличение коэффициента d_{33} по сравнению с таковым для кристалла стехиометрического состава: $-55,1022 \cdot 10^{-9} \text{ см/статВ}$. Добавление небольшой концентрации лютеция приводит к увеличению эффективности преобразования второй гармоники.

Таблица 1

Структурные и нелинейно-оптические характеристики образца $\text{LiNbO}_3\text{:Lu}$
($C_B = 0,2$ мол. %), $R_p = 5,88$ %, $R_w = 7,90$ %

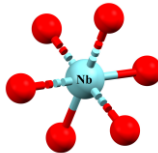
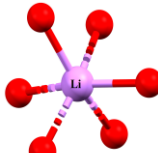
Атомы	x/a		y/b		z/c		Заселённость	
Nb	0		0		0		0,963	
O	0,0463		0,3273		0,0655		1	
Li	0		0		0,2749		0,987	
Nb _{Li}	0		0		0,2820		0,004	
Lu _{Li}	0		0		0,2738		0,002	
Искажения октаэдров, параметры связей Me-O	NbO ₆ , Nb-O		LiO ₆ , Li-O		LuO ₆ , Lu _{Li} -O		Nb _{Li} O ₆ , Nb _{Li} -O	
								
r , Å	2,1509	1,8231	2,3688	2,0591	2,3799	2,0547	2,2984	2,0895
σ , °	31,96		245,25		254,50		187,87	
G ₂₂	−0,0455	0,0624	−0,0341	0,0090	−0,0336	0,0090	−	−
G ₃₁	−0,1874	0,1872	0,1719	−0,1319	0,1710	−0,1293	−	−
G ₃₃	−0,2773	0,1235	0,3817	−0,0238	0,3864	−0,0221	−	−
d ₂₂	2,0412	−1,5524	7,7835	−1,2788	1,0598	−0,1927	−	−
Σ d ₂₂ ,	6,8931·10 ^{−9} см/статВ							
d ₃₁	8,4072	−4,6572	−39,2370	18,7412	−5,3936	2,7687	−	−
Σ d ₃₁	16,6073·10 ^{−9} см/статВ							
d ₃₃	12,4403	−3,0724	−87,1249	3,3817	−12,1874	0,4732	−	−
Σ d ₃₃	−73,6095·10 ^{−9} см/статВ							
$a = 5,1530\text{\AA}, c = 13,8637\text{\AA}, V = 318,7993\text{\AA}^3$								

Таблица 2

Тензорные нелинейно-оптические коэффициенты для исследуемых кристаллов LiNbO_3 , легированных редкоземельными элементами

Кристаллы	C_B , мол. %	$d_{22} \times 10^{-9}$ см/статВ	$d_{31} \times 10^{-9}$ см/статВ	$d_{33} \times 10^{-9}$ см/статВ
1) $\text{LiNbO}_3\text{:Lu}$	0,2	6,8931	−16,6073	−73,6095
2) $\text{LiNbO}_3\text{:Sm}$	0,5	8,4327	−10,3958	−64,2451
3) $\text{LiNbO}_3\text{:Tb}$	0,5	6,9057	−7,7292	−50,7119
4) $\text{LiNbO}_3\text{:Er}$	0,8	9,6757	−8,0692	−56,7146
5) $\text{LiNbO}_3\text{:Tm}$	0,55	9,5144	−8,9224	−56,5899
6) $\text{LiNbO}_3\text{:Dy}$	0,47	8,5116	−14,3465	−76,1460
LiNbO_3 стехиометрический	—	8,8532	−6,2698	−55,1022
7) КТР [13]	—	—	6,4	40,01
8) ВВО [14]	—	3,77	−0,04	—

Примечание. [13] и [14] — литературные данные для кристаллов, широко используемых в нелинейной оптике.

В табл. 2 приведены рассчитанные значения коэффициентов нелинейного оптического тензора второго порядка d_{ij} для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Me}$ ($\text{Me} = \text{Lu}, \text{Sm}, \text{Tb}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Dy}$). Кроме того, для сравнения приведены данные для кристаллов ВВО ($\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$), КТР (KTiOPO_4) и для стехиометрического LiNbO_3 .

Сравнение полученных результатов с данными для кристаллов, широко используемых в нелинейной оптике, показывает, что ниобат лития является перспективной средой для ГВГ.

Выводы

Теоретическая оценка эффективности преобразования лазерного излучения во вторую гармонику в кристаллах ниобата лития, легированных малой концентрацией РЗЭ, показала, что тип примеси влияет на нелинейно-оптические характеристики.

В кристаллах ниобата лития, легированных тербием, эрбием и тулием, значения суммарных нелинейно-оптических коэффициентов d_{33} близки к таковому для кристалла стехиометрического состава. Однако следует отметить, что использование кристаллов стехиометрического состава в нелинейной оптике ограничено низкой стойкостью к оптическим повреждениям.

Добавление лютеция, диспрозия и самария приводит к заметному увеличению тензорного коэффициента нелинейно-оптической восприимчивости d_{33} . Наибольшее рассчитанное значение коэффициента d_{33} наблюдается у кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Dy}$ ($C_B = 0,47$ мол. %): $-76,146 \cdot 10^{-9}$ см/статВ.

Список источников

1. Balaram V. Rare earth elements: a review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact // *Geosci. Front.* 2019. Vol. 10. P. 1285–1303.
2. Effects of rare earth ions on structural, morphological and photoluminescent properties of non-stoichiometric LiNbO_3 / L. X. Lovisa [et al.] // *Appl. Phys. A.* 2024. Vol. 130. P. 226.
3. Lithium Niobate Single Crystals and Powders Reviewed. Part II / O. Sánchez-Dena [et al.] // *Crystals.* 2020. Vol. 10, No. 11. P. 990.
4. Lerner P., Legras C., Dumas J. P. Stoechiométrie des monocristaux de métaniobate de lithium // *J. Cryst. Growth.* 1968. Vol. 3. P. 231–235.
5. Peterson C. E., Carnevale A. Linewidths in nonstoichiometric Lithium Niobate // *J. Chem. Phys.* 1977. Vol. 56. P. 4848–4851.
6. Cation substitution models of congruent LiNbO_3 investigated by X-ray and neutron powder diffraction / N. Zotov [et al.] // *J. Phys. Chem. Solids.* 1994. Vol. 55. P. 145–152.
7. Zloказов В. Б., Чернышев В. В. MRIA — a program for a full profile analysis of powder multiphase neutron-diffraction time-of-flight (direct and Fourier) spectra // *J. Appl. Crystall.* 1992. Vol. 25. P. 447–451.
8. Levine B. F. D-electron effects on bond susceptibilities and ionicities // *Phys. Rev. B.* 1973. Vol. 7, No. 6. P. 2591–2600.
9. Phillips J. C. Ionicity of the chemical bond in crystals // *Rev. Mod. Phys.* 1970. Vol. 42. P. 317–356.
10. Van Vechten J. A. Quantum dielectric theory of electronegativity in covalent systems. I. Electronic dielectric constant // *Phys. Rev.* 1969. Vol. 182, No. 3. P. 891–905.
11. Xue D., Betzler K., Hesse H. Chemical bond analysis of the second order nonlinear optical behavior of Zn-doped lithium niobate // *Optics Communications.* 2000. P. 167–173.
12. Xue D., Zhang S. Bond-charge calculation of nonlinear optical susceptibilities of LiXO_3 type complex crystals // *Chemical Physics.* 1998. Vol. 226. P. 307–318.
13. Hussain Reshak A., Kityk I. V., Auluck S. Investigation of the Linear and Nonlinear Optical Susceptibilities of KTiOPO_4 Single Crystals: Theory and Experiment // *J. Physical Chemistry B.* 2010. Vol. 114, No. 50. P. 16705–16712.
14. Nonlinear optical properties of borate crystals / D. Xue [et al.] // *Solid State Communications.* 2000. Vol. 114. P. 21–25.

References

1. Balaram V. Rare earth elements: a review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. *Geoscience Frontiers*, 2019, Vol. 10, pp. 1285–1303.
2. Lovisa L. X., Nunes T. B. O., Tavares E. C., Machado R. C. L., Dos Santos L. F., Bomio M. R. D., Motta F. V. Effects of rare earth ions on structural, morphological and photoluminescent properties of non-stoichiometric LiNbO_3 . *Applied Physics A*, 2024, Vol. 130, pp. 226.
3. Sánchez-Dena O., David Villalobos-Mendoza S., Farías R., David Fierro-Ruiz C. Lithium Niobate Single Crystals and Powders Reviewed. Part II. Crystals, 2020, Vol. 10, No. 11, pp. 990 (1–33).
4. Lerner P., Legras C., Dumas J. P. Stoechiométrie des monocristaux de métaniobate de lithium. *Journal of Crystal Growth*, 1968, Vol. 3, pp. 231–235.
5. Peterson C. E., Carnevale A. Linewidths in nonstoichiometric Lithium Niobate. *Journal of Chemical Physics*, 1977, Vol. 56, pp. 4848–4851.
6. Zotov N., Boysen H., Frey F., Metzger T., Born E. Cation substitution models of congruent LiNbO_3 investigated by X-ray and neutron powder diffraction. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1994, Vol. 55, pp. 145–152.
7. Zlokazov V. B., Chernyshev V. V. MRJA — a program for a full profile analysis of powder multiphase neutron-diffraction time-of-flight (direct and Fourier) spectra. *Journal of Applied Crystallography*, 1992, Vol. 25, pp. 447–451.
8. Levine B. F. D-electron effects on bond susceptibilities and ionicities. *Physical Review B*, 1973, Vol. 7, No. 6, pp. 2591–2600.
9. Phillips J. C. Ionicity of the chemical bond in crystals. *Reviews of Modern Physics*, 1970, Vol. 42, pp. 317–356.
10. Van Vechten J. A. Quantum dielectric theory of electronegativity in covalent systems. I. Electronic dielectric constant. *Physical Review*, 1969, Vol. 182, No. 3, pp. 891–905.
11. Xue D., Betzler K., Hesse H. Chemical bond analysis of the second order nonlinear optical behavior of Zn-doped lithium niobate. *Optics Communications*, 2000, pp. 167–173.
12. Xue D., Zhang S. Bond-charge calculation of nonlinear optical susceptibilities of LiXO_3 type complex crystals. *Chemical Physics*, 1998, Vol. 226, pp. 307–318.
13. Hussain Reshak A., Kityk I. V., Auluck S. Investigation of the Linear and Nonlinear Optical Susceptibilities of KTiOPO_4 Single Crystals: Theory and Experiment. *Journal of Physical Chemistry B*, 2010, Vol. 114, No. 50, pp. 16705–16712.
14. Xue D., Betzler K., Hesse H., Lammers D. Nonlinear optical properties of borate crystals. *Solid State Communications*, 2000, Vol. 114, pp. 21–25.

Информация об авторах

Александра Владимировна Кадетова — кандидат физико-математических наук, инженер;
Ольга Владимировна Токко — кандидат физико-математических наук, доцент;
Михаил Николаевич Палатников — доктор технических наук, главный научный сотрудник;
Ирина Ивановна Куликовская — студентка;
Софья Чистякова — студентка.

Information about the authors

Alexandra V. Kadetova — PhD (Physics and Mathematics), Engineer;
Olga V. Tokko — PhD (Physics and Mathematics), Associate Professor;
Mikhail N. Palatnikov — Dr. Sc. (Engineering), Chief Researcher;
Irina I. Kulikovskaya — Student;
Sophia A. Chistyakova — Student.

Статья поступила в редакцию 08.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 08.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.