

Научная статья
УДК 541.35
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.055

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ, ЛЕГИРОВАННЫХ ПРАЗЕОДИМОМ

**Софья Владимировна Петрова¹, Ольга Владимировна Токко²,
Александра Владимировна Кадетова³, Михаил Николаевич Палатников⁴**

^{1–3}Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Россия

^{3,4}Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева
Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия

¹soniapetrova27@yandex.ru

²solvak@yandex.ru

³ttyc9@mail.ru

⁴m.palatnikov@ksc.ru

Аннотация

Структурные особенности кристаллов LiNbO_3 , легированных празеодимом, в диапазоне концентраций от 0,008 до 0,25 мол. % были изучены с использованием рентгенографических методов. Исследование показало, что атомы празеодима занимают вакантные позиции лития в структуре исследуемых кристаллов. При увеличении концентрации празеодима изменяются характер и распределение собственных дефектов. Образец, полученный при концентрации 0,25 мол. %, обладает наибольшей структурной неоднородностью: концентрация дефектов $\text{Nb}_{\text{окт}}$ максимальна, данные дефекты приводят к разупорядочению катионной подрешётки; кроме того, наблюдаются сильные искажения октаэдров LiO_6 и NbLiO_6 .

Ключевые слова:

ниобат лития, легирование, рентгеноструктурный анализ, дефекты, празеодим

Для цитирования:

Рентгеноструктурные исследования кристаллов ниобата лития, легированных празеодимом / С. В. Петрова [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 332–336. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.055.

Original article

X-RAY STRUCTURAL STUDIES OF LITHIUM NIOBATE CRYSTALS DOPED WITH PRASEODYMIUM

Sophia V. Petrova¹, Olga V. Tokko², Aleksandra V. Kadetova³, Mikhail N. Palatnikov⁴

^{1–3}Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia

^{3,4}I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of RAS, Apatity, Russia

¹soniaptrova27@yandex.ru

²solvak@yandex.ru

³ttyc9@mail.ru

⁴m.palatnikov@ksc.ru

Abstract

The structural features of LiNbO_3 crystals doped with praseodymium in the concentration range from 0.008 to 0.25 mol% were studied using X-ray diffraction methods. The study showed that praseodymium atoms occupy vacant lithium positions in the structure of the crystals under study. As the concentration of praseodymium increases, the nature and distribution of intrinsic defects change. The sample obtained at a concentration of 0.25 mol% has the greatest structural heterogeneity: the concentration of Nb_{oct} defects is maximum, these defects lead to disordering of the cation sublattice, in addition, strong distortions of the LiO_6 and NbLiO_6 octahedra are observed.

Keywords:

lithium niobate, doping, X-ray structural study, defects, praseodymium

For citation:

X-ray structural studies of lithium niobate crystals doped with praseodymium / S. V. Petrova [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 332–336. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.055.

Введение

Легирование кристаллов ниобата лития празеодимом представляет собой один из вариантов улучшения их фоторефрактивных свойств [1]. Интересным аспектом легированных празеодимом кристаллов ниобата лития является их способность формировать объёмные голограммы, которые представляют собой трёхмерные изображения, записанные внутри оптического материала. Использование легированных празеодимом кристаллов ниобата лития позволяет увеличить эффективность записи таких голограмм и обеспечить их устойчивое сохранение информации.

Легированные празеодимом кристаллы ниобата лития могут также использоваться в ячейках памяти, поскольку обладают способностью к изменению оптических свойств под воздействием электрического поля, что позволяет создавать устройства для хранения и обработки оптической информации. Другим потенциальным их применением является использование в устройствах записи фазовых решёток [2].

Ки-Су Лим, Ван-Тай Фам с соавторами [3] обнаружили, что добавление 0,15 % ионов празеодима (Pr) в структуру кристалла LiNbO_3 оказывает влияние на его оптические свойства при воздействии ультрафиолетового излучения с длиной волны 365 нм. В результате такого облучения наблюдается характерная полоса поглощения в синем регионе, аналогичная поведению биполяронов или двухвалентных ионов железа. Присутствие ионов празеодима (Pr) в кристаллической структуре создаёт условия, существенно влияющие на фотоэлектрические свойства материала. Экспериментально было установлено, что в условиях короткого замыкания регистрации голограмм дифракционная эффективность значительно возрастает, а связанные с взаимодействием двух лучей потери снижаются.

Результаты исследований

В настоящей работе исследовали кристаллы, легированные празеодимом, концентрации которого приведены в табл. 1. Данные образцы были предоставлены лабораторией материалов электронной техники Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН. Концентрация посторонних примесей не превышала $5 \cdot 10^{-4}$ вес. % [4].

На дифрактометре ДРОН-6 с помощью монохроматора из пиролитического графита в первичных лучах зарегистрированы рентгенограммы в интервале углов рассеяния 2θ от 5 до 145° с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Регистрация областей пиков осуществлялась с точностью до $0,02^\circ$, а областей фона — с шагом $0,2^\circ$. Данные условия позволяют более точно описать профиль пиков, определить их положение и интенсивность.

В программе MR1A проведено уточнение структурных параметров и определена дефектная структура исследуемых образцов с использованием метода Ритвельда [5].

В процессе полнопрофильного анализа уточнили структурные параметры кристалла: периоды элементарной ячейки, координаты атомов в элементарной ячейке, тепловые параметры и заселённость позиций. Поскольку концентрации празеодима в образцах слишком малы, то модели, в которых празеодим занимал более одной позиции, не рассматривались. В рамках данной работы было рассмотрено 12 моделей расположения примесных и собственных дефектов для каждого из образцов.

На рис. 1 приведена типичная рентгенограмма для исследуемых в работе кристаллов. В табл. 2 представлены результаты уточнения параметров элементарной ячейки (a и c) исследуемых образцов и факторы недовосточности. Добавление празеодима в кристаллы ниобата лития приводит к увеличению значения параметров решётки a и c и по сравнению со значениями для стехиометрического кристалла: $a = 5,1428 \text{ \AA}$, $c = 13,8443 \text{ \AA}$.

При концентрации Pr 0,055 мол. % периоды решётки a и c ближе к таковым значениям в стехиометрическом кристалле по сравнению с другими исследованными образцами.

Таблица 1

Концентрации примеси (Pr)
в исследуемых конгруэнтных
кристаллах ниобата лития

Номер образца	Концентрация	
	мас. %	мол. %
1	0,007	0,008
2	0,051	0,055
3	0,23	0,25

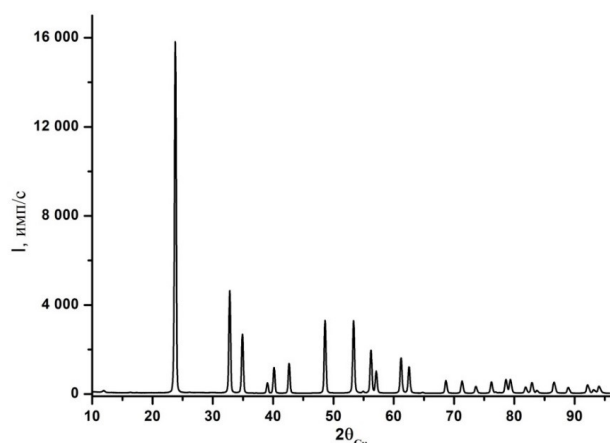


Рис. 1. Рентгенограмма образца $\text{LiNbO}_3\text{:Pr}$ (0,055 мол. %)

Наибольший объем элементарной ячейки ($318,40 \text{ \AA}^3$) наблюдается в образце с большей концентрацией празеодима (0,25 мол. %) в кристалле ниобата лития.

В табл. 2 также приведены уточнённые значения координат и заселённости позиций для наилучших моделей для исследуемых кристаллов с различной концентрацией, а также значения весового и профильного факторов недостоверности.

Из анализа полученных результатов следует: при концентрациях 0,008, 0,055, 0,25 мол. % Pr занимает вакантные позиции лития в структуре. Во всех моделях присутствуют собственные дефекты «ниобий в позиции лития». При увеличении концентрации празеодима до 0,25 мол. %

количество собственных дефектов Nb_{Li} уменьшается, при этом увеличивается количество дефектов «ниобий в пустом октаэдре». Проверка удовлетворения условию электронейтральности показала, что рассчитанные значения для исследуемых кристаллов соответствуют теоретическому значению: отклонения лежат в пределах погрешности эксперимента.

Таблица 2

Уточнённые модели расположения собственных и примесных дефектов для кристаллов, легированных празеодимом

Образец 1 ([Pr] = 0,008 мол. %): $R_p = 6,07 \%$, $R_{wp} = 9,64\%$; $a = 5,1474$, $c = 13,8576 \text{ \AA}$					Образец 2 ([Pr] = 0,055 мол. %): $R_p = 6,16 \%$, $R_{wp} = 8,06 \%$; $a = 5,1456$, $c = 13,8490 \text{ \AA}$				
	G	x/a	y/b	z/c		G	x/a	y/b	z/c
Nb	0,974	0	0	0	Nb	0,955	0	0	0
O	1	0,0520 (3)	0,3303 (7)	0,0643 (3)	O	1	0,0607 (1)	0,3391 (2)	0,0647 (7)
Li	0,972	0	0	0,2900 (6)	Li	0,987	0	0	0,2820 (3)
Pr_{Li}	0,00007	0	0	0,2800	Pr_{Li}	0,002	0	0	0,2909 (4)
Nb_{Li}	0,010	0	0	0,2850 (4)	Nb_{Li}	0,011	0	0	0,2829 (6)
					$\text{Nb}_{\text{окт}}$	0,015	0	0	0,1052 (2)
Образец 3 ([Pr] = 0,25 мол. %): $R_p = 6,74 \%$, $R_{wp} = 8,97 \%$; $a = 5,1514$, $c = 13,8551 \text{ \AA}$									
	G	x/a	y/b	z/c		G	x/a	y/b	z/c
Nb	0,948	0	0	0	Pr_{Li}	0,003	0	0	0,2850 (6)
O	1	0,0586 (5)	0,3308 (6)	0,0661 (6)	Nb_{Li}	0,006	0	0	0,2793 (3)
Li	0,98	0	0	0,2740 (2)	$\text{Nb}_{\text{окт}}$	0,022	0	0	0,1100 (1)

Для анализа степени искажения кислородных октаэдров (LiO_6 , NbO_6 , $\text{Pr}_{\text{Li}}\text{O}_6$, $\text{Nb}_{\text{Li}}\text{O}_6$) рассчитывались межионные расстояния (Nb-O, Li-O, $\text{Nb}_{\text{Li}}\text{-O}$, $\text{Pr}_{\text{Li}}\text{-O}$) (табл. 3) и дисперсии углов δ^2 в соответствующих октаэдрах (табл. 3).

Дисперсия углов σ^2 в октаэдрах рассчитывалась по формуле

$$\sigma^2 = \sum_{i=2}^{12} \left(\frac{(\theta_i - 90^\circ)}{11} \right)^2$$

Анализируя табл. 3, можем отметить, что, в целом, значения длинных расстояний между атомом Nb и атомами кислорода больше, а коротких – меньше, по сравнению с кристаллом близким к стехиометрическому. Это указывает на уменьшение степени искажения ниобиевого октаэдра по сравнению с данными для стехиометрического образца. Степень искажения литиевых октаэдров минимальная у образца с наименьшей концентрацией празеодима.

С увеличением концентрации празеодима растёт степень искажения октаэдра LiO_6 , увеличиваются разница между короткими и длинными расстояниями и дисперсия углов. При вхождении празеодима в позицию лития наблюдается обратная зависимость, наибольшее искажение октаэдра $\text{Pr}_{\text{Li}}\text{O}_6$ отмечается в образце с минимальной концентрацией примеси.

Таблица 3

Межионные расстояния, рассчитанные для исследованных кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Pr}$;
 Δ — разница между длинными (L) и короткими (S) расстояниями, δ^2 — дисперсии углов в октаэдрах

Пары атомов	LiNbO _{3стех}	Образец 1	Образец 2	Образец 3
		Концентрация Pr, мол. %		
		0,008	0,055	0,25
Расстояние Nb-O в октаэдре NbO ₆ основного мотива, (Å)				
Nb-O(L)	2,093	2,144	2,106	2,118
Nb-O(S)	1,842	1,817	1,844	1,822
Δ, Å	0,251	0,327	0,262	0,296
σ ² , град.	50,230	39,39	46,31	32,96
Расстояние Li-O в октаэре LiO ₆ основного мотива, (Å)				
Li-O(L)	2,246	2,193	2,242	2,360
Li-O(S)	2,146	2,153	2,131	2,105
Δ, Å	0,100	0,04	0,111	0,255
σ ² , град.	221,875	131,66	204,94	277,88
Расстояние Nb _{Li} -O в октаэдре Nb _{Li} O ₆ , (Å)				
Nb _{Li} -O(L)	—	2,241	2,233	2,306
Nb _{Li} -O(S)	—	2,127	2,136	2,126
Δ, Å	—	0,114	0,097	0,18
σ ² , град.	—	165,55	197,70	232,79
Расстояние Pr _{Li} -O в октаэдре Pr _{Li} O ₆ , (Å)				
Pr _{Li} -O(L)	—	2,290	2,175	2,250
Pr _{Li} -O(S)	—	2,104	2,156	2,151
Δ, Å	—	0,186	0,019	0,099
σ ² , град.	—	202,97	141,40	188,35

Выводы

Установлено, что празеодим занимает вакантные позиции лития в структуре исследуемых кристаллов LiNbO_3 . С увеличением его содержания меняется характер расположения собственных дефектов: концентрация дефектов Nb_{Li} уменьшается, а $\text{Nb}_{\text{окт}}$ увеличивается.

В целом при увеличении содержания празеодима растут искажения октаэдров LiO_6 , NbO_6 , однако при концентрациях 0,055 и 0,25 мол. % уменьшается степень искажения октаэдра $\text{Pr}_{\text{Li}}\text{O}_6$ по сравнению с октаэдрами основного мотива — LiO_6 .

Образец, полученный при концентрации 0,25 мол. %, имеет наибольшую структурную неоднородность: концентрация дефектов $Nb_{\text{окт}}$ максимальна, данные дефекты приводят к разупорядочению катионной подрешётки, кроме того, наблюдаются сильные искажения октаэдров LiO_6 и $Nb_{Li}O_6$.

Изменение структурного состояния может существенно влиять на механические, термодинамические и оптические свойства материала.

Список источников

1. Theoretical study of a pure $LiNbO_3$ /Quartz waveguide coated gold nanorods using supercontinuum laser source / Makram A. Fakhri [et al.] // Optical Materials. 2022. Vol. 14. P. 11781–11795.
2. Bai Y. S., Neurgaonkar R. R., Kachru R. High-efficiency nonvolatile holographic storage with two-step recording in praseodymium-doped lithium niobate by use of continuous-wave lasers // Optics letters. Vol. 22 (5). P. 334–336.
3. Photorefractive and Spectroscopic Properties of $Pr:LiNbO_3$ / K.-S. Lim [et al.] // Proc. SPIE: Intern. Soc. for Optical Engineering. OpticsExpress. 2003. Vol. 5206.
4. Palatnikov M. N. Growth and Concentration Dependencies of Rare-Earth Doped Lithium Niobate Single Crystals // J. Cryst. Growth. 2006. Vol. 291. P. 390–397.
5. 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 // J. Appl. Crystall. 1992. Vol. 25. P. 447–451.

References

1. Fakhri M. A., AbdulRazzaq M. J., Alwahib A. A., Muttlak W. H. Theoretical study of a pure $LiNbO_3$ /Quartz waveguide coated gold nanorods using supercontinuum laser source. Optical Materials, 2022, Vol. 14, pp. 11781–11795.
2. Bai Y. S., Neurgaonkar R. R., Kachru R. High-efficiency nonvolatile holographic storage with two-step recording in praseodymium-doped lithium niobate by use of continuous-wave lasers. Optics letters, 1197, Vol. 22 (5), pp. 334–336.
3. Lim K.-S., Pham V.-T., Lee S.-K., Trinh M. T., Lambertus H., Neurgaonkar R. Photorefractive and Spectroscopic Properties of $Pr:LiNbO_3$. Proceedings of SPIE — the International Society for Optical Engineering. OpticsExpress, 2003, Vol. 5206.
4. Palatnikov M. N. Growth and Concentration Dependencies of Rare-Earth Doped Lithium Niobate Single Crystals. Journal of Crystal Growth, 2006, Vol. 291, pp. 390–397.
5. 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.

Информация об авторах

С. В. Петрова — магистрант;

О. В. Токко — кандидат физико-математических наук, доцент;

А. В. Кадетова — кандидат физико-математических наук, инженер;

М. Н. Палатников — доктор технических наук, главный научный сотрудник.

Information about the authors

S. V. Petrova — Master's Degree Student;

O. V. Tokko — PhD (Physics and Mathematics), Associate Professor;

A. V. Kadetova — PhD (Physics and Mathematics), Engineer;

M. N. Palatnikov — Dr. Sc. (Engineering), Chief Researcher.

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.