

Научная статья

УДК 535:549.75:543.424.2:628.9.037:548.75

doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.016

ПРОЯВЛЕНИЕ СЛАБОВЫРАЖЕННОГО КОНЦЕНТРАЦИОННОГО ПОРОГА В КРИСТАЛЛАХ $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ (0,04–2,01 МОЛ. % ZnO)

Алексей Анатольевич Габаин¹, Любовь Александровна Бобрева²,

Роман Алексеевич Титов³, Максим Владимирович Смирнов⁴,

Николай Васильевич Сидоров⁵, Михаил Николаевич Палатников⁶

^{1–6}Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева
Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия

¹a.gabain@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1886-0645>

²l.bobreva@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0001-5367-295X>

³r.titov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-7907-623X>

⁴m.smirnov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0003-2645-5524>

⁵n.sidorov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0003-1075-7421>

⁶m.palatnikov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9686-0563>

Аннотация

Приведены сравнительные исследования результатов, полученных методами ИК-спектроскопии поглощения, фотолюминесценции и КРС кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ (0,04–2,01 мол. % ZnO). Установлено, что легирование Zn приводит к уменьшению комплексных дефектов OH-групп, что подтверждается уменьшением объемной концентрации OH-групп. Показано, что уменьшение интенсивности люминесценции в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ (0,04–2,01 мол. % ZnO) связано с уменьшением концентрации точечных дефектов Nb_Li при внедрении Zn в литиевые позиции. В кристалле $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ (1,39 мол. % ZnO) обнаружено аномальное поведение интенсивности люминесценции, которая хорошо коррелирует со слабовыраженным концентрационным порогом по данным спектроскопии КРС. Таким образом, показано, что при исследовании концентрационных рядов кристаллов применение метода фотолюминесценции совместно со спектроскопией КРС может быть крайне информативным с позиции анализа изменений вторичной структуры легированных кристаллов.

Ключевые слова:

ниобат лития, легирование цинком, концентрационный порог, спектроскопия комбинационного рассеяния света, фотолюминесценция, ИК-спектроскопия поглощения

Финансирование:

государственное задание Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (регистрационный номер FMEZ-2025-0055).

Для цитирования:

Проявление слабовыраженного концентрационного порога в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ (0,04–2,01 мол. % ZnO) / А. А. Габаин [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 2. С. 95–101. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.016.

Original article

MANIFESTATION OF A WEAK CONCENTRATION THRESHOLD IN $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ (0,04–2,01 MOL. % ZnO) CRYSTALS

Alexey A. Gabain¹, Lyubov A. Bobreva², Roman A. Titov³, Maxim V. Smirnov⁴,

Nikolay V. Sidorov⁵, Mikhail N. Palatnikov⁶

^{1–6}Tananaev Institute of Chemistry—Subdivision of the Federal Research Centre
“Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia

¹a.gabain@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1886-0645>

²l.bobreva@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0001-5367-295X>

³r.titov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-7907-623X>

⁴m.smirnov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0003-2645-5524>

⁵n.sidorov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0003-1075-7421>

⁶m.palatnikov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9686-0563>

Abstract

The paper presents comparative studies of the results obtained by the methods of IR absorption spectroscopy, photoluminescence and Raman scattering of $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ (0,04–2,01 mol. % ZnO) crystals. It has been established that Zn doping reduces complex OH-group defects. This is confirmed by the fact that the volume concentration of OH-groups decreases. It has been shown that the decrease in the luminescence intensity in $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ (0,04–2,01 mol. % ZnO) crystals is associated with a decrease in the concentration of Nb_{Li} point defects when Zn is introduced into lithium positions. Anomalous behavior of luminescence intensity was found in $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ (1,39 mol. % ZnO) crystal. This correlates well with weakly expressed concentration threshold according to Raman spectroscopy data. Thus, it has been shown that the use of the photoluminescence method in conjunction with Raman spectroscopy in the study of concentration series of crystals can be extremely informative from the standpoint of analyzing changes in the secondary structure of doped crystals.

Keywords:

lithium niobate, zinc doping, concentration threshold, Raman spectroscopy, photoluminescence, IR absorption spectroscopy

Funding:

The state assignment of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (registration number FMEZ-2025-0055).

For citation:

Manifestation of a weak concentration threshold in $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ (0,04–2,01 mol. % ZnO) crystals / A. A. Gabain [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 2. P. 95–101. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.016.

Введение

Легирование металлическими элементами позволяет регулировать соотношение собственных и примесных точечных дефектов в кристаллах ниобата лития (LiNbO_3), порядок расположения катионов вдоль полярной оси кристалла и геометрию кислородно-октаэдрических кластеров MeO_6 в зависимости от концентрации легирующей примеси [1; 2]. Кроме того, легирование приводит к изменению композиционной однородности и оптических свойств кристаллов ниобата лития. В частности, при легировании кристалла LiNbO_3 катионами цинка (Zn^{2+}) или магния (Mg^{2+}) уменьшается фоторефрактивный эффект и величина коэрцитивного поля (~ 21 кВ/мм для LiNbO_3 до $\sim 4,6$ и $\sim 1,4$ кВ/мм для $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ и $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ соответственно) [3; 4].

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) являются чувствительными к процессам разупорядочения катионной подрешетки и деформации кислородных октаэдров O_6 кристалла LiNbO_3 , которые происходят при изменении состава кристалла [1]. В работах [5; 6] по изменению в спектрах КРС кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ (0,04–5,84 мол. % ZnO в кристалле) параметра полуширины линий с частотами 630 и 876 см^{-1} , соответствующих колебаниям атомов кислорода кислородных октаэдров $A_1(\text{TO})$ -типа симметрии и валентным мостиковым колебаниям атомов кислорода $A_1(\text{LO})$ -типа симметрии [1; 7], было обнаружено следующее. Количество изломов в концентрационном поведении ширин линий с частотами 630 см^{-1} $A_1(\text{TO})$ и 876 см^{-1} $A_1(\text{LO})$ (пять изломов [5; 6]) существенно превышает количество порогов (3,95 и 5,19^{II} мол. % ZnO в кристалле), известных из литературных данных [2; 8–10]. Если два излома на вышеупомянутой концентрационной зависимости соответствуют первому концентрационному порогу (КП, 3,95 мол. % ZnO в кристалле (5,38 мол. % ZnO в расплаве)) и основному КП (5,19 мол. % ZnO в кристалле (6,76 мол. % ZnO в расплаве)), то оставшиеся три излома, таким образом, должны соответствовать слабовыраженным КП (кристаллы состава $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ (1,39; 3,43 и 5,19^{III} мол. % ZnO в кристалле)) [5].

В связи с этим представляет интерес исследовать возможность обнаружения и проявления слабовыраженного КП на основании результатов спектроскопии КРС, методами ИК-спектроскопии поглощения в области валентных колебаний OH-групп и фотолюминесценции в ряду кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ (0,04–2,01 мол. % ZnO в кристалле).

Эксперимент

Кристаллы $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ (0,04–2,01 мол. % ZnO в кристалле) были выращены из легированной цинком шихты конгруэнтного состава (T_Y 0.027.039, $R = [\text{Li}]/[\text{Nb}] = 0,946$), полученной методом прямого легирования оксидом цинка (подробный обзор дан в работе [5]). Спектры ИК-поглощения были зарегистрированы на Фурье-спектрометре IFS 66 v/s фирмы Bruker. Измерения проводились

при давлении 1,78 ГПа и комнатной температуре. Измерение спектров фотолюминесценции проводилось в 90-градусной геометрии исследуемых образцов с помощью спектрографа SOL SL-100M с ПЗС-детектором FLI ML 1107 BlackIlluminated (Hamamatsu) в диапазоне длин волн 380–800 нм с разрешением 0,2 нм в нормальных условиях. ПЗС-матрица в рабочем режиме охлаждалась элементом Пельтье до 243 К. В качестве источника возбуждения люминесценции использовался непрерывный He-Cd лазер ($\lambda_{\text{возб}} = 325$ нм, 15 мВт). Из каждого фотолюминесцентного спектра вычитался фоновый сигнал. Обработку экспериментальных данных проводили с использованием программных комплексов LabSpec 5.5 и Origin 8.1.

Результаты

Локализация атомов водорода в структуре кристалла LiNbO_3 возможна в нескольких позициях, определяемых формой кислородно-октаэдрических кластеров MeO_6 . Форма кластеров MeO_6 не является строго правильной, и в кристалле LiNbO_3 имеются три различные длины связи О-О: 272, 288 и 336 пм [11]. Длины О-О и Me-O связей в кристалле LiNbO_3 , на которых может располагаться водород, зависят от состава кристалла и степени искажения кислородно-октаэдрических кластеров MeO_6 [11; 12]. В катионной подрешетке кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ присутствуют положительно ($\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$) и отрицательно (V_{Li}^-) заряженные точечные дефекты [13]. Образование дефектов V_{Li} обусловлено необходимостью сохранения электронейтральности кристаллической решетки [13]. В результате в кристалле LiNbO_3 формируются комплексные дефекты ($\text{V}_{\text{Li}}\text{-OH}$), то есть дефект V_{Li}^- локализует положительно заряженный протон. В ИК-спектрах поглощения исследуемых кристаллов обнаруживается расщепление полосы поглощения на несколько компонент с частотами ~ 3470 , 3483 и 3486 см^{-1} , относящиеся к комплексному дефекту $\text{V}_{\text{Li}}\text{-OH}$ с различным окружением (рис. 1).

Метод ИК-спектроскопии в области валентных колебаний ОН-групп по смещению полос поглощения в длинноволновую область спектра позволяет качественно оценить наличие КП в исследуемом кристалле. Так, изменений на ИК-спектре (сдвига полос в длинноволновую область, появление новых полос поглощения) не обнаруживается (см. рис. 1), следовательно, концентрация легирующих примесей не превышает порогового значения в исследуемых кристаллах. По ИК-спектрам поглощения явно не обнаружено наличие слабовыраженного КП в образцах.

На основе ИК-спектров поглощения по методу Клавира была рассчитана объемная концентрация ОН-групп в кристаллах $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ и $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ (0,04–2,01 мол. % ZnO) [14]. Из рис. 2 видно, что в кристалле $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ значение концентрации ОН-групп заметно выше, чем в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$. При этом для кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ (1,39 мол. % ZnO) наблюдается наиболее высокая концентрация гидроксогрупп в ряду легированных кристаллов (см. рис. 2). Легирование кристалла ниобата лития катионами цинка сопровождается замещением цинком точечных структурных дефектов Nb_{Li} с образованием дефектов Zn_{Li} . Согласно модели Li-вакансий, образование положительно заряженного точечного дефекта $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ приводит к появлению 4 отрицательно заряженных точечных дефектов V_{Li}^- [13]. При замещении дефектов $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ катионом Zn^{2+} образуется дефект $\text{Zn}_{\text{Li}}^{+}$ и уменьшается число дефектов V_{Li}^- до одного. Таким образом, в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ количество комплексных дефектов ($\text{V}_{\text{Li}}\text{-OH}$) сокращается по сравнению с кристаллом $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$. Меньшая концентрация ОН-групп в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ (см. рис. 2) свидетельствует об общем уменьшении дефектности структуры данных кристаллов и уменьшении в них количества точечных дефектов Nb_{Li} и V_{Li} . Далее рассмотрим исследования фотолюминесценции, регистрируемой с «объема» кристалла, серии кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ (0,04–2,01 мол. % ZnO).

На рисунке 3 представлены концентрационные изменения в спектрах фотолюминесценции серии кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ (0,04–2,01 мол. % ZnO). В качестве сравнения приведен спектр номинально чистого кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$. Из рис. 3 видно, что экспериментально наблюдаемые спектры фотолюминесценции кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ и серии кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ (0,04–2,01 мол. % ZnO) состоят из широкой сложной полосы с главными максимумами при ~ 2 эВ. Так, в области до первого КП $[\text{ZnO}] < 4,00$ мол. % происходит монотонное уменьшение интенсивности всего спектра по мере увеличения концентрации цинка в кристалле LiNbO_3 вплоть до 2,01 мол. % ZnO, а положение люминесцентного гало практически не изменяется, за исключением кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ (1,39 мол. % ZnO) (см. рис. 3).

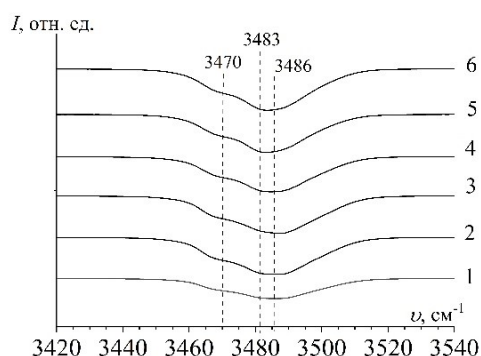


Рис. 1. ИК-спектры кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$:
1 — 0 ($\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$); 2 — 0,04; 3 — 0,07;
4 — 1,19; 5 — 1,39; 6 — 2,01 мол. % ZnO

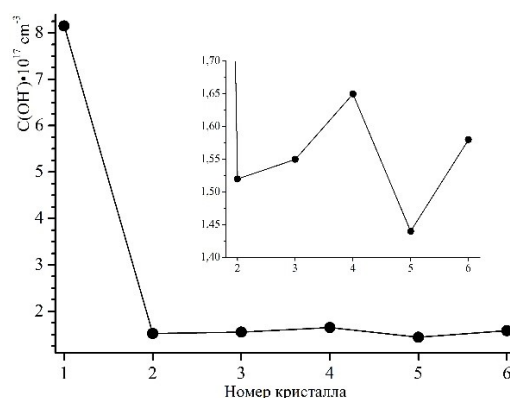


Рис. 2. Концентрация OH^- -групп ($\text{C}(\text{OH}^-) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$)
в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$:
1 — 0 ($\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$); 2 — 0,04; 3 — 0,07;
4 — 1,19; 5 — 1,39; 6 — 2,01 мол. % ZnO

Аномальное увеличение интенсивности спектра кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ (1,39 мол. % ZnO), как можно увидеть из рис. 3, хорошо коррелирует с данными КРС-спектроскопии, где проявляется излом на концентрационной зависимости полуширины линии 876 см^{-1} $\text{A}_1(\text{LO})$ -типа симметрии (рис. 4). В работе [5] такое поведение связали с наличием слабовыраженного КП. Отметим, что общая тенденция снижения интенсивности спектров кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ (0,04–2,01 мол. % ZnO) может свидетельствовать об уменьшении числа собственных точечных дефектов решетки кристалла ниобата лития, в частности, об уменьшении концентрации избыточных атомов ниобия (дефектов Nb_{Li}).

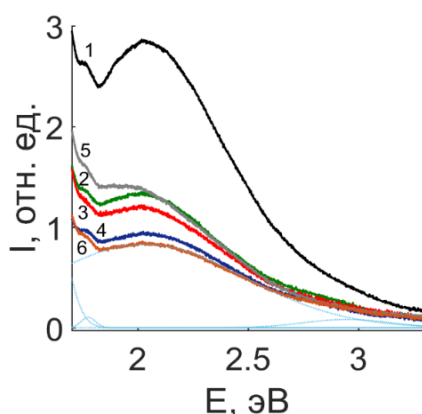


Рис. 3. Спектры фотолуминесценции кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$:
1 — 0 ($\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$); 2 — 0,04; 3 — 0,07;
4 — 1,19; 5 — 1,39; 6 — 2,01 мол. % ZnO

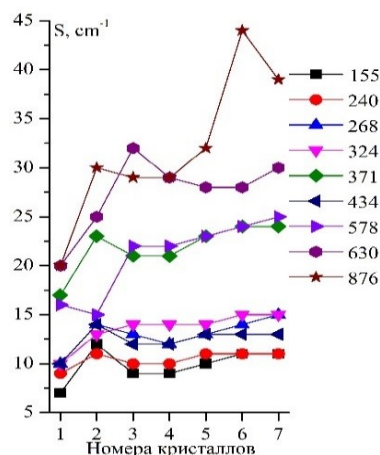


Рис. 4. Концентрационные зависимости ширин некоторых линий в спектрах КРС в геометрии рассеяния $\text{Y}(\text{ZX})\text{Y}$ кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ [5]:
1 — 0 ($\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$); 2 — 0 ($\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$); 3 — 0,04;
4 — 0,07; 5 — 1,19; 6 — 1,39; 7 — 2,01 мол. % ZnO

Основной вклад в люминесценцию в видимой области спектра вносят прорекомбинировавшие электроны зоны проводимости на связках $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}\text{-Nb}_{\text{Nb}}^{5+}$ с образованием стабильных биполяронных пар $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}\text{-Nb}_{\text{Nb}}^{4+}$. Последнее сопровождается эмиссией в «оранжевой» области спектра [15]. Следовательно, после разложения спектров исследованных кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ на ряд элементарных полос излучения, полосу при 2,04 эВ следует, соответственно, отнести к излучательной рекомбинации пар $\text{Nb}_{\text{Li}}\text{-Nb}_{\text{Nb}}$. Полоса люминесценции при 2,85 эВ соответствует паре $\text{Nb}^{4+}\text{-O}^-$, при этом ион Nb^{5+} находится в основной позиции [16].

Как известно, с повышением концентрации до первого КП ($\text{ZnO} = 4,00$ мол. %) ионы Zn преимущественно и плавно вытесняют точечные дефекты Nb_{Li} [1]. При этом уменьшается количество акцепторных точечных дефектов, связанных с V_{Li} , и происходит разрушение биполярных пар $\text{Nb}_{\text{Li}}\text{-Nb}_{\text{Nb}}$ вплоть до концентрации $\text{ZnO} = 2,01$ мол. %. Из рис. 3 видно, что увеличение концентрации ионов Zn в кристалле приводит к уменьшению интенсивности полос люминесценции с максимумами при 2,04 и 2,85 эВ, соответствующих центрам свечения $\text{Nb}_{\text{Nb}}\text{-O}$ и $\text{Nb}_{\text{Li}}\text{-Nb}_{\text{Nb}}$. Путем экстраполяции данных полос излучения получаем, что полное тушение центров свечения $\text{Nb}_{\text{Nb}}\text{-O}$ и $\text{Nb}_{\text{Li}}\text{-Nb}_{\text{Nb}}$ должно, соответственно, наблюдаться при концентрациях цинка 3,13 и 3,76 мол. % в кристалле. Последнее значение хорошо согласуется с концентрацией Zn , при которой наблюдается перераспределение точечных дефектов в структуре кристалла. Так, полное вытеснение точечных дефектов Nb_{Li} в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ наблюдается в диапазоне концентраций от 2,87 до 5,20 мол. % ZnO [17].

При малых концентрациях катионы Zn , Mg и др. способны в структуре кристалла LiNbO_3 образовывать мелкие электронные ловушки вблизи дна зоны проводимости, названные в работе [18] «уровнями прилипания». Следовательно, можно предположить, что малые количества ионов Zn локализуются в структуре кристалла LiNbO_3 в позициях ионов Li^+ идеальной стехиометрической структуры, образуя точечные дефекты Zn_{Li} [1]. Такие дефекты образуют вблизи дна зоны проводимости мелкие донорные уровни энергии в запрещенной зоне кристалла. При этом происходит повышение упорядочения катионной подрешетки и поляризуемость кислородных кластеров MeO_6 ($\text{Me} — \text{Zn}, \text{Mg}$) изменяется так, что форма октаэдров O_6 становится более правильной, более приближенной к форме октаэдров O_6 стехиометрического кристалла [19]. Необходимо отметить, что в идеальном стехиометрическом кристалле (для которого $R = 1$ и в котором отсутствуют точечные дефекты в виде рядом стоящих одноименных катионов и вакансий) нет активных центров свечения. Стоит отметить также, что точечный дефект Zn_{Li} не может участвовать в образовании биполярных пар с Nb_{Nb} , так как у него полностью заполнена 3d-орбиталь, и поэтому он может вносить только электростатический вклад в распределение уровней энергии $\text{Nb}_{\text{Nb}}\text{-O}$ пар кристалла LiNbO_3 .

Выводы

Анализ ИК-спектров кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ (0,04–2,01 мол. % ZnO) показал расщепление полосы поглощения на несколько компонент с частотами 3 470, 3 483 и 3 486 см^{-1} , которые относятся к комплексному дефекту $\text{V}_{\text{Li}}\text{-OH}$. Расчет концентрации OH^- -групп выявил меньшую концентрацию OH^- -групп в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ по сравнению с кристаллом $\text{LiNbO}_3\text{конг.}$ Фотолюминесцентный анализ показал, что наблюдается уменьшение интенсивности полосы люминесценции в видимой области с максимумом при 2,04 эВ, обусловленной биполярной парой $\text{Nb}_{\text{Li}}\text{-Nb}_{\text{Nb}}$. Установлено, что это связано с уменьшением концентрации точечных дефектов Nb_{Li} при внедрении катионов Zn^{2+} в литиевые октаэдры. Показано, что в кристалле $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ (1,39 мол. % ZnO) наблюдается аномалия в поведении интегральной интенсивности люминесценции, которую можно связать с проявлением слабовыраженного концентрационного порога по данным КРС-спектроскопии.

Список источников

1. Сидоров Н. В., Волк Т. Р., Маврин Б. Н., Калинин В. Т. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны. М.: Наука, 2003. 255 с.
2. Палатников М. Н., Сидоров Н. В., Макарова О. В., Бирюкова И. В. Фундаментальные аспекты технологии сильно легированных кристаллов ниобата лития: монография. Апатиты: КНЦ РАН, 2017. 241 с.
3. Chen Y., Yan W., Guo J., Chen S., Zhang G. Effect of Mg concentration on the domain reversal of Mg-doped LiNbO_3 // Applied Physics Letters. 2005. Vol. 87. P. 212904(1-3).
4. Kumaragurubaran S., Takekawa S., Nakamura M., Ganesamoorthy S., Terabe K., Kitamura K. 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. 2005. P. 393–395.
5. Титов Р. А. Технологические и структурные факторы формирования физических характеристик нелинейно-оптических монокристаллов ниобата лития, легированных цинком и бором: дис. ... канд. тех. наук. Апатиты, 2023. 203 с.

6. Сидоров Н. В., Палатников М. Н., Яничев А. А., Титов Р. А., Макарова О. В. Особенности получения и строения кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ в области концентрационного порога 6.76 мол. % ZnO // Журнал технической физики. 2017. Т. 87, № 3. С. 394–400.
7. Fontana M. D., Bourson P. Microstructure and defects probed by Raman spectroscopy in lithium niobate crystals and devices. *Appl. Phys. Rev.* 2015. Vol. 2. P. 040602 (1-14).
8. Чёрная Т. С., Волк Т. Р., Верин И. А., Симонов В. И. Пороговые концентрации в допированных цинком кристаллах ниобата лития и их структурная обусловленность // Кристаллография. 2008. Т. 53, № 4. С. 612–617.
9. Палатников М. Н., Бирюкова И. В., Макарова О. В., Ефремов В. В., Кравченко О. Э., Скиба В. И., Сидоров Н. В., Ефремов И. Н. Выращивание сильно легированных кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ // Неорганические материалы. 2015. Т. 51, № 4. С. 428–432.
10. Palatnikov M. N., Biryukova I. V., Makarova O. V., Sidorov N. V., Efremov V. V., Efremov I. N., Teplyakova N. A., Manukovskaya D. V. Research of Concentration Conditions for Growth of Strongly Doped $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ Single Crystals. P. 87–99. *Advanced Materials — Manufacturing, Physics, Mechanics and Applications*, Ivan A. Parinov, Shun-Hsyung, Vitaly Yu. Topolov (Eds.). Springer, Heidelberg, New York, Dordrecht, London. Springer Proceedings in Physics. V. 175. Springer — International Publishing Switzerland, 2016. 707 p.
11. Cabrera J. M., Olivares J., Carrascosa M., Rams J., Müller R. and Diéguez E. Hydrogen in lithium niobate // *Advances in Physics*. 1996. Vol. 45 (5). P. 349–392.
12. Lengyel K., Peter A., Kovacs L., Corradi G., Palfalvi L., Hebling J., Unferdorben M., Dravecz G., Hajdara I., Szaller Z., Polgar K. Growth, defect structure, and THz application of stoichiometric lithium niobate // *Applied Physics Reviews*. 2015. Vol. 2 (4). P. 040601 (1-28).
13. Lyi N., Kitamura K., Izumi F., Yamamoto J.K., Hayashi T., Asano H., Kimura S. Comparative study of defect structures in lithium niobate with different compositions // *Journal of Solid State Chemistry*. 1992. Vol. 101 (2). P. 340–352.
14. Klauer S., Wohlecke M., Kapphan S. Influence of H-D isotopic substitution on the protonic conductivity of LiNbO_3 // *Physical Review B*. 1992. Vol. 45 (6). P. 2786–2799.
15. Smirnov M., Manukovskaya D., Sidorov N., Palatnikov M. Features of the defect structure and luminescence of nominally pure lithium niobate crystals produced using different technologies // *Materials*. 2023. Vol. 16 (1). P. 255–277.
16. Klose F., Wöhlecke M., Kapphan S. Uv-excited luminescence of LiNbO_3 and $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ // *Ferroelectrics*. 1989. Vol. 92 (1). P. 181–187.
17. Чёрная Т. С., Максимов Б. А., Волк Т. Р., Рубинина Н. М., Симонов В. И. Атомы Zn в ниобате лития и механизмы их вхождения в кристалл // Письма в ЖЭТФ. 2001. Т. 73, № 2. С. 110–113.
18. Блистанов А. А., Любченко В. М., Горюнова А. Н. Рекомбинационные процессы в кристаллах LiNbO_3 // Кристаллография. 1998. Т. 43, № 1. С. 86–91.
19. Сидоров Н. В., Яничев А. А., Палатников М. Н., Габаин А. А. Эффекты упорядочения структурных единиц катионной подрешетки кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ и их проявление в спектре комбинационного рассеяния света // *Оптика и Спектроскопия*. 2014. Т. 116, № 2. С. 306–315.

References

1. Sidorov N. V., Volk T. R., Mavrin B. N., Kalinnikov V. T. *Niobat litiya: defekty, fotorefrakciya, kolebatel'nyj spektr, polyaritony* [Lithium niobate: defects, photorefractive, vibrational spectrum, polaritons.]. Moscow, Nauka, 2003, 255 p. (In Russ.).
2. Palatnikov M. N., Sidorov N. V., Makarova O. V., Biryukova I. V. *Fundamental'nye aspekty tehnologii sil'no legirovannykh kristallov niobata litija: monografija* [Fundamental aspects of the technology of highly alloyed lithium niobate crystals: monograph]. Apatity, KNC RAN, 2017, 241 p. (In Russ.).
3. Chen Y., Yan W., Guo J., Chen S., Zhang G. Effect of Mg concentration on the domain reversal of Mg-doped LiNbO_3 . *Appl. Phys. Lett.*, 2005, Vol. 87, pp. 212904(1-3).
4. Kumaragurubaran S., Takekawa S., Nakamura M., Ganesamoorthy S., Terabe K., Kitamura K. 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* 2005 6 pp. 393–395.
5. Titov R. A. *Tekhnologicheskie i strukturnye faktory formirovaniya fizicheskikh harakteristik nelinejno-opticheskikh monokristallov niobata litiya, legirovannykh cinkom i borom: dis. ... kand. tekhn. nauk* [Technological and structural factors of physical characteristics formation of nonlinear optical lithium niobate single crystals doped with zinc and boron. PhD (Engineering) diss.]. Apatity, 2023, 203 p. (In Russ.).

6. Sidorov N. V., Palatnikov M. N., Yanichev A. A., Titov R. A., Makarova O. V. Specific features of growth and structure of $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ crystals near the ZnO concentration threshold of 6.76 mol %. *Tech. Phys.*, 2017, Vol. 62, No 3, pp. 417–423.
7. Fontana M. D., Bourson P. Microstructure and defects probed by Raman spectroscopy in lithium niobate crystals and devices. *Appl. Phys. Rev.*, 2015, Vol. 2, pp. 040602 (1–14).
8. Chernaya T. S., Volk T. R., Verin I. A., Simonov V. I. Threshold concentrations in zinc-doped lithium niobate crystals and their structural conditionality. *Crystallogr. Rep.*, 2008, Vol. 53, No 4, pp. 573–578.
9. Palatnikov M. N., Biryukova I. V., Makarova O. V., Efremov V. V., Kravchenko O. E., Skiba V. I., Sidorov N. V., Efremov I. N. Growth of heavily doped $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ crystals. *Inorg. Mater.*, 2015, Vol. 51, No 4, pp. 375–379.
10. Palatnikov M. N., Biryukova I. V., Makarova O. V., Sidorov N. V., Efremov V. V., Efremov I. N., Teplyakova N. A., Manukovskaya D. V. Research of Concentration Conditions for Growth of 184 Strongly Doped $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ Single Crystals. P. 87–99. *Advanced Materials — Manufacturing, Physics, Mechanics and Applications*, Ivan A. Parinov, Shun-Hsyung, Vitaly Yu. Topolov (Eds.). Springer, Heidelberg, New York, Dordrecht, London. Springer Proceedings in Physics. V. 175. Springer — International Publishing Switzerland, 2016, 707 p.
11. Cabrera J. M., Olivares J., Carrascosa M., Rams J., Müller R. and Diéguez E. Hydrogen in lithium niobate. *Adv. Phys.*, 1996, Vol. 45, No 5, pp. 349–392.
12. Lengyel K., Peter A., Kovacs L., Corradi G., Palfalvi L., Hebling J., Unferdorben M., Dravecz G., Hajdara I., Szaller Z., Polgar K. Growth, defect structure, and THz application of stoichiometric lithium niobate. *Appl. Phys. Rev.*, 2015, Vol. 2, I. 4, pp. 040601 (1–28).
13. Lyi N., Kitamura K., Izumi F., Yamamoto J.K., Hayashi T., Asano H., Kimura S. Comparative study of defect structures in lithium niobate with different compositions. *J. Solid State Chem.*, 1992, Vol. 101, I. 2, pp. 340–352.
14. Klauer S., Wohlecke M., Kapphan S. Influence of H-D isotopic substitution on the protonic conductivity of LiNbO_3 . *Phys. Rev. B.*, 1992, Vol. 45, I. 6, pp. 2786–2799.
15. Smirnov M., Manukovskaya D., Sidorov N., Palatnikov M. Features of the defect structure and luminescence of nominally pure lithium niobate crystals produced using different technologies. *Materials*, 2023, Vol. 16, No 1, pp. 255–277.
16. Klose F., Wöhlecke M., Kapphan S. Uv-excited luminescence of LiNbO_3 and $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$. *Ferroelectrics*, 1989, Vol. 92, I. 1, pp. 181–187.
17. Chernaya T. S., Maksimov B. A., Volk T. R., Rubinina N. M., Simonov V. I. Zn atoms in lithium niobate and mechanism of their insertion into crystals. *JETP Lett.*, 2001, Vol. 73, No 2, pp. 103–106.
18. Blistanov A. A., Lyubchenko V. M., Goryunova A. N. Recombination processes in LiNbO_3 crystals. *Crystallogr. Rep.*, 1998, Vol. 43, No 1, pp. 78–82.
19. Sidorov N. V., Yanichev A. A., Palatnikov M. N., Gabain A. A. Effects of the ordering of structural units of the cationic sublattice of $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ crystals and their manifestation in Raman spectra. *Opt. Spectrosc.*, 2014, Vol. 116, No 2, pp. 281–290.

Информация об авторах

А. А. Габаин — ведущий инженер;

Л. А. Бобрева — кандидат технических наук, научный сотрудник;

Р. А. Титов — кандидат технических наук, научный сотрудник;

М. В. Смирнов — кандидат физико-математических наук, научный сотрудник;

Н. В. Сидоров — доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник;

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

Information about the authors

A. A. Gabain — Leading Engineer;

L. A. Bobreva — PhD (Engineering), Researcher;

R. A. Titov — PhD (Engineering), Researcher;

M. V. Smirnov — PhD (Physics & Mathematics), Researcher;

N. V. Sidorov — DSc (Physics & Mathematics), Principal Researcher;

M. N. Palatnikov — DSc (Engineering), Principal Researcher.

Статья поступила в редакцию 18.06.2025; одобрена после рецензирования 09.07.2025; принята к публикации 23.07.2025.
The article was submitted 18.06.2025; approved after reviewing 09.07.2025; accepted for public 23.07.2025.