

Научная статья
УДК 66.017, 535.37
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.018

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ ДЕФЕКТОВ ОН-ГРУПП И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ЦЕНТРОВ В КРИСТАЛЛАХ $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ (0,003–0,26 мас. %)

**Максим Владимирович Смирнов¹, Любовь Александровна Бобрева²,
Роман Алексеевич Титов³, Михаил Николаевич Палатников⁴**

^{1–4}Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева
Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия

¹m.smirnov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0003-2645-5524>

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

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

⁴m.palatnikov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9686-0563>

Аннотация

Проведено исследование влияния гадолиния на дефектную структуру и люминесцентные свойства кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ (0,003, 0,05 и 0,26 мас. %) с применением ИК-спектроскопии в области валентных колебаний ОН-групп и фотолюминесцентного анализа. По ИК-спектрам найден концентрационный порог гадолиния в исследуемых кристаллах, при котором изменяется дефектная структура кристалла, и проведен анализ изменения объемной концентрации ОН-групп. По спектрам возбуждения кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ (0,003 и 0,05 мас. %) выявлены основные особенности полос поглощения (250–260 и 308 нм) и причина их появления. Установлена зависимость интенсивности люминесценции исследуемых кристаллов от концентрации легирующей примеси и селективного возбуждения.

Ключевые слова:

ниобат лития, гадолиний, редкоземельный элемент, дефекты, ОН-группы, люминесцентные свойства

Финансирование:

работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Мурманской области научно-исследовательских проектов молодых ученых (№ 35 от 31 января 2025 г.).

Для цитирования:

Исследование комплексных дефектов ОН-групп и люминесцентных центров в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ (0,003–0,26 мас. %) / М. В. Смирнов [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 2. С. 108–114. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.018.

Original article

INVESTIGATION OF OH GROUPS COMPLEX DEFECTS AND LUMINESCENT CENTERS IN $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ (0.003–0.26 wt%) CRYSTALS

Maxim V. Smirnov¹, Lyubov A. Bobreva², Roman A. Titov³, Mikhail N. Palatnikov⁴

^{1–4}Tananaev Institute of Chemistry—Subdivision of the Federal Research Centre

“Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia

¹m.smirnov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0003-2645-5524>

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

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

⁴m.palatnikov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9686-0563>

Abstract

The effect of gadolinium on the defect structure and luminescent properties of $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ crystals (0.003, 0.05, and 0.26 wt%) was studied using IR spectroscopy the field of OH⁻ stretching vibrations and photoluminescence analysis. Based on IR spectral data, the threshold concentration of gadolinium has been determined. At this concentration, the defective crystal structure of the studied crystals changes; changes in the volume concentration of OH groups were also analyzed. Based on excitation spectra of $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ crystals (0.003 and 0.05 wt%), the main features of the absorption bands (250–260 and 308 nm) and their causes have been identified. The dependence of the crystal luminescence intensity on the dopant concentration and selective excitation has been established.

Keywords:

lithium niobate, gadolinium, rare earth element, defects, OH groups, luminescent properties

Funding:

This work was carried out with financial support from the Government of the Murmansk Region for research projects of young scientists (no. 35 dated January 31, 2025).

For citation:

Investigation of OH groups complex defects and luminescent centers in $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ (0.003–0.26 wt%) crystals / M. V. Smirnov [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 2. P. 108–114. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.018.

Введение

К числу наиболее важных сегнетоэлектрических материалов относится монокристалл ниобата лития (LiNbO_3), который обладает уникальным набором физических свойств (сегнетоэлектрические, нелинейно-оптические, электрооптические и др.) и применяется в качестве функционального материала фотоники, оптоэлектроники, лазерной техники. Легирование ниобата лития ионами переходных металлов или редкоземельных элементов (РЗЭ) является эффективным методом улучшения оптических свойств кристалла и, таким образом, расширения области его применения [1]. Одно из актуальных направлений исследований связано с улучшением оптических характеристик посредством управления дефектной структурой кристалла LiNbO_3 для его применения в качестве оптической среды в лазерных системах, фотонных и нелинейных устройствах. Однако эффект фоторефракции и спонтанная люминесценция является лимитирующим фактором для создания таких материалов.

На основе кристаллов LiNbO_3 , активированных РЗЭ с недостроенной 4f-орбиталью, можно получать функциональные материалы с перестраиваемой частотой излучательных переходов РЗЭ. Введение несколько определенных РЗЭ в решетку кристалла LiNbO_3 позволяет реализовать трансфер энергии по схеме $\text{РЗЭ} \leftrightarrow \text{РЗЭ}$ или $\text{РЗЭ} \leftrightarrow$ собственные центры люминесценции и расширяет потенциальное применение в качестве люминесцентных материалов. Гадолиний относится к лантаноидам, и его электронная конфигурация соответствует $[\text{Xe}]4f^7 5d^1 6s^2$. Несмотря на то, что ион Gd^{3+} не является люминесцентно-активным элементом, его переходы находятся в области 300 нм, что позволяет ему активно участвовать в трансфере энергии между центрами люминесценции [2]. Исследования особенностей люминесценции кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ в литературе не освещены. Однако такого рода исследование является актуальным с фундаментальной точки зрения, так как оно позволяет прояснить влияние ионов Gd^{3+} на релаксационные процессы в кристалле, а также установить концентрационные закономерности в спектрах возбуждения и люминесценции кристалла.

В процессе роста кристаллов LiNbO_3 в воздушной атмосфере атомы водорода попадают в структуру кристалла и связываются с атомами кислорода водородной связью, образуя OH-группы [3]. Наличие таких дефектов приводит к формированию комплексных дефектов различного типа ($\text{V}_{\text{Li}}\text{-OH}$, Me-OH-Me , Me-OH , где Me — легирующий металл) [3]. На положение атома водорода в кристалле LiNbO_3 влияет изменение его кристаллической структуры. С изменением состава кристалла LiNbO_3 наблюдаются существенные изменения в области валентных колебаний водородной связи на ИК-спектре. Применение ИК-спектроскопии позволяет оценить влияние легирующей примеси и стехиометрии на формирование комплексных дефектов и определить пороговые концентрации легирующей добавки в кристалле LiNbO_3 .

Целью данной работы является установление влияния гадолиния на формирование дефектной структуры и оптических свойств кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ (0,003, 0,05 и 0,26 мас. %) с применением ИК-спектроскопии в области валентных колебаний OH-групп и фотолюминесцентного анализа.

Результаты

Монокристаллы $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ (0,003, 0,05 и 0,26 мас. %) были выращены методом Чохральского в воздушной атмосфере на установке промышленного типа «Кристалл 2» из платиновых тиглей. Оксид гадолиния Gd_2O_3 в требуемом количестве вводился непосредственно в шихту ниобата лития конгруэнтного состава ($R = \text{Li/Nb} = 0,9455$) перед наплавлением тигля. После выращивания кристаллическая буля подвергалась послеростовому отжигу в установке «Лантан». Более детальные особенности технологии роста монокристаллов представлены в статье [4].

ИК-спектры кристаллов были зарегистрированы при одинаковых экспериментальных условиях неполяризованным инфракрасным излучением при комнатной температуре с помощью Фурье-спектрометра Nicolet 6 700 (Thermo Fisher Scientific Inc., Hillsboro, OR, USA, 2010).

Спектры люминесценции и возбуждения исследуемых образцов регистрировались в геометрии 90° с помощью спектрофлуориметра FL970 (Techcomp, China) в диапазоне длин волн 200–900 нм с шагом 0,2 нм. В качестве источника возбуждения использовалась ксеноновая лампа (150 Вт).

На рисунке 1 приведены ИК-спектры кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ (0,003, 0,05 и 0,26 мас. %), а также кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$, выбранного в качестве объекта сравнения. В спектре $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ наблюдается разделение полосы поглощения на четыре компонента с частотами 3 467, 3 480 и 3 491, 3 502 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям атомов водорода в разных кластерах MeO_6 (таблица). Структура кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$, согласно сплит-модели Li-вакансий, содержит в кристаллической решетке ~1 мол. % точечных дефектов Nb_{Li} и ~4 мол. % литиевых вакансий V_{Li} [5]. Положительно заряженные точечные дефекты ($\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$) образуются, когда избыток ниобия занимает основные позиции лития. Отрицательно заряженные точечные дефекты (V_{Li}^-) являются результатом дефицита катионов Li^+ в структуре кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$. Данные дефекты (V_{Li}^-) притягивают атомы водорода, что приводит к формированию комплексного дефекта $\text{V}_{\text{Li}}^-\text{-OH}^-$ [6], которому соответствуют валентные колебания О-Н связи на ИК-спектре в диапазоне частот 3 460–3 489 см^{-1} , связанных с нарушением стехиометрии кристалла.

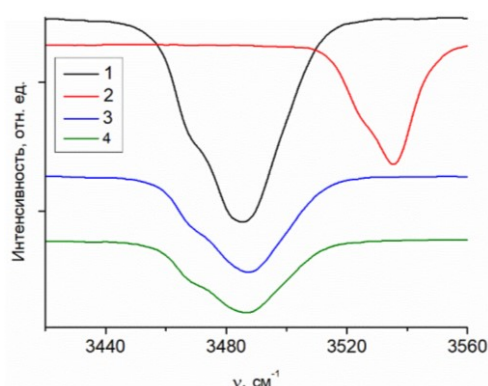


Рис. 1. ИК-спектры в области поглощения валентных колебаний ОН-групп для исследуемых кристаллов: $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ (0,003 — 1; 0,05 — 2; 0,26 мас. % — 3) и $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ (4)

Параметры линий в ИК-спектрах и концентрация ОН-групп ($\text{C}(\text{OH}^-)$, см^{-3}) в исследуемых кристаллах

Кристалл	ν , см^{-1}	I , см^{-1}	S , см^{-1}	$\text{C}(\text{OH}^-)$, см^{-3}
$\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$	3 467	12,18	14,00	$2,23 \cdot 10^{17}$
	3 480	16,54	16,95	
	3 491	17,75	17,94	
	3 502	5,96	14,40	
$\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ (0,003 мас. %)	3 467	0,11	13,19	$1,14 \cdot 10^{17}$
	3 485	0,23	18,03	
	3 490	0,14	14,17	
	3 500	0,09	16,59	
$\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ (0,05 мас. %)	3 524	9,36	13,26	$2,32 \cdot 10^{17}$
	3 532	9,03	11,32	
	3 537	7,21	9,38	
	3 542	4,93	13,64	
	3 549	0,30	4,19	
	3 556	0,36	10,30	
$\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ (0,26 мас. %)	3 467	0,04	13,83	$0,64 \cdot 10^{17}$
	3 488	0,09	19,28	
	3 490	0,06	15,69	
	3 500	0,05	19,45	

Количество линий поглощения в ИК-спектрах кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ (0,05 мас. %) возрастает, по сравнению со спектром LiNbO_3 (см. табл., рис. 1). Многокомпонентная структура полосы поглощения связана с тремя различными длинами О-О связи, что дает возможность шести позициям, на которых может расположиться атом водорода [3]. Расположение атомов водорода на длинных О-О связях (336 пм) приводит к резкому сдвигу ИК-спектра в длинноволновую область, что наблюдается для кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ (0,05 мас. %) (см. рис. 1, табл.). Полоса поглощения $3\,524\text{ см}^{-1}$ соответствует комплексному дефекту $\text{Gd}_{\text{Li}}^{2+}\text{-OH}^-$, а полосы поглощения $3\,532$ и $3\,537\text{ см}^{-1}$ — комплексному дефекту $\text{Gd}_{\text{Nb}}^{2-}\text{-OH}^-$. Появление полос поглощения в диапазоне длин волн $3\,490\text{--}3\,550\text{ см}^{-1}$, связано с изменением процесса вхождения легирующей примеси в структуру кристалла и свидетельствует о том, что концентрация гадолиния в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ (0,05 мас. %) достигает порогового значения, при котором изменяется катионная и дефектная подрешетка кристалла. Спектры кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ (0,003 и 0,26 мас. %), соответствуют спектру LiNbO_3 (см. рис. 1), что подтверждает наличие пороговой концентрации легирующей примеси в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ (0,05 мас. %).

Объемная концентрация ОН-групп в исследованных кристаллах была рассчитана по методу Клавира [7]. Результаты расчета представлены в таблице. Видно, что в кристалле LiNbO_3 и $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ (0,05 мас. %) значение концентрации ОН-групп выше, чем в остальных кристаллах. Для кристалла LiNbO_3 это объясняется большим количеством в структуре точечных дефектов Nb_{Li} и $\text{V}_{\text{Li}}\text{-OH}$. В легированных кристаллах LiNbO_3 наблюдается изменение вида ИК-спектра и концентрации ОН-групп, когда концентрация легирующего элемента приближается к пороговому значению, что возможно объяснить для кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ (0,05 мас. %) различием ионных радиусов между замещающим катионом Gd^{3+} ($0,94\text{ Å}$ [8]) и основными катионами Li^+ и Nb^{5+} ($0,76$ и $0,64\text{ Å}$ [8]) в структуре кристалла LiNbO_3 . Исследование методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) показало, что ионы редкоземельных металлов входят в кристаллическую решетку LiNbO_3 как в позиции Li^+ , так и в позиции Nb^{5+} , и в обоих случаях локальная симметрия одинакова C_{3v} [9]. С точки зрения компенсации заряда, катионам редкоземельной примеси предпочтительнее занимать основные позиции Nb^{5+} в кристаллической структуре кристалла LiNbO_3 . В кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ (0,05 мас. %) формируется два вида комплексных дефектов $\text{Gd}_{\text{Li}}^{2+}\text{-OH}^-$ и $\text{Gd}_{\text{Nb}}^{2-}\text{-OH}^-$, что приводит к росту содержания ОН-групп в кристалле (см. табл.). При этом происходит увеличение квазиупругих постоянных связей О-Н, увеличение частоты соответствующих валентных колебаний водородной связи (см. рис. 1 и табл.).

На рисунке 2, а представлены спектры возбуждения ($\lambda_{\text{эм}} = 440\text{ нм}$) кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ (0,003 и 0,05 мас. %). Спектры состоят из широких полос с максимум при 250 и 260 нм для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ (0,003 мас. %) и $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ (0,05 мас. %), также в спектре последнего наблюдается высокоинтенсивная полоса при 308 нм. Природа полосы при 260 нм связана с поглощением центров свечения NbO_6 [10]. Видно, что по мере увеличения концентрации Gd с 0,003 до 0,05 мас. % происходит увеличение на 58 % интенсивности полосы при 250 нм и длинноволновое смещение положения на $\Delta\lambda = 10\text{ нм}$. Вероятность эмиссии NbO_6 групп растет за счет уменьшения количества точечных дефектов, выступающих в качестве центров тушения, при внедрении Gd в структуру кристалла.

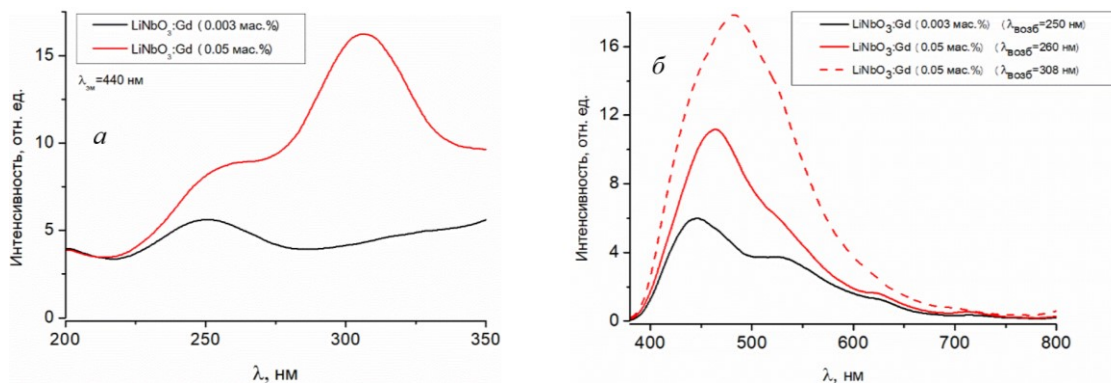


Рис. 2. Спектры возбуждения (а) и спектры фотолюминесценции (б) исследуемых кристаллов

Проявление дополнительной полосы при 308 нм кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ (0,05 мас. %) можно связать с поглощением иона Gd^{3+} , так как спектральное положение переходов $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{P}_J$ ($J = 3/2, 5/2$ и $7/2$) попадает в область 307–315 нм [11]. Наличие данной полосы говорит о том, что существует эффективный трансфер энергии между Gd и NbO_6 группами в структуре кристалла. Кроме того, широкая полоса при 308 нм может перекрываться с краем собственного поглощения, который является источником экситонных пар при возбуждении и участии их в передаче энергии центрам люминесценции NbO_6 . Однако исследования в области фундаментального поглощения кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ с концентрацией $\text{Gd} \leq 0,05$ мас. % ранее не проводились. Вопрос об участии экситонных пар в эмиссии NbO_6 групп пока остается открытым.

В работе [12] полоса при 305 нм также наблюдается в порошках LiNbO_3 , полученных с 2 % избытком Nb_2O_5 , и в кристалле LiNbO_3 номинально чистого состава, и авторы работы связали ее с дефектами Nb_{Li} . Следовательно, данная полоса должна присутствовать в спектре при концентрации $\text{Gd} = 0,003$ мас. %, так как в технологическом цикле использовали шихту ниобата лития конгруэнтного состава ($R = 0,9455$) и в структуре кристалла будет достаточно дефектов Nb_{Li} для ее проявления в спектре возбуждения. Однако полоса при 308 нм появляется только при концентрации $\text{Gd} = 0,05$ мас. %. Это может быть связано с отсутствием трансфера энергии между центрами люминесценции $\text{Nb}_{\text{Li}}\text{O}_6$ и NbO_6 .

С другой стороны, возможно, существуют другие центры люминесценции, так как характерная полоса в спектре проявляется также в керамике GdNbO_4 [11]. Следует отметить, что в структуре данной керамики нет других кислородных октаэдров или тетраэдров, которые могли бы занять атомы Nb и образовать вторичные центры люминесценции с полосой возбуждения при 308 нм. Следовательно, данная полоса может быть связана с NbO_6 групп, вблизи которых находятся заряженные дефекты. Стоит отметить, что появление полосы при 308 нм коррелирует с данными по ИК-спектроскопии, где при данной концентрации легирующей примеси происходит изменение дефектной структуры кристалла.

На рисунке 2, б представлены спектры фотолюминесценции кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ (0,003 и 0,05 мас. %). На спектрах присутствует ассиметричная широкая люминесцентная полоса с максимумом при 445 и 464 нм для $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ (0,003 мас. %) и $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ (0,05 мас. %) соответственно. Увеличение концентрации Gd приводит к увеличению интенсивности люминесценции на 62 %. При этом ширина полосы люминесценции уменьшается с 142 до 110 нм, что говорит о меньшем числе центров свечения, взаимодействующих с собственными дефектами, в связи с локализацией ионов Gd в структуре кристалла.

Рост интенсивности люминесценции при 464 нм может быть обусловлен увеличением стехиометрии кристалла. В работе [10] было установлено, что с ростом стехиометрии интенсивность люминесценции увеличивается, аналогичная закономерность наблюдалась при увеличении концентрации Zn и Mg в структуре кристалла. По-видимому, ионы Gd^{3+} изначально локализуются в литиевых позициях, одновременно уменьшаются дефекты Nb_{Li} с ростом концентрации Gd вплоть до 0,05 мас. % и, как следствие, стехиометрия кристалла растет. Это приводит к интенсивной люминесценции центров люминесценции NbO_6 . Стоит отметить, что фоторефрактивный эффект, один из вкладов в который вносят дефекты Nb_{Li} , подавляется в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ при концентрациях $\text{Gd} \geq 0,05$ мас. % [13].

Интенсивность люминесценции максимальна при возбуждении в полосе 308 нм, и в спектре фотолюминесценции кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ (0,05 мас. %) наблюдается широкая полоса с максимумом при 480 нм. Причина такого роста люминесценции в видимой области обусловлена эффективным трансфером энергии между Gd и собственными центрами люминесценции типа NbO_6 групп.

Выводы

Методом ИК-спектроскопии установлено, что полосы поглощения в области валентных колебаний OH -групп смещаются в область $3\ 490\text{--}3\ 550\ \text{см}^{-1}$ в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ (0,05 мас. %) и это обусловлено пороговой концентрацией легирующей примеси, при которой изменяется дефектная структура кристалла. В кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ (0,05 мас. %) образуются комплексные дефекты $\text{Gd}_{\text{Li}}\text{-OH}$ и $\text{Gd}_{\text{Nb}}\text{-OH}$, и он имеет самую высокую концентрацию OH -групп в серии $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$.

Увеличение концентрации Gd с 0,003 до 0,05 мас. %, помимо полосы при 250–260 нм в спектре возбуждения, связанной с поглощением собственных центров люминесценции NbO_6 , приводит

к появлению интенсивной полосы при 315 нм. Природа данной полосы связана с поглощением на переходах $^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_J$ ($J = 3/2, 5/2$ и $7/2$) ионов Gd^{3+} и с участием их в трансфере энергии совместно с NbO_6 группами. Предложена альтернативная причина появления полосы при 315 нм в кристалле $LiNbO_3:Gd$ (0,05 мас. %). Увеличение концентрации Gd в исследуемых образцах приводит к увеличению интенсивности люминесценции собственных центров свечения NbO_6 вследствие уменьшения дефектов Nb_{Li} и роста стехиометрии кристалла. В кристалле $LiNbO_3:Gd$ (0,05 мас. %) обнаружен эффективный трансфер энергии между Gd и NbO_6 при возбуждении $\lambda = 308$ нм.

Список источников

1. Jia Y., Wu J., Sun X., Yan X., Xie R., Wang L., Chen Y., Chen F. Integrated photonics based on rare-earth ion-doped thin-film lithium niobate // *Laser & Photonics Reviews*. 2022. V. 16, I. 9. P. 2200059.
2. Sun Y., Zeng Q., Cheng Y., Li Z. Luminescence and energy transfer of color-tunable $LiNbO_3:Tm^{3+}/Dy^{3+}/Eu^{3+}$ phosphor with high thermostability for WLED // *Materials Today Communications*. 2025. V. 45. P. 112433.
3. Cabrera J.M., Olivares J., Carrascosa M., Rams J., Müller R., Diéguez E. Hydrogen in lithium niobate // *Advances in Physics*. 1996. V. 45, I. 5. P. 349–392.
4. Palatnikov M. N., Biryukova I. V., Sidorov N. V., Denisov A. V., Kalinnikov V. T., Smith P. G. R., Shur V. Ya. Growth and concentration dependence of rare-earth doped lithium niobate single crystals // *Journal of Crystal Growth*. 2006. V. 291. P. 390–397.
5. Iyi 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 Solid State Chemistry*. 1992. V. 101. P. 340–352.
6. Lengyel K., Péter Á., Kovács L., Corradi G., Pálfalvi L., Hebling J., Unferdorben M., Dravecz G., Hajdara I., Szaller Zs., Polgár K. Growth, defect structure, and THz application of stoichiometric lithium niobate // *Applied Physics Reviews*. 2015. V. 2, I. 4. P. 040601.
7. Klauer S., Wöhlecke M., Kapphan S. Influence of the HD-isotopic substitution on the protonic conductivity in $LiNbO_3$ crystal // *Physical Review B*. 1992. V. 45, I. 6. P. 2786–2799.
8. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystallographica Section A*. 1976. V. 32, № 5. P. 751–767.
9. Burns G., O’kane D. F., Title R. S. Optical and electron-spin-resonance spectra of Yb^{3+} , Nd^{3+} , and Cr^{3+} in $LiNbO_3$ and $LiTaO_3$ // *Phys. Rev.* 1968. V. 167. P. 314.
10. Fischer C., Wöhlecke M., Volk T., Rubinina N. Influence of the damage resistant impurities Zn and Mg on the UV-excited luminescence in $LiNbO_3$ // *Physica Status Solidi (a)*. 1993. V. 137, I. 1. P. 247–255.
11. Ding S., Zhang H., Zhang Q., Chen Y., Dou R., Peng F., Liu W., Sun D. Experimental and first principle study of the structure, electronic, optical and luminescence properties of M-type $GdNbO_4$ phosphor // *Journal of Solid State Chemistry*. 2018. V. 262. P. 87–93.
12. Krol D. M., Blasse G., Powell R. C. The influence of the Li/Nb ratio on the luminescence properties of $LiNbO_3$ // *Journal of Chemical Physics*. 1980. V. 73, I. 1. P. 163–166.
13. Palatnikov M. N., Sidorov N. V., Pyatyshev A. Yu., Sverbil P. P., Teplyakova N. A., Makarova O. V. Growth, microstructure and optical characteristics of doped $LiNbO_3:Gd$ and $LiNbO_3:Cu:Gd$ lithium niobate crystals // *Optical Materials*. 2023. V. 136. P. 113241.

References

1. Jia Y., Wu J., Sun X., Yan X., Xie R., Wang L., Chen Y., Chen F. Integrated photonics based on rare-earth ion-doped thin-film lithium niobate. *Laser & Photonics Reviews*, 2022, vol. 16, no 9, p. 2200059.
2. Sun Y., Zeng Q., Cheng Y., Li Z. Luminescence and energy transfer of color-tunable $LiNbO_3:Tm^{3+}/Dy^{3+}/Eu^{3+}$ phosphor with high thermostability for WLED. *Materials Today Communications*, 2025, vol. 45, p. 112433.
3. Cabrera J.M., Olivares J., Carrascosa M., Rams J., Müller R., Diéguez E. Hydrogen in lithium niobate. *Advances in Physics*, 1996, vol. 45, no 5, pp. 349–392.
4. Palatnikov M. N., Biryukova I. V., Sidorov N. V., Denisov A. V., Kalinnikov V. T., Smith P. G. R., Shur V. Ya. Growth and concentration dependence of rare-earth doped lithium niobate single crystals. *Journal of Crystal Growth*, 2006, vol. 291, pp. 390–397.
5. Iyi 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 Solid State Chemistry*, 1992, vol. 101, pp. 340–352.
6. Lengyel K., Péter Á., Kovács L., Corradi G., Pálfalvi L., Hebling J., Unferdorben M., Dravecz G., Hajdara I., Szaller Zs., Polgár K. Growth, defect structure, and THz application of stoichiometric lithium niobate. *Applied Physics Reviews*, 2015, vol. 2, no 4, p. 040601.

7. Klauer S., Wöhlecke M., Kapphan S. Influence of the HD-isotopic substitution on the protonic conductivity in LiNbO₃ crystal. *Physical Review B*, 1992, vol. 45, no 6, pp. 2786–2799.
8. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, 1976, vol. 32, no 5, pp. 751–767.
9. Burns G., O’kane D. F., Title R. S. Optical and electron-spin-resonance spectra of Yb³⁺, Nd³⁺, and Cr³⁺ in LiNbO₃ and LiTaO₃. *Phys. Rev.*, 1968, vol. 167, p. 314.
10. Fischer C., Wöhlecke M., Volk T., Rubinina N. Influence of the damage resistant impurities Zn and Mg on the UV-excited luminescence in LiNbO₃. *Physica Status Solidi (a)*, 1993, vol. 137, no 1, pp. 247–255.
11. Ding S., Zhang H., Zhang Q., Chen Y., Dou R., Peng F., Liu W., Sun D. Experimental and first principle study of the structure, electronic, optical and luminescence properties of M-type GdNbO₄ phosphor. *Journal of Solid State Chemistry*, 2018, vol. 262, pp. 87–93.
12. Krol D. M., Blasse G., Powell R. C. The influence of the Li/Nb ratio on the luminescence properties of LiNbO₃. *Journal of Chemical Physics*, 1980, vol. 73, no 1, pp. 163–166.
13. Palatnikov M. N., Sidorov N. V., Pyatyshev A. Yu, Sverbil P. P., Teplyakova N. A., Makarova O. V. Growth, microstructure and optical characteristics of doped LiNbO₃:Gd and LiNbO₃:Cu:Gd lithium niobate crystals. *Optical Materials*, 2023, vol. 136, p. 113241.

Информация об авторах

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

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

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

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

Information about the authors

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

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

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

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

Статья поступила в редакцию 12.09.2025; одобрена после рецензирования 26.09.2025; принята к публикации 30.09.2025.

The article was submitted 12.09.2025; approved after reviewing 26.09.2025; accepted for publication 30.09.2025.