

Научная статья
УДК 535:361:456.34:882
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.018

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ КАТИОНОВ БОРА В КРИСТАЛЛАХ НИОБАТА ЛИТИЯ НА ТИП И КОНЦЕНТРАЦИЮ ТОЧЕЧНЫХ СТРУКТУРНЫХ ДЕФЕКТОВ КАТИОННОЙ ПОДРЕШЕТКИ

**Роман Алексеевич Титов¹, Александра Владимировна Кадетова²,
Ольга Владимировна Токко³, Николай Васильевич Сидоров⁴, Михаил Николаевич Палатников⁵**

^{1, 2, 4, 5}*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени
И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия*

³*Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Россия*

¹*r.titov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7907-623X>*

²*ttyc9@mail.ru*

³*solvak@yandex.ru*

⁴*n.sidorov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9016-1358>*

⁵*m.palatnikov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9686-0563>*

Аннотация

Легирование шихты конгруэнтного состава ($R = [\text{Li}]/[\text{Nb}] = 0,946$) борной кислотой приводит к повышению стехиометрии ($R = 0,96$) кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ ($144 \cdot 10^{-5}$ мас. % В в конусе). С применением рентгеноструктурного анализа установлено, что в структуре кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ отсутствуют дефекты Nb_{Li} , но присутствуют дефекты Nb_V . Показано, что локализация катиона бора в структуре кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ вблизи дефекта Nb_V будет наиболее предпочтительна в гранях вакантных тетраэдрических пустот, общих с литиевыми либо с вакантными кислородными октаэдрами O_6 .

Ключевые слова:

ниобат лития, легирование бором, рентгеноструктурный анализ, дефекты

Благодарности:

государственное задание по теме научно-исследовательской работы № FMEZ-2022-0016.

Для цитирования:

Влияние концентрации катионов бора в кристаллах ниобата лития на тип и концентрацию точечных структурных дефектов катионной подрешетки / Р. А. Титов [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 4. С. 106–112. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.018

Original article

THE BORON CATION CONCENTRATION INFLUENCE IN LITHIUM NIOBATE CRYSTALS ON THE TYPE AND CONCENTRATION OF POINT STRUCTURAL DEFECTS IN THE CATIONIC SUBLATTICE

Roman A. Titov¹, Alexandra V. Kadetova², Olga V. Tokko³, Nikolay V. Sidorov⁴, Mikhail N. Palatnikov⁵

^{1, 2, 4, 5}*I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia*

³*Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia*

¹*r.titov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7907-623X>*

²*ttyc9@mail.ru*

³*solvak@yandex.ru*

⁴*n.sidorov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9016-1358>*

⁵*m.palatnikov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9686-0563>*

Abstract

Doping a charge of congruent composition ($R = [\text{Li}]/[\text{Nb}] = 0,946$) by boric acid leads to an increase in stoichiometry ($R = 0,96$) of the $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ ($144 \cdot 10^{-5}$ wt % B in the cone) crystal. The $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ crystal was studied by the X-ray diffraction analysis. It was found that in the $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ crystal there are no Nb_{Li} defects, but there are Nb_V defects. It has been shown that the localization of the boron cation in the structure of the $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ crystal near the Nb_V defect will be most preferable in the faces of vacant tetrahedral voids common with lithium or vacant oxygen octahedra O_6 .

Keywords:

lithium niobate, doping by boron, X-ray diffraction analysis, defects

Acknowledgments:

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

For citation:

The boron cation concentration influence in lithium niobate crystals on the type and concentration of point structural defects in the cationic sublattice / R. A. Titov [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 4. P. 106–112. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.018

Введение

Нелинейно-оптический кристалл ниобат лития (LiNbO_3) обладает уникальным набором свойств, что обеспечивает его широкое практическое применение, в частности, в качестве преобразователей частоты лазерного излучения на периодически поляризованных доменных структурах [1]. Для этой цели в настоящее время используют кристаллы LiNbO_3 ($\approx 5,0$ мол. % MgO) [2, 3], легированные магнием вблизи основного концентрационного порога ($\approx 5,5$ мол. % MgO) [4]. Кристаллы LiNbO_3 ($\approx 5,0$ мол. % MgO) обладают более низким значением коэрцитивного поля ($\sim 4,5$ кВ/мм [5]), по сравнению с кристаллом ниобата лития конгруэнтного состава ($\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$, $R = [\text{Li}]/[\text{Nb}] = 0,946$, $\approx 22,3$ кВ/мм), что является важным критерием для их применения в качестве преобразователей частоты лазерного излучения. К недостатку кристаллов LiNbO_3 ($\approx 5,0$ мол. % MgO) можно отнести то, что такие сильно легированные кристаллы характеризуются низкой композиционной однородностью [6]. Помимо кристаллов LiNbO_3 ($\approx 5,0$ мол. % MgO) столь же низким значением коэрцитивного поля обладают кристаллы ниобата лития стехиометрического состава ($\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$, $R = [\text{Li}]/[\text{Nb}] = 1$, $\approx 3,0$ кВ/мм), выращенные из расплава с 58,6 мол. % Li_2O . Однако ввиду высокой оптической неоднородности и наличия эффекта фоторефракции, применение кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ на практике ограничено. Низким эффектом фоторефракции и высокой композиционной однородностью обладают стехиометрические кристаллы, полученные с использованием флюса K_2O [7]. Однако по такой технологии существенно затруднено получение крупногабаритных кристаллов, а сам процесс выращивания кристаллов даже малого размера очень длительный. Существующие методы и подходы к получению кристаллов ниобата лития стехиометрического состава имеют свои преимущества и недостатки [7]. Основная сложность в получении кристаллов стехиометрического состава заключается в особенности фазовой диаграммы системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ [8, 9] — стехиометрический состав фазы LiNbO_3 находится на краю области гомогенности, а явно выраженный максимум на пересечении линий солидуса и ликвидуса отсутствует, что приводит к частичной диссоциации соединения, повышению эффекта фоторефракции и проводимости [10].

Гетеродесмический кристалл ниобата лития можно считать строго стехиометрическим при выполнении нескольких условий: отношение основных компонентов должно быть равно 1 ($R = [\text{Li}]/[\text{Nb}] = 1$); реализация идеального чередования основных катионов (Li , Nb) и вакансий (V) вдоль полярной оси кристалла (Li , Nb , V , $\text{Li} \dots$). Кроме того, должно быть определенное расположение в структуре дефектов в виде ОН-групп [7]. Безусловно, осуществить выполнение сразу нескольких условий — идеальный случай. Однако к состоянию структуры, близкому к идеальному, можно приблизиться. В частности, использование неметаллических легирующих компонентов (боросодержащих производных — B_2O_3 и H_3BO_3 [7, 11]) позволяет из шихты конгруэнтного состава вырастить близкие по составу к стехиометрическим ($R = [\text{Li}]/[\text{Nb}] \approx 1$) боросодержащие кристаллы ниобата лития ($\text{LiNbO}_3\text{:B}$), обладающие упорядочением структурных единиц катионной подрешётки, промежуточным между соответствующим упорядочением в кристаллах стехиометрического и конгруэнтного составов, высокой оптической и композиционной однородностью, а также низким эффектом фоторефракции [12, 13].

Несмотря на высокое оптическое качество и величину стехиометрии, близкую к 1, в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:B}$, согласно данным рентгеноструктурного анализа, имеются точечные структурные дефекты — катионы ниобия, локализованные в литиевых (Nb_{Li} , “niobium antisite”) и вакантных (Nb_{V}) октаэдрах структуры кристалла [13]. Наличие таких дефектов нарушает правильное чередование основных катионов вдоль полярной оси кристалла, а также становится одной из причин проявления эффекта фоторефракции. Таким образом, целью данной работы является исследование влияния концентрации катионов бора на тип и концентрацию структурных дефектов (Nb_{Li} , Nb_{V}) и выяснение наиболее вероятной локализации катионов бора в гранях вакантных тетраэдрических пустот кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ ($144 \cdot 10^{-5}$ мас. % B в конусе).

Эксперимент

Монокристалл $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ ($144 \cdot 10^{-5}$ мас. % B в конусе) был выращен в направлении (001) методом Чохральского на ростовой установке «Кристалл-2» с индукционным типом нагрева в воздушной атмосфере из платинового тигля. Шихта для выращивания кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ ($144 \cdot 10^{-5}$ мас. % B в конусе) была получена методом прямого твёрдофазного легирования с использованием смеси $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{:Nb}_2\text{O}_5\text{:H}_3\text{BO}_3$

марки Ос. Ч. [11]. Необходимое количество Li_2CO_3 и Nb_2O_5 для синтеза шихты $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ брали в соотношении, соответствующем конгруэнтному составу, а количество H_3BO_3 рассчитывали на номинально чистый Nb_2O_5 . Синтезированная шихта $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ обладала насыпным весом $\approx 2,8 \text{ г/см}^3$ и, согласно данным атомно-абсорбционного анализа, содержала 0,18 мас. % бора [11]. Параметры роста монокристалла $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ были следующие [11]: температурный градиент $< 2 \text{ град/мм}$; скорость вращения 14 об/мин, скорость вытягивания 0,6 мм/ч; скорость роста 0,78 мм/ч. Концентрация бора в конусной и торцевой частях кристалла составила соответственно $14,4 \cdot 10^{-4}$ и $95,4 \cdot 10^{-4}$ мас. % [11]. Выращивание кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ (5,5 мас. % K_2O), выбранного в качестве эталона сравнения и полученного по технологии High Temperature Top Seeded Solution Growth (HTTSSG), описано в [14].

Рентгенограммы порошковых образцов ниобата лития регистрировались на дифрактометре «ДРОН-6». Монохроматор из пиролитического графита располагался в первичных лучах ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, напряжение 45 кВ, ток 25 мА). В областях отражений рентгенограммы снимались более детально, с шагом $0,02^\circ$, а в областях фона — с шагом $0,2^\circ$. Точность определения интенсивности в каждой точке дифракционной линии была не менее 3 %. Рентгеноструктурные данные кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ (5,5 мас. % K_2O), принятые в данном исследовании в качестве эталонных, приведены в работе [15].

Расчёт суммарной энергии кулоновского взаимодействия точечных зарядов (U , эВ) фрагмента кислородно-октаэдрической структуры ниобата лития (Li^+ , Nb^{5+} , O^{2-}) с катионом B^{3+} , рассматриваемым в sp^2 -гибридном состоянии, был выполнен согласно подходу, представленному в [12]. В проводимых расчётах положение катиона бора считается равноудалённым от каждой из вершин рассматриваемой грани вакантной тетраэдрической пустоты. Каркас рассматриваемого кластера формируют 20 анионов кислорода O^{2-} . Количество и локализация основных катионов металлов (Li^+ , Nb^{5+}) и структурных дефектов (Nb_V , V_Li) в рассматриваемом кластере определялось результатами рентгеноструктурного анализа.

Результаты

В работе [15] рентгенографическими методами были исследованы кристаллы $\text{LiNbO}_3\text{:B}$, выращенные из боросодержащей шихты конгруэнтного состава при разных условиях роста [11]. Интересным является тот факт, что концентрация катионов бора в конусной и торцевой частях одного из исследованных в данной работе кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ существенно ($\approx$ в 6,5 раз) различается — $14,4 \cdot 10^{-4}$ и $95,4 \cdot 10^{-4}$ мас. %, соответственно [11]. При этом сохраняется классическое увеличение концентрации легирующего компонента от конуса к торцу кристалла. Согласно данным масс-спектрометрии [12], концентрация катионов бора в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ находится на уровне $\approx 10^{-4}$ мас. %. Для кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ ($144 \cdot 10^{-5}$ мас. % B в конусе), согласно [11], характерна потеря прозрачности, а также увеличение, по сравнению с кристаллами $\text{LiNbO}_3\text{:B}$, выращенными в одной серии, но при иных параметрах роста, плотности и диаметра дефектов. Это свидетельствует о том, что при переходе в кристалл ниобата лития более $\approx 10^{-4}$ мас. % бора будет наблюдаться снижение оптического качества такого кристалла.

Представляло интерес исследовать особенности дефектной структуры кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ ($144 \cdot 10^{-5}$ мас. % B в конусе), содержащего столь высокую концентрацию бора, методом рентгеноструктурного анализа. В таблице приведены уточнённые значения периодов элементарной ячейки (a и c , Å), а также структурные параметры, характеризующие распределение катионов металлов (Li, Nb) по кислородным октаэдрам O_6 , близких по составу к стехиометрическим боросодержащего кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ ($144 \cdot 10^{-5}$ мас. % B в конусе) и кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ (5,5 мас. % K_2O), полученного по технологии HTTSSG [15].

Из таблицы видно, что периоды элементарной ячейки (a и c , Å) боросодержащего кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ ($144 \cdot 10^{-5}$ мас. % B в конусе) больше соответствующих периодов элементарной ячейки кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ (5,5 мас. % K_2O) на 0,0114 и 0,0307 Å соответственно. Столь существенное увеличение периодов элементарной ячейки может быть связано с высокой концентрацией катионов бора, перешедших в структуру кристалла. Вероятно, выбранные параметры роста (см. раздел «Эксперимент») кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ ($144 \cdot 10^{-5}$ мас. % B в конусе) из боросодержащего расплава конгруэнтного состава были благоприятны для перехода в структуру кристалла большей концентрации катионов бора по сравнению с другими выращенными кристаллами из серии [11].

Периоды a и c элементарной ячейки, значения координат атомов (x/a , y/b , z/c) и коэффициентов заполнения позиций (G) в кристаллах LiNbO_3 стех (5,5 мас. % K_2O) и $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ ($144 \cdot 10^{-5}$ мас. % В в конусе) [15]

	G	x/a	y/b	z/c		G	x/a	y/b	z/c
LiNbO_3 стех (5,5 мас. % K_2O), ($R_{\text{wp}}(\%) = 9,55$, $R_p(\%) = 7,96$), $a = 5,1429 \text{ \AA}$, $c = 13,8447 \text{ \AA}$					$\text{LiNbO}_3\text{:B}$ ($144 \cdot 10^{-5}$ мас. % В в конусе), ($R_{\text{wp}}(\%) = 5,24$, $R_p(\%) = 11,49$), $a = 5,1543 \text{ \AA}$, $c = 13,8754 \text{ \AA}$				
Nb	0,986	0	0	0	Nb	0,96	0	0	0
O	1,00	0,0640	0,3390	0,0650	O	1,00	0,069	0,3682	0,0652
Li	0,989	0	0	0,2816	Li	0,95	0	0	0,2798
Nb_{Li}^*	0,004	0	0	0,2790	Nb_{Li}^*	—	—	—	—
Nb_v^{**}	—	—	—	—	Nb_v^{**}	0,028	0	0	0,111

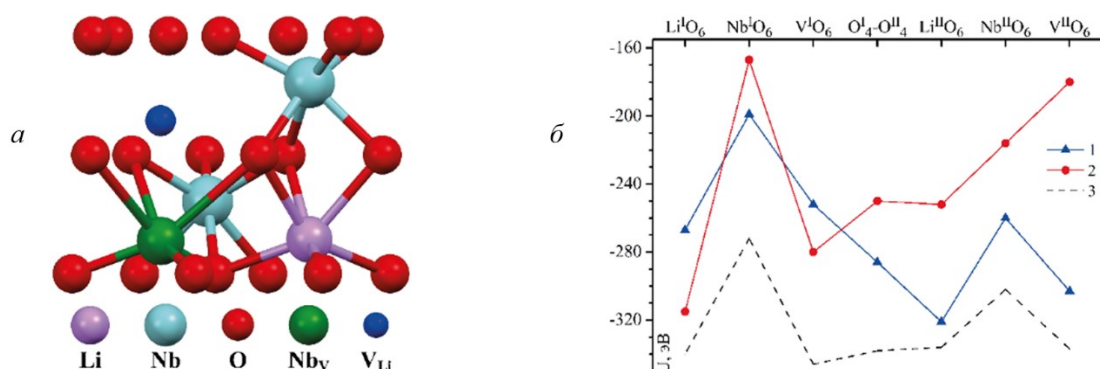
* Катион ниобия в положении катиона лития.

** Катион ниобия в вакантном кислородном октаэдре.

Коэффициенты заполнения позиций лития ($G(\text{Li})$) и ниобия ($G(\text{Nb})$) для кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ ($144 \cdot 10^{-5}$ мас. % В в конусе) близки и составляют 0,95 и 0,96 соответственно (см. таблицу). Величина стехиометрии кристаллов LiNbO_3 стех (5,5 мас. % K_2O) и $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ ($144 \cdot 10^{-5}$ мас. % В в конусе), рассчитанная с учётом коэффициентов заполнения позиций ($G(\text{Li})$, $G(\text{Nb})$, $G(\text{Nb}_{\text{Li}})$, $G(\text{Nb}_v)$), равна $\approx 0,99$ и $\approx 0,96$ соответственно [15]. Таким образом, кристалл $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ ($144 \cdot 10^{-5}$ мас. % В в конусе) по величине стехиометрии занимает промежуточное положение между конгруэнтным ($R = 0,946$) и стехиометрическим ($R = 1$) составами.

Из таблицы видно, что в структуре кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ ($144 \cdot 10^{-5}$ мас. % В в конусе) наблюдаются полное отсутствие структурного дефекта Nb_{Li} , являющегося глубокой ловушкой электронов и ответственного за проявление эффекта фоторефракции [4], и наличие лишь дефектов в виде катионов ниобия, локализованных в вакантных октаэдрах структуры кристалла (Nb_v). Полное отсутствие дефектов Nb_{Li} в структуре кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ ($144 \cdot 10^{-5}$ мас. % В в конусе) при столь малой концентрации катионов бора ($144 \cdot 10^{-5}$ мас. % В) является практически важным фактом, поскольку при классическом легировании кристалла ниобата лития добиться полного исчезновения дефектов Nb_{Li} из структуры можно лишь при высоких концентрациях нефоторефрактивных катионов металлов (3–5 мол. % MeO , где Me — Mg , Zn) [4]. Для боросодержащих кристаллов ниобата лития с меньшей концентрацией катионов бора ($\approx 10^{-5}$ – 10^{-4}) наблюдается высокая степень оптической и композиционной однородности [13]. Стоит отметить, что в структуре таких кристаллов присутствуют дефекты Nb_{Li} и Nb_v в незначительном количестве [13]. Таким образом, можно заключить, что с ростом концентрации катионов бора в структуре кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ выше $\approx 10^{-5}$ – 10^{-4} происходит снижение оптического качества и композиционной однородности такого кристалла, а также полное исчезновение структурного дефекта, ответственного за проявление эффекта фоторефракции — Nb_{Li} (см. таблицу).

Несмотря на отсутствие в структуре кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ ($144 \cdot 10^{-5}$ мас. % В в конусе) дефектов Nb_{Li} , наличие дефектов Nb_v нарушает правильное чередование основных катионов (Li , Nb) и вакансий (V) вдоль полярной оси кристалла, а также вносит избыточный положительный заряд (+5) в кислородно-октаэдрическую структуру кристалла. Представляет интерес исследовать особенности локализации катионов бора в гранях вакантных тетраэдрических пустот структуры кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ ($144 \cdot 10^{-5}$ мас. % В в конусе), обусловленные наличием дефекта Nb_v . Нами был рассмотрен кластер, состоящий из шести кислородных октаэдров ($\text{Li}^{\text{I}}\text{O}_6$, $\text{Nb}^{\text{I}}\text{O}_6$, $V^{\text{I}}\text{O}_6$, $\text{Li}^{\text{II}}\text{O}_6$, $\text{Nb}^{\text{II}}\text{O}_6$, $V^{\text{II}}\text{O}_6$ — литиевый, ниобиевый и вакантный октаэдры из первого (I) и второго (II) слоев кластера соответственно) и формируемых ими двух тетраэдрических пустот (O^{I}_4 и O^{II}_4). Наличие в кристалле $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ ($144 \cdot 10^{-5}$ мас. % В в конусе) структурного дефекта Nb_v (см. таблицу) определило выбор модели для описания особенностей локализации точечных собственных дефектов в исследуемом боросодержащем кристалле ниобата лития — сплит-модели (M5 [16, 17]), совмещающей модель литиевых вакансий (M1 [17, 18]) и модель заполнения пустых октаэдров (M3 [16, 17]). Нами были рассмотрены два возможных варианта модельных кластеров: кластер № 1 (рисунок, а), в котором дефект Nb_v локализован в нижней кислородной плоскости, а дефект V_{Li} — в верхней, а также кластер № 2, в котором дефект V_{Li} локализован в нижней кислородной плоскости, а дефект Nb_v — в верхней. В качестве сравнения был рассмотрен кластер № 3 [12], построенный на основе периодов элементарной ячейки кристалла конгруэнтного состава [16].



Структура кластера № 1 (а) и суммарная энергия кулоновского взаимодействия катиона B³⁺ в кластерах № 1 и 2, построенных на основе рентгеноструктурных данных кристалла LiNbO₃:B (144·10⁻⁵ мас. % B в конусе) [15], а также в кластере сравнения № 3 [12] (б)

На рисунке, б приведены результаты расчёта энергии кулоновского взаимодействия катиона бора, локализованного в семи различных гранях вакантных тетраэдрических пустот, с модельными кластерами кристалла LiNbO₃:B (144·10⁻⁵ мас. % B в конусе), включающими дефекты Nb_v и V_{Li}. Минимальной энергией кулоновского взаимодействия катиона B³⁺ с кластером № 1 обладают два положения: катион B³⁺ локализован в грани вакантной тетраэдрической пустоты, общей с литиевым (V_{Li}^{II}O₆) либо с вакантным (V^{II}O₆) кислородными октаэдрами из второго слоя (см. рисунок, б). Анализ зависимости энергии кулоновского взаимодействия катиона B³⁺ в кластере № 2 позволил заключить, что минимум энергии, как и в случае с кластером № 1, соответствует локализации катиона B³⁺ в гранях вакантных тетраэдрических пустот, общих с литиевым (V_{Li}^IO₆) и вакантным (V^IO₆) кислородными октаэдрами, но уже первого слоя (рисунок, б).

Важно отметить, что энергия кулоновского взаимодействия катиона бора с кластерами № 1 и 2 больше энергии кулоновского взаимодействия в кластере № 3 (см. рисунок, б). Подобное увеличение энергии для кластеров № 1 и 2 ожидаемо, поскольку в достаточно малом объёме структуры кристалла LiNbO₃:B (144·10⁻⁵ мас. % B в конусе) (см. рисунок, а) присутствие близрасположенных катионов ниобия, лития, дефекта Nb_v и катиона бора, локализованного в одной из граней формируемых рассматриваемым кластером вакантных тетраэдрических пустот, в целом привносит избыточный положительный заряд в рассматриваемую систему, что приводит к повышению её напряжённости и неустойчивости. Комплексное рассмотрение энергии кулоновского взаимодействия катиона бора с кластерами № 1, 2 и 3 свидетельствует о том, что при формировании структурного дефекта Nb_v в первом слое (кластер № 1) с большей вероятностью катион B³⁺ будет локализован в гранях вакантных тетраэдрических пустот, общих с V_{Li}^{II}O₆ или V^{II}O₆, а при образовании дефекта Nb_v уже во втором слое (кластер № 2) локализация катиона B³⁺ будет в большей степени предпочтительна вблизи V_{Li}^IO₆, в меньшей — рядом с вакантным кислородным октаэдром (V^IO₆) (см. рисунок, б).

Выводы

Показано, что применение технологии прямого твёрдофазного легирования шихты конгруэнтного состава ($R = 0,946$) борной кислотой приводит к повышению стехиометрии ($R = 0,96$) кристалла LiNbO₃:B (144·10⁻⁵ мас. % B в конусе). При этом в структуре кристалла LiNbO₃:B (144·10⁻⁵ мас. % B в конусе), согласно результатам рентгеноструктурного анализа [15], отсутствуют дефекты Nb_{Li} (ответственные за эффект фоторефракции). Этот факт является практически важным для понимания влияния неметаллического элемента бора, как и его концентрации, на состояние дефектности (вторичную структуру) и композиционную однородность гетеродисмического кристалла ниобата лития. Расчёт суммарной энергии кулоновского взаимодействия катиона бора с фрагментом кислородно-октаэдрической структуры кристалла LiNbO₃:B (144·10⁻⁵ мас. % B в конусе), содержащего структурный дефект Nb_v, показал, что есть три наиболее вероятных локализации катиона бора вблизи дефекта Nb_v: при формировании дефекта Nb_v в первом слое моделируемого кластера — в гранях вакантных тетраэдрических пустот, общих с V_{Li}^{II}O₆ или V^{II}O₆; при формировании дефекта Nb_v во втором слое — в грани вакантной тетраэдрической пустоты, общей с V_{Li}^IO₆.

Список источников

- Shur V. Ya., Akhmatkhanov A. R., Baturin I. S. Micro- and nano-domain engineering in lithium niobate // *Appl. Phys. Rev.* 2015. V. 2, I. 4. P. 040604 (1–22).
- Kemlin V., Jegouso D., Debray J., Boursier E., Segonds P., Boulanger B., Ishizuki H., Taira T., Mennerat G., Melkonian J.-M., Godard A. Dual-wavelength source from 5 % MgO:PPLN cylinders for the characterization of nonlinear infrared crystals // *Opt. Express*. 2013. V. 21, No. 23. P. 28886–28891.
- Murray R. T., Runcorn T. H., Guha S., Taylor J. R. High average power parametric wavelength conversion at 3.31–3.48 μm in MgO:PPLN // *Opt. Express*. 2017. V. 25, No. 6. P. 6421–6430.
- Сидоров Н. В., Волк Т. Р., Маврин Б. Н., Калинин В. Т. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны. М.: Наука, 2003. С. 255.
- Fulei W., Dehui S., Qilu L., Yukun S., Feng Z., Weijia Z., Yuanhua S., Dongzhou W., Hong L. Growth of large size near-stoichiometric lithium niobate single crystals with low coercive field for manufacturing high quality periodically poled lithium niobate // *Opt. Mater.* 2022. V. 125. P. 112058 (1–7).
- Сидоров Н. В., Теплякова Н. А., Палатников М. Н. Влияние способа легирования на однородность и оптические свойства кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. 2021. № 13. С. 383–391.
- Сидоров Н. В., Палатников М. Н., Теплякова Н. А., Бирюкова И. В., Титов Р. А., Макарова О. В., Маслобоева С. М. Монокристаллы ниобата и танталата лития разного состава и генезиса. М.: РАН, 2022. С. 288.
- Svaasand L. O., Eriksrud M., Nakken G., Grande A. P. Solid-solution range of LiNbO_3 // *J. Cryst. Growth*. 1974. V. 22, No. 3. P. 230–232.
- Azuma Y., Uda S. Electric current induced compositional variation in LiNbO_3 fiber crystal grown by a micro-pulling down method // *J. Cryst. Growth*. 2007. V. 306, I. 1. P. 217–224.
- Палатников М. Н., Сидоров Н. В., Стефанович С. Ю., Калинин В. Т. Совершенство кристаллической структуры и особенности характера образования ниобата лития // *Неорганические материалы*. 1998. Т. 34, № 8. С. 903–910.
- Палатников М. Н., Бирюкова И. В., Макарова О. В., Ефремов В. В., Кравченко О. Э., Калинин В. Т. Получение и свойства кристаллов ниобата лития, выращенных из расплавов конгруэнтного состава, легированных бором // *Труды КНИЦ РАН. Химия и материаловедение*. 2015. Т. 5, № 31. С. 434–438.
- Sidorov N. V., Teplyakova N. A., Makarova O. V., Palatnikov M. N., Titov R. A., Manukovskaya D. V., Birukova I. V. Boron influence on defect structure and properties of lithium niobate crystals // *Crystals*. 2021. V. 11, I. 5. P. 458 (1–37).
- Palatnikov M. N., Sidorov N. V., Kadetova A. V., Titov R. A., Biryukova I. V., Makarova O. V., Manukovskaya D. V., Teplyakova N. A., Efremov I. N. Growing, structure and optical properties of $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ crystals, a material for laser radiation transformation // *Materials*. 2023. V. 16, I. 2. P. 732 (1–17).
- Яценко А. В., Евдокимов С. В., Палатников М. Н., Сидоров Н. В. Особенности электрических свойств кристаллов ниобата лития, выращенных из расплава с флюсом K_2O // *Физика твердого тела*. 2019. Т. 61, В. 7. С. 1270–1276.
- Сидоров Н. В., Кадетова А. В., Титов Р. А., Теплякова Н. А., Палатников М. Н. Особенности дефектной структуры кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. 2022. № 14. С. 235–242.
- Кузьминов Ю. С. Электрооптический и нелинейнооптический кристалл ниобата лития. М.: Наука, 1987. 262 с.
- 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 // *J. Phys. Chem. Solids*. 1994. V. 55, I. 2. P. 145–152.
- Lerner P., Legras G., Dumas J. P. Stoechiométrie des monocristaux de métaniobate de lithium // *J. Cryst. Growth*. 1968. V. 3–4. P. 231–235.

References

- Shur V. Ya., Akhmatkhanov A. R., Baturin I. S. Micro- and nano-domain engineering in lithium niobate. *Appl. Phys. Rev.*, 2015, vol. 2, issue 4, pp. 040604 (1–22).
- Kemlin V., Jegouso D., Debray J., Boursier E., Segonds P., Boulanger B., Ishizuki H., Taira T., Mennerat G., Melkonian J.-M., Godard A. Dual-wavelength source from 5 % MgO:PPLN cylinders for the characterization of nonlinear infrared crystals. *Opt. Express.*, 2013, vol. 21, no. 23, pp. 28886–28891.
- Murray R. T., Runcorn T. H., Guha S., Taylor J. R. High average power parametric wavelength conversion at 3.31–3.48 μm in MgO:PPLN. *Opt. Express.*, 2017, vol. 25, no. 6, pp. 6421–6430.
- Sidorov N. V., Volk T. R., Mavrin B. N., Kalinnikov V. T. *Niobat litiya: defekty, fotorefrakciya, kolebatel'nyj spektr, polyaritony* [Lithium niobate: defects, photorefractive properties, vibrational spectrum, polaritons]. Moscow, Nauka, 2003, p. 255. (In Russ.).
- Fulei W., Dehui S., Qilu L., Yukun S., Feng Z., Weijia Z., Yuanhua S., Dongzhou W., Hong L. Growth of large size near-stoichiometric lithium niobate single crystals with low coercive field for manufacturing high quality periodically poled lithium niobate. *Opt. Mater.*, 2022, vol. 125, pp. 112058 (1–7).

6. Sidorov N. V., Teplyakova N. A., Palatnikov M. N. Vliyanie sposobov legirovaniya na odnorodnost' i opticheskie svoystva kristallov $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ [Influence of the method of doping on uniformity and optical properties of $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ crystals]. *Fiziko-himicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials], 2021, no. 13, pp. 383–391. (In Russ.).
7. Sidorov N. V., Palatnikov M. N., Teplyakova N. A., Biryukova I. V., Titov R. A., Makarova O. V., Masloboeva S. M. *Monokristally niobata i tantalata litiya raznogo sostava i genezisa* [Lithium niobate and tantalate single crystals of different composition and genesis]. Moscow, RAN, 2022, p. 288. (In Russ.).
8. Svaasand L. O., Eriksrud M., Nakken G., Grande A. P. Solid-solution range of LiNbO_3 . *J. Cryst. Growth.*, 1974, vol. 22, no. 3, pp. 230–232.
9. Azuma Y., Uda S. Electric current induced compositional variation in LiNbO_3 fiber crystal grown by a micro-pulling down method. *J. Cryst. Growth.*, 2007, vol. 306, issue 1, pp. 217–224.
10. Palatnikov M. N., Sidorov N. V., Stefanovich S. Yu., Kalinnikov V. T. Sovershenstvo kristallicheskoj struktury i osobennosti haraktera obrazovaniya niobata litiya [Perfection of the crystal structure and features of the nature of the formation of lithium niobate]. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic materials], 1998, vol. 34, no. 8, pp. 903–910. (In Russ.).
11. Palatnikov M. N., Biryukova I. V., Makarova O. V., Efremov V. V., Kravchenko O. E., Kalinnikov V. T. Poluchenie i svoystva kristallov niobata litiya, vyrashchennykh iz rasplavov kongruentnogo sostava, legirovannykh borom [Preparation and properties of lithium niobate crystals grown from melts of congruent composition doped with boron]. *Trudy KNC RAN. Himiya i materialovedenie* [Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Chemistry and materials science], 2015, vol. 5, no. 31, pp. 434–438. (In Russ.).
12. Sidorov N. V., Teplyakova N. A., Makarova O. V., Palatnikov M. N., Titov R. A., Manukovskaya D. V., Birukova I. V. Boron influence on defect structure and properties of lithium niobate crystals. *Crystals*, 2021, vol. 11, issue 5, pp. 458 (1–37).
13. Palatnikov M. N., Sidorov N. V., Kadetova A. V., Titov R. A., Biryukova I. V., Makarova O. V., Manukovskaya D. V., Teplyakova N. A., Efremov I. N. Growing, structure and optical properties of $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ crystals, a material for laser radiation transformation. *Materials*, 2023, vol. 16, issue 2, pp. 732 (1–17).
14. Yacenko A. V., Evdokimov S. V., Palatnikov M. N., Sidorov N. V. Osobennosti elektricheskikh svoystv kristallov niobata litiya, vyrashchennykh iz rasplava s flyusom K_2O [Features of the electrical properties of lithium niobate crystals grown from a melt with K_2O flux]. *Fizika tvordogo tela* [Solid state physics], 2019, vol. 61, no. 7, pp. 1270–1276. (In Russ.).
15. Sidorov N. V., Kadetova A. V., Titov R. A., Teplyakova N. A., Palatnikov M. N. Osobennosti defektnoj struktury kristallov $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ [Specific features of the defect structure of $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ crystals]. *Fiziko-himicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials], 2022, no. 14, pp. 235–242. (In Russ.).
16. Kuz'minov Yu. S. *Elektroopticheskij i nelinejnoopticheskij kristall niobata litiya* [Electro-optical and nonlinear optical lithium niobate crystal]. Moscow, Nauka, 1987, 262 p. (In Russ.).
17. 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. *J. Phys. Chem. Solids.*, 1994, vol. 55, issue 2, pp. 145–152.
18. Lerner P., Legras G., Dumas J. P. Stoechiométrie des monocristaux de métaniobate de lithium. *J. Cryst. Growth.*, 1968, vol. 3–4, pp. 231–235.

Информация об авторах

Р. А. Титов — младший научный сотрудник;

А. В. Кадетова — технолог;

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

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

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

Information about the authors

R. A. Titov — Junior Researcher;

A. V. Kadetova — technologist;

O. V. Tokko — PhD (Physical and mathematical), assistant professor;

N. V. Sidorov — Dr. Sc. (Physical and mathematical), Chief Researcher;

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

Статья поступила в редакцию 06.02.2023; одобрена после рецензирования 13.02.2023; принята к публикации 14.02.2023.

The article was submitted 06.02.2023; approved after reviewing 13.02.2023; accepted for publication 14.02.2023.