

Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS
OF THE STUDY OF CLUSTERS,
NANOSTRUCTURES AND
NANOMATERIALS**

**FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY
IZUČENIÂ KLASTEROV,
NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 11

ТВЕРЬ 2019

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

<https://www.physchemaspects.ru>

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2019. – Вып. 11. – 680 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011.

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials

Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2019

© Тверской государственной
университет, 2019

**ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРУЮЩИХ ПРИМЕСЕЙ Mg И Fe
НА КОНЦЕНТРАЦИЮ В КРИСТАЛЛЕ НИОБАТА ЛИТИЯ
КОМПЛЕКСНЫХ ДЕФЕКТОВ, СВЯЗАННЫХ С OH – ГРУППАМИ**

Л.А. Бобрева, С.М. Маслобоева, Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФГБУН Федерального
исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук»
184209, Россия, Мурманская область, Апатиты, Академгородок, 26а
bobreva@chemy.kolasc.net.ru*

DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.097

Аннотация: По спектрам ИК-поглощения в области валентных колебаний OH^- – групп исследовано влияние легирующих примесей $Mg, Mg + Fe$ на концентрацию комплексных дефектов $Mg_{Nb} - OH - Mg_{Li}$, $Fe_{Nb} - OH - Mg_{Li}$ в кристаллах ниобата лития, выращенных из шихты, синтезированной с использованием гомогенно легированного прекурсора Nb_2O_5 .

Ключевые слова: гомогенное легирование, шихта, монокристалл, ниобат лития, валентные колебания OH^- – групп, комплексные дефекты.

1. Введение

Интенсивное развитие современной электронной техники требует постоянного совершенствования технологий монокристаллов ниобата лития ($LiNbO_3$), являющегося важным функциональным нелинейно-оптическим материалом. Тонкие особенности структуры кристалла $LiNbO_3 : Mg$, а следовательно и его физические характеристики, могут быть сформированы при создании конкретного материала путем легирования кристалла или варьирования свойств расплава. При этом двойное легирование кристаллов «нефоторефрактивными»¹ катионами Mg^{2+} и «фоторефрактивными» катионами Fe дает возможность получить оптические материалы с повышенной скоростью фоторефрактивного отклика и высоким сопротивлением оптическому повреждению [1]. Монокристаллы $LiNbO_3$ любого состава, выращенные в воздушной атмосфере, всегда имеют в своей структуре ионы водорода, связанные с атомами кислорода водородной связью. При этом ионы водорода локализуются в структуре в разных позициях в кислородных октаэдрах O_6 , образуя сложные комплексные дефекты с кислородом, основными (Li^+, Nb^{5+}) и примесными катионами, влияющими на особенности

¹ «Нефоторефрактивные» легирующие катионы (Zn, Mg и др) в отличие от многозарядных «фоторефрактивных» катионов (Fe, Rh и др) не являются донорами электронов, поскольку они не изменяют свое зарядовое состояние в кристалле под действием оптического излучения.

физических характеристик кристалла [2-4]. Кристаллы $LiNbO_3$, выращенные в разных условиях воздушной атмосферы, содержат различные концентрации OH^- – групп.

Данная работа посвящена анализу влияния легирующих примесей Mg и Fe на концентрацию OH^- – групп и характер комплексных дефектов, связанных с OH^- – группами в кристаллах $LiNbO_3:Mg(5,38)$ мол.% и $LiNbO_3:Mg(5,05):Fe(0,009)$ мол.%, выращенных из шихты, синтезированной с использованием гомогенно легированных прекурсоров $Nb_2O_5:Mg$ и $Nb_2O_5:Mg:Fe$. Для исследования комплексных дефектов в структуре кристалла, обусловленных наличием водородных связей, использовался метод ИК-спектроскопии поглощения.

2. Экспериментальная часть

Для выращивания кристалла $LiNbO_3:Mg(5,05):Fe(0,009)$ мол.% (кристалл I) использовали шихту, синтезированную с использованием прекурсора $Nb_2O_5:Mg:Fe$, выделяемого на стадии экстракционной переработки азотосодержащих фторидно-солянокислых растворов, полученных при переработке монокристаллических отходов ниобата лития, по технологической схеме, представленной в работе [5]. В качестве экстрагента использовали смесь состава: 35% диметиламидов карбоновых кислот фракции $C_{10}-C_{13}$ (ДМАКК), 30% октанола-1 и 35% разбавителя Эскайд. На экстракционном каскаде типа смеситель-отстойник получен высокочистый реэкстракт, в котором растворяли MgO в заданной концентрации. Затем 25%-ным раствором NH_4OH при $pH > 11,5$ из раствора осаждали гидроксид ниобия. Осадок промывали деионизированной водой репульпацией 3 раза при соотношении массы твердой фазы (T) к объему жидкой фазы ($V_{ж}$) равной $T:V_{ж} = 1:3$, сушили и прокаливали при температуре $1000^\circ C$. В этом случае потери магния с фильтратом не превышают 0,3 мас.%, а его содержание в фильтратах и промывных водах составляет $< 0,5$ мг/л. В указанных условиях магний практически полностью переходит в гидроксид ниобия и далее, после сушки и прокалки в Nb_2O_5 . Содержание Mg в Nb_2O_5 , определенное методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на приборе ELAN 9000 DRC-е, составляло 0,912 мас.%. Концентрация катионных микропримесей в прекурсор Nb_2O_5 , анализируемых с помощью атомно-эмиссионного спектрографического анализа на приборе ДФС-13, составляла в мас. %: $Mo, Zr, Al, Ti, Co < 5 \cdot 10^{-4}$; $Mn, Ni, Cu, V < 1 \cdot 10^{-4}$; $Cr, Pb, Sn < 3 \cdot 10^{-4}$; $Fe < 5 \cdot 10^{-3}$; $Ca < 1 \cdot 10^{-3}$; $Si < 1 \cdot 10^{-3}$. В прекурсор Nb_2O_5 , как

следует из описания, примесь *Fe* специально не вводили, т.к. реэктракт содержал ее в незначительном количестве. Этот факт обусловлен тем, что *Fe* хорошо экстрагируется ДМАКК из солянокислых растворов [6].

Шихту для выращивания кристалла $LiNbO_3:Mg(5,38)$ мол.% (кристалл II) синтезировали из прекурсора $Nb_2O_5:Mg$, который получали вышеописанным способом, но в экстракционном процессе использовали *Nb*-содержащие фторидно-серноокислые растворы. Концентрация *Mg* в Nb_2O_5 составила 0,98 мас.%, а *Fe* – $\leq 2 \cdot 10^{-4}$ мас.%, содержание других катионных микропримесей оставалось на том же уровне, что и в прекурсор $Nb_2O_5:Mg:Fe$. Перед получением шихты прекурсоры подвергали дополнительному отжигу при $\sim 1250^\circ C$, что позволило получить однофазный продукт, рентгенодифракционный спектр которого подобен спектру соединения состава $Nb_{12}O_{29}$. Далее прекурсоры использовали для синтеза гранулированной шихты ниобата лития по методике, описанной в работе [7].

Кристаллы ниобата лития диаметром 30 мм и длиной цилиндрической части 25 мм выращивали в воздушной атмосфере в направлении (001) методом Чохральского. Их вытягивали со скоростью ~ 2 мм/ч, скорость вращения определялась из условий плоского фронта кристаллизации и составляла 12 об/мин. Кристаллы для снятия термоупругих напряжений подвергали термической обработке (ТО) при $T = 1195^\circ C$. Кристаллы монодоменизировали посредством высокотемпературного электродиффузионного отжига (ВТЭДО) при температуре $1238^\circ C$ с последующим охлаждением под током до $T = 980^\circ C$. После ТО из переходной от конуса к цилиндру и торцевой частей кристаллической були вырезали тонкие кристаллические пластины, в которых концентрацию *Mg* и *Fe* определяли методом атомно-эмиссионного анализа с индуктивно-связанной плазмой в качестве источника возбуждения спектра.

После ВТЭДО для исследований методом ИК-спектроскопии из кристаллической були вырезали ориентированные по основным кристаллофизическим осям параллелепипеды. Грани параллелепипедов тщательно полировали. Регистрация ИК-спектров производилась с помощью спектрометра IFS 66 v/s фирмы Bruker.

Результаты анализов показали, что в кристалле I средняя концентрация *Mg* составляет 5,05 мол.%, *Fe* – 0,0009 мол.%, в кристалле II – $[Mg] = 5,38$ мол.%; разница между концентрациями в конусной и торцевой частях кристаллической були не превышает погрешность определения.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены спектры ИК-поглощения в области валентных колебаний OH^- -групп номинально чистого конгруэнтного кристалла LiNbO_3 конгр и кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5,38)$ мол.% и $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5,05):\text{Fe}(0,009)$ мол.%, выращенных из конгруэнтного расплава. Все наблюдаемые нами полосы поглощения имеют одинаковую поляризацию, перпендикулярную сегнетоэлектрической оси Z . Поскольку колебания являются дипольно активными, то дипольный момент OH^- -групп также перпендикулярен полярной оси кристалла.

Из рис. 1 видно, что в спектре кристалла LiNbO_3 конгр проявляется расщепление полосы поглощения валентных колебаний OH^- -групп на три компонента с частотами 3470, 3483 и 3486 cm^{-1} . Спектры кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5,38)$ мол.% и $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5,05):\text{Fe}(0,009)$ мол.% в области валентных колебаний OH^- -групп существенно (на порядка 50 cm^{-1}) сдвинуты в высокочастотную область и в них проявляется расщепление полосы поглощения на компоненты с частотами 3526, 3535 cm^{-1} (см. рис. 1 кривые 2 и 3), а также 3506 cm^{-1} (см. рис. 1 кривая 3).

Наличие расщепления полосы поглощения на несколько компонентов свидетельствует о разных позициях OH^- -групп в кристаллах и о разных значениях квазиупругих постоянных связей $\text{O}-\text{H}$ в вакантных октаэдрах и в октаэдрах, занятых основными ($\text{Li}^+, \text{Nb}^{5+}$) и легирующими катионами $\text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$. При этом число позиций протонов в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5,38)$ мол.% и $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5,05):\text{Fe}(0,009)$ мол.% такое же, как в кристалле LiNbO_3 конгр.

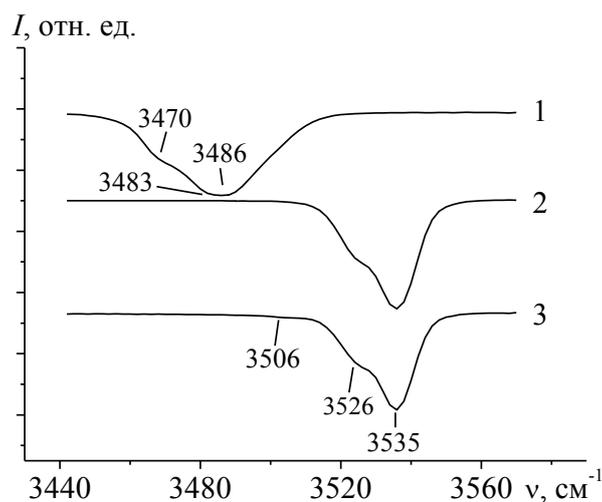


Рис. 1. Спектры ИК-поглощения кристаллов LiNbO_3 в области валентных колебаний OH^- -групп: 1 – LiNbO_3 конгр, 2 – $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5,38)$ мол.%, 3 – $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5,05):\text{Fe}(0,009)$ мол.%.

Кристалл $LiNbO_3$ любого состава отличается широко развитой вторичной структурой, наличием точечных дефектов катионной подрешетки, дефектных комплексов и кластеров. Дефектную структуру кристалла и образование $O-H$ связей, возможно, описать, с помощью вакансионных сплит-моделей [8-12].

Согласно модели компенсации L -вакансий, в кристаллической решетке конгруэнтного кристалла $LiNbO_3$ существует ~ 1 мол.% точечных дефектов в виде катионов ниобия, занимающих позиции лития (Nb_{Li}^{5+}) и ~ 4 мол.% точечных дефектов в виде вакансий в литиевых позициях (V_{Li}^-) [8, 9]. Отрицательно заряженные дефекты V_{Li}^- притягивают протоны H^+ , которые располагаются на длинных $O-O$ связях (336 пм) и образуют водородные связи с кислородом. Таким образом, формируются комплексные дефекты $V_{Li}^- - OH^-$ [13], которым соответствуют полосы поглощения с частотами 3483 и 3486 cm^{-1} (см. рис. 1 кривая 1). В кристалле $LiNbO_3$ протоны накапливаются вблизи отрицательно заряженных центров вследствие малого размера и достаточно большой скорости диффузии. В кристаллах $LiNbO_3 : Mg(5,38)$ мол.% и $LiNbO_3 : Mg(5,05) : Fe(0,009)$ мол.% при концентрации Mg около второй пороговой концентрации (5,05 мол.% MgO) дефект Mg_{Nb} является существенно преобладающим, практически единственным, электроотрицательным центром. В результате образуется дефектный комплекс $Mg_{Nb} - OH - Mg_{Li}$, которому соответствуют полосы поглощения с частотами ~ 3526 и 3535 cm^{-1} (см. рис. 1 кривые 2 и 3). В то же время, в кристалле двойного легирования дефектные центры (Fe_{Nb}^{3+})²⁻, образованные на месте позиций ниобия Nb_{Nb} идеальной стехиометрической структуры, притягивают к себе протоны и формируют дефектный комплекс $Fe_{Nb} - OH - Mg_{Li}$, которому соответствует полоса поглощения с частотой 3506 cm^{-1} (см. рис. 1 кривая 3).

Концентрация OH^- – групп в кристаллах определена из спектров ИК-поглощения по методу Клавира [14]. Результаты представлены в Таблице. Из Таблицы видно, что более высокая концентрация OH^- – групп характерна для кристалла II. Доказано [15], что кристаллы I и II содержат в небольшом количестве органические включения. Возможно, их наличие влияет на концентрацию OH^- – групп. Присутствие в прекурсор $Nb_2O_5 : Mg : Fe$ органических комплексов железа, которые образуются в процессе экстракции ниобия диметиламидами карбоновых кислот фракции $C_{10} - C_{13}$ во фторидно-солянокислой среде, по всей вероятности, оказывает влияние на выбор структурных позиций ионов при росте кристалла $LiNbO_3 : Mg(5,05) : Fe(0,009)$ мол.%. При этом происходит уменьшение

концентрации OH^- – групп в кристалле I по сравнению с кристаллом II.

Таблица. Концентрация OH^- – дефектов в исследуемых образцах

Обозначение образца	Концентрация дефектов C_{OH^-} , см ⁻³
Кристалл I – $LiNbO_3 : Mg(5,05) : Fe(0,009)$ мол.%	$2,12 \cdot 10^{17}$
Кристалл II – $LiNbO_3 : Mg(5,38)$ мол.%	$2,96 \cdot 10^{17}$

Данные изменения наблюдаются вследствие присутствия в кристалле $LiNbO_3 : Mg(5,05) : Fe(0,009)$ мол.% катионов железа, которые приводят к уменьшению концентрации OH^- – групп, согласно уравнению реакции, представленному в работе [16]:



Катионы Fe в выращенном кристалле существуют в комплексе с OH^- – группами. При увеличении концентрации катионов Fe в расплаве все больше OH^- ионов будет расходоваться на образование этих комплексных дефектов. То есть, чем больше концентрация железа в кристалле $Nb_2O_5 : Mg : Fe$, тем меньше концентрация других дефектных комплексов с OH^- – группами в этом кристалле.

Существенно отметить то, что наличие органических включений даже в небольших количествах может заметно влиять на состав и строение ионных комплексов в расплаве, определяющих состав, тонкие особенности структуры, некоторые физические характеристики, оптическую и структурную однородность легированного кристалла $LiNbO_3$. Есть основания полагать, что присутствие органических комплексов железа оказывает заметное влияние в процессе роста кристалла на «конкуренцию» основных (Li^+, Nb^{5+}) и легирующих катионов за занятие позиций в кислородных октаэдрах вдоль полярной оси и на формирование точечных и комплексных дефектов в структуре кристалла. Предполагая, что конкуренция за занятие определенных позиций основными (Li^+, Nb^{5+}) и легирующими металлическими катионами в процессе роста кристаллов $LiNbO_3$ может возникать вследствие наличия разных условий вхождения в структуру и разных коэффициентов распределения основных (Li и Nb) и легирующих элементов в структуре кристалла $LiNbO_3$. При этом легирующие катионы могут располагаться в литиевых или в вакантных октаэдрах идеальной структуры стехиометрического состава [9]. Общая формула определения коэффициентов распределения основных и легирующих катионов в Li – позициях k_{Li} имеет вид [17]:

$$k_{Li} = C_{Li} / C_0, \quad (2)$$

где C_{Li} – концентрация катионов в Li – позициях, C_0 – концентрация легирующей примеси в расплаве.

На основе данных работы [17] можно сделать вывод о существовании определенной последовательности попадания каждого катиона в литиевую позицию в процессе роста кристаллов $LiNbO_3:Mg(5,38)$ мол.% и $LiNbO_3:Mg(5,05):Fe(0,009)$ мол.%. В структуре кристалла $LiNbO_3$ катион Li^+ в кислородном октаэдре связан с ионами кислорода только электростатическим взаимодействием. По этой причине замещение позиций ионов лития энергетически более выгодно, чем замещение позиций ионов ниобия, который связан в октаэдре с ионами кислорода четырьмя жесткими ковалентными связями [17]. Это может быть одной из причин, почему многие легирующие металлические добавки в кристаллах $LiNbO_3$ занимают Li –позиции, а не Nb –позиции.

4. Заключение

Изменение состава легированных кристаллов $LiNbO_3$ за счет присутствия в них даже в небольшом количестве ($<10^{-3}$ мас.%) органических включений с жесткими ковалентными связями может влиять на концентрацию OH^- –групп в кристалле. При этом, наличие катионов железа в кристалле $LiNbO_3:Mg(5,05):Fe(0,009)$ мол.% приводит к уменьшению концентрации OH^- –групп. Наличие OH^- –групп приводит к образованию в структуре кристаллов $LiNbO_3:Mg(5,38)$ мол.% и $LiNbO_3:Mg(5,05):Fe(0,009)$ мол.% комплексных дефектов типа: $Mg_{Nb}-OH-Mg_{Li}$, $Fe_{Nb}-OH-Mg_{Li}$, влияющих на оптическую стойкость, фотопроводимость и фоторефрактивные свойства кристаллов ниобата лития [3].

Библиографический список:

1. **Fan, Y.** Growth and spectroscopic characterization of $Zr:Fe:LiNbO_3$ crystals with various Li/Nb ratios / Y. Fan, C. Xu, S. Xia, et al. // Journal of Crystal Growth. – 2010. – V. 312. – I. 11. – P. 1875-1878.
2. **Lengyel, K.** Growth, defect structure, and THz application of stoichiometric lithium niobate / K. Lengyel, Á. Péter, L. Kovács, et al. // Applied Physics Reviews. – 2015. – V 2. – I. 4. – P. 040601-1-040601-28.
3. **Cabrera, J.M.** Hydrogen in lithium niobate / J.M. Cabrera, J. Olivares, M. Carrascosa, et al. // Advances in Physics. – 1996. – V. 45. – I. 5. – P. 349-392.
4. **Маслобоева, С.М.** Методы получения легированной шихты ниобата лития для выращивания монокристаллов / С.М. Маслобоева, М.Н. Палатников, Л.Г. Арутюнян, Д.В. Иваненко // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2017. – № 38 (64). – С. 34-43.
5. **Маслобоева, С.М.** Синтез и исследование строения оксида ниобия (V), легированного катионами Mg^{2+} и Gd^{3+} / С.М. Маслобоева, Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников, Л.Г. Арутюнян, П.Г. Чуфырев // Журнал Неорганической химии.

– 2011. – Т. 56. – № 8. – С. 1264-1268.

6. **А.с. 1655906 СССР, C01G 49/00, C01B 7/07.** Способ извлечения железа (III) из водных солянокислых растворов / Г.И. Скабичевская, Ю.И. Балабанов, В.Т. Калинин и др.; Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кольского филиала им. С.М. Кирова АН СССР и Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского. – № 4697651/26; заявл. 31.05.1989; опубл. 15.06.1991, Бюл. № 22. – С. 91.

7. **Палатников, М.Н.** Сегнетоэлектронические твердые растворы на основе оксидных соединений ниобия и тантала / М.Н. Палатников, Н.В. Сидоров, В.Т. Калинин. – СПб.: Наука, 2002. – 304 с.

8. **Iyi, N.** Comparative study of defect structures in lithium niobate with different compositions / N. Iyi, K. Kitamura, F. Izumi, et al. // Journal of Solid State Chemistry. – 1992. – V. 101. – I. 2. – P. 340-352.

9. **Сидоров, Н.В.** Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны / Н.В. Сидоров, Т.Р. Волк, Б.Н. Маврин, В.Т. Калинин. – М.: Наука, 2003. – 255 с.

10. **Donnerberg, H.J.** Computer-simulation studies of intrinsic defects in $LiNbO_3$ / H.J. Donnerberg, S.M. Tomlinson, C.R.A. Catlow, A.F. Schirmer // Physical Review B. – 1989. – V. 40. – I. 17. – P. 11909-11916.

11. **Donnerberg, H.J.** Defects in $LiNbO_3$ – II. Computer simulation / H.J. Donnerberg, S.M. Tomlinson, C.R.A. Catlow // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1991. – V. 52. – I. 1. – P. 201-210.

12. **Zotov, N.** Cation substitution models of congruent $LiNbO_3$ investigated by X-ray and neutron powder diffraction / N. Zotov, H. Boysen, F. Frey, et al. // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1994. – V. 55. – I. 2. – P. 145-152.

13. **Kong, Y.** The site occupation of protons in lithium niobate crystals / Y. Kong, J. Xu, W. Zhang, G. Zhang // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2000. – V. 61. – I. 8. – P. 1331-1335.

14. **Klauer, S.** Influence of the $H-D$ isotopic substitution on the protonic conductivity in $LiNbO_3$ crystal / S. Klauer, M. Wöhlecke, S. Kapphahn // Physical Review B. – 1992. – V. 45. – I. 6. – P. 2786-2799.

15. **Палатников, М.Н.** Влияния технологии приготовления шихты на физико-химические и оптические свойства кристаллов $LiNbO_3:Mg$ // М.Н. Палатников, И.В. Бирюкова и др. // Перспективные Материалы. – 2016. – № 1. – С. 5-13.

16. **Cochez, M.** Influence of the dopant concentration on the OH^- absorption band in Fe -doped $LiNbO_3$ single-crystal fibers / M. Cochez, M. Ferriol, P. Bourson, M. Aillierie // Optical Materials. – 2003. – V. 21. – I. 4. – P. 775-781.

17. **Бae, S.I.** Doping effects of Mg and/or Fe ions on congruent $LiNbO_3$ single crystal growth / S.I. Bae, J. Ichikawa, K. Shimamura, H. Onodera, T. J. Fukuda // Journal of Crystal Growth. – 1997. – V. 94. – I. 1. – P. 94-100.

References:

1. **Fan, Y.** Growth and spectroscopic characterization of $Zr:Fe:LiNbO_3$ crystals with various Li/Nb ratios / Y. Fan, C. Xu, S. Xia, et al. // Journal of Crystal Growth. – 2010.

- V. 312. – I. 11. – P. 1875-1878.
2. **Lengyel, K.** Growth, defect structure, and THz application of stoichiometric lithium niobate / K. Lengyel, Á. Péter, L. Kovács, et al. // *Applied Physics Reviews*. – 2015. – V. 2. – I. 4. – P. 040601-1-040601-28.
 3. **Cabrera, J.M.** Hydrogen in lithium niobate / J.M. Cabrera, J. Olivares, M. Carrascosa, et al. // *Advances in Physics*. – 1996. – V. 45. – I. 5. – P. 349-392.
 4. **Masloboeva, S.M.** Methods for producing doped lithium niobate mixture for growing single crystals / S.M. Masloboeva, M.N. Palatnikov, L.G. Arutyunyan, D.V. Ivanenko // *Izvestiya Sankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo instituta (tekhnicheskogo universiteta)*. – 2017. – no. 38 (64). – P. 34-43. (In Russian).
 5. **Masloboeva, S.M.** Niobium (V) oxide doped with Mg^{2+} and Gd^{3+} cations: Synthesis and structural studies / S.M. Masloboeva, N.V. Sidorov, M.N. Palatnikov, L.G. Arutyunyan, P.G. Chufyrev // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 2011. – V. 56. – № 8. – P. 1194-1198.
 6. **Author certificate. 1655906 USSR, C01G 49/00, C01B 7/07.** The method of extraction of iron (III) from aqueous hydrochloric acid solutions / G.I. Skabichevskaya, Yu.I. Balabanov, V.T. Kalinnikov et al.; Institut himii i tekhnologii redkih elementov i mineral'nogo syr'ya Kol'skogo filiala im. S.M. Kirova AN SSSR i Institut geohimii i analiticheskoy himii im. V.I. Vernadskogo. – № 4697651/26; zayavl. 31.05.1989; opubl. 15.06.1991, Byul. № 22. – P. 91. (In Russian).
 7. **Palatnikov, M.N.** Ferroelectric solid solutions based on oxide compounds of niobium and tantalum / M.N. Palatnikov, N.V. Sidorov, V.T. Kalinnikov. – SPb.: Nauka, 2002. – 304 p. (In Russian).
 8. **Iyi, N.** Comparative study of defect structures in lithium niobate with different compositions / N. Iyi, K. Kitamura, F. Izumi, et al. // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1992. – V. 101. – I. 2. – P. 340-352.
 9. **Sidorov, N.V.** Lithium niobate: defects, photorefraction, vibrational spectrum, polaritons / N.V. Sidorov, T.R. Volk, B.N. Mavrin, V.T. Kalinnikov. – M.: Nauka, 2003. – 255 p. (In Russian).
 10. **Donnerberg, H.J.** Computer-simulation studies of intrinsic defects in $LiNbO_3$ / H.J. Donnerberg, S.M. Tomlinson, C.R.A. Catlow, A.F. Schirmer // *Physical Review B*. – 1989. – V. 40. – I. 17. – P. 11909-11916.
 11. **Donnerberg, H.J.** Defects in $LiNbO_3$ – II. Computer simulation / H.J. Donnerberg, S.M. Tomlinson, C.R.A. Catlow // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1991. – V. 52. – I. 1. – P. 201-210.
 12. **Zotov, N.** Cation substitution models of congruent $LiNbO_3$ investigated by X-ray and neutron powder diffraction / N. Zotov, H. Boysen, F. Frey, et al. // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1994. – V. 55. – I. 2. – P. 145-152.
 13. **Kong, Y.** The site occupation of protons in lithium niobate crystals / Y. Kong, J. Xu, W. Zhang, G. Zhang // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2000. – V. 61. – I. 8. – P. 1331-1335.
 14. **Klauer, S.** Influence of the $H-D$ isotopic substitution on the protonic conductivity in $LiNbO_3$ crystal / S. Klauer, M. Wöhlecke, S. Kapphan // *Physical Review B*. – 1992. – V. 45. – I. 6. – P. 2786-2799.
 15. **Palatnikov, M.N.** The influence of the technology of the preparation of the mixture on the physico-chemical and optical properties of $LiNbO_3:Mg$ crystals // M.N. Palatnikov,

I.V. Biryukova et al. // Perspektivnye Materialy. – 2016. – № 1. – P. 5-13.

16. Cochez, M. Influence of the dopant concentration on the OH^- absorption band in Fe-doped $LiNbO_3$ single-crystal fibers / M. Cochez, M. Ferriol, P. Bourson, M. Aillerie // Optical Materials. – 2003. – V. 21. – I. 4. – P. 775-781.

17. Bae, S.I. Doping effects of Mg and/or Fe ions on congruent $LiNbO_3$ single crystal growth / S.I. Bae, J. Ichikawa, K. Shimamura, H. Onodera, T. J. Fukuda // Journal of Crystal Growth. – 1997. – V. 94. – I. 1. – P. 94-100.

Original paper

THE EFFECT OF Mg AND Fe DOPANTS ON CONCENTRATION OF COMPLEX DEFECTS ASSOCIATED WITH OH – GROUPS IN THE LITHIUM NIOBATE CRYSTAL

L.A. Bobreva, S.M. Masloboeva, N.V. Sidorov, M.N. Palatnikov

Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences», Apatity, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.097

Abstract: In the spectra of infrared absorption in the region of stretching vibrations of OH^- groups the effect is investigated of dopants Mg, Mg + Fe on the concentration of complex defects of $Mg_{Nb} - OH - Mg_{Li}$, $Fe_{Nb} - OH - Mg_{Li}$ in lithium niobate crystals grown from the charge, synthesized with the use of homogeneously doped Nb_2O_5 precursor.

Keywords: homogeneous doping, charge, single crystal, lithium niobate, stretching vibrations of OH^- groups, complex defects.

Бобрева Любовь Александровна – аспирант Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФГБУН Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук»

Маслобоева Софья Михайловна – к.т.н., доцент, старший научный сотрудник Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФГБУН Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук»

Сидоров Николай Васильевич – д.ф.-м.н., профессор, и.о. главного научного сотрудника с исполнением обязанностей заведующего сектором колебательной спектроскопии лаборатории материалов электронной техники Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФГБУН Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук»

Палатников Михаил Николаевич – д.т.н., и.о. главного научного сотрудника с сохранением обязанностей заведующего лабораторией материалов электронной техники Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФГБУН Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук»

Lubov A. Bobreva – postgraduate student, Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences»

Sofya M. Masloboeva – Ph. D., Docent, Senior Researcher of Sector of Vibrational Spectroscopy of Materials of Electronic Engineering Laboratory, Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences»

Nikolay V. Sidorov – Dr. Sc., Professor, Acting as Chief Researcher and as Head of Sector of Vibrational Spectroscopy of Materials of Electronic Engineering Laboratory, Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences»

Mikhail N. Palatnikov – Dr. Sc., Acting as Chief Researcher and as Head of Materials of Electronic Engineering Laboratory, Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences»

Поступила в редакцию/received: 01.08.2019; после рецензирования/reviced: 12.10.2019; принята/accepted 05.11.2019.