

УДК 535.543.2:549.752/.757:546.34

Оригинальная статья

**Особенности дефектной структуры активно-нелинейных кристаллов
двойного легирования $\text{LiTaO}_3:\text{Cr}:\text{Nd}$ и их проявление в инфракрасных
спектрах поглощения в области валентных колебаний OH -групп**

Л.А. Бобрева^{1,2}, Н.В. Сидоров¹, А.Ю. Пятышев³, М.Н. Палатников¹, М.К. Тарабрин⁴,
А.А. Бушунов⁴

¹Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФГБУН Федерального
исследовательского центра «Кольский научный центр РАН»

184209, Россия, Мурманская область, Академгородок, 26а

²ФГАОУ ВО «Мурманский арктический университет»

1833038, Россия, Мурманск, ул. Капитана Егорова, 15

³ФГБУН «Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН»

119333, Россия, Москва, Ленинский проспект, 53

⁴ФГБОУ ВО «Московский государственный технический университет
им. Н.Э. Баумана»

105005, Россия, Москва, 2-я Бауманская ул., 5, стр. 1

l.bobreva@ksc.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2025.17.034

Аннотация: По инфракрасным спектрам поглощения в области частот валентных колебаний OH -групп изучена дефектная структура серии кристаллов $\text{LiTaO}_{3\text{cong}}$, $\text{LiTaO}_3:\text{Cr}$ (0,005 мас.%), $\text{LiTaO}_3:\text{Cr}:\text{Nd}$ (0,06 и 0,20 мас.%), $\text{LiTaO}_3:\text{Cr}:\text{Nd}$ (0,09 и 0,25 мас.%), $\text{LiTaO}_3:\text{Cr}:\text{Nd}$ (0,1 и 0,25 мас. %), $\text{LiTaO}_3:\text{Cr}:\text{Nd}$ (0,2 и 0,45 мас.%). Обнаружено, что в спектрах всех кристаллов присутствуют линии с частотами в диапазонах 3462-3464 и 3476-3480 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям атомов водорода в гидроксильных группах OH . Столь незначительные отличия в частотах линий обусловлены отличиями в стехиометрии кристаллов (отношения $R=[\text{Li}]/[\text{Ta}]$) и образованием комплексных дефектов $(V_{\text{Li}}^-)\text{-OH}$. Установлено, что полоса поглощения с частотой $\approx 3504 \text{ см}^{-1}$ связана с появлением комплексных дефектов $\text{Cr}_{\text{Li}}^{2+}\text{-OH-}\text{Cr}_{\text{Ta}}^{2-}$. Методом Клавира определена объёмная концентрация OH -групп в кристаллах, которая максимальна для кристалла $\text{LiTaO}_3:\text{Cr}:\text{Nd}$ (0,09 и 0,25 мас%) вследствие наличия двух видов комплексных дефектов $(\text{Cr}^{2+}_{\text{Li}})\text{-OH-}(\text{Cr}^{2-}_{\text{Ta}})$ и $(V_{\text{Li}}^-)\text{-OH}$.

Ключевые слова: танталат лития, двойное легирование Cr и Nd , валентные колебания OH -групп, точечные структурные дефекты, комплексные дефекты, ИК-спектроскопия.

Бобрева Любовь Александровна – к.т.н., научный сотрудник, сектор колебательной спектроскопии и структурных исследований лаборатории материалов электронной техники, 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», доцент кафедры физики, биологии и инженерных технологий ФГАОУ ВО «Мурманский арктический университет»

Сидоров Николай Васильевич – д.ф.-м.н., профессор, главный научный сотрудник с исполнением обязанностей заведующего, сектор колебательной спектроскопии и структурных исследований, лаборатория материалов электронной техники, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФГБУН Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр РАН»

Пятышев Александр Юрьевич – к.ф.-м.н., старший научный сотрудник, лаборатория комбинационного рассеяния света, ФГБУН «Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН»

Палатников Михаил Николаевич – д.т.н., главный научный сотрудник с сохранением обязанностей заведующего, лаборатория материалов электронной техники, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФГБУН Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр РАН»

Тарабрин Михаил Константинович – к.т.н., научный сотрудник лаборатории, Московский

государственный технический университет им. Н.Э. Баумана

Бушунов Андрей Алексеевич – научный сотрудник лаборатории, Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана

Original paper

Features of defective structure of active-uneline crystals of double duality $\text{LiTaO}_3\text{:Cr:Nd}$ and their manifestation in the infrared absorption spectra in the field of valence vibrations of hydrogen atoms of OH- groups

L.A. Bobreva^{1,2}, N.V. Sidorov¹, A.Yu. Pyatyshev³, M.N. Palatnikov¹, M.K. Tarabrin⁴, A.A. Bushunov⁴

¹Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences», Apatity, Russia

²Murmansk Arctic University, Murmansk, Russia

³P.N. Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

⁴Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2025.17.034

Abstract: The defect structure of a series of LiTaO_3 crystals, $\text{LiTaO}_3\text{:Cr}$ (0,005 wt.%), $\text{LiTaO}_3\text{:Cr}(0,06)\text{:Nd}$ (0,20 wt.%), $\text{LiTaO}_3\text{:Cr}(0,09)\text{Nd}$ (0,25 wt.%), $\text{LiTaO}_3\text{:Cr}(0,1)\text{:Nd}$ (0,25 wt.%), $\text{LiTaO}_3\text{:Cr}(0,2)\text{:Nd}$ (0,45 wt.%), was studied using infrared absorption spectra in the frequency range of stretching vibrations of hydrogen atoms in OH hydroxyl groups. It was found that the spectra of all crystals contain lines with frequencies in the ranges of 3462-3464 and 3476-3480 cm^{-1} , corresponding to stretching vibrations of hydrogen atoms in OH hydroxyl groups. Such minor differences in the line frequencies are due to differences in the stoichiometry of the crystals (the ratio $R=[\text{Li}]/[\text{Ta}]$) and the formation of complex defects $(V_{\text{Li}}^-)\text{-OH}$. It was found that the absorption band with a frequency of $\approx 3504 \text{ cm}^{-1}$ is associated with the appearance of complex defects $\text{Cr}_{\text{Li}}^{2+}\text{-OH-Cr}_{\text{Ta}}^{2-}$. The Klavier method was used to determine the volume concentration of OH- groups in the crystals, which is maximum for the $\text{LiTaO}_3\text{:Cr}(0,09)\text{Nd}$ (0,25 wt%) crystal due to the presence of two types of complex defects $(\text{Cr}^{2+}_{\text{Li}})\text{-OH-(Cr}^{2-}_{\text{Ta}})$ and $(V_{\text{Li}}^-)\text{-OH}$.

Keywords: lithium tantalat, double doping Cr and Nd, valence fluctuations in hydrogen atoms of it-groups, point structural defects, complex defects, infrared spectroscopy.

Lyubov A. Bobreva – Ph. D., Researcher, Vibrational Spectroscopy Sector of the Electronic Engineering Materials Laboratory, Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the RAS»; Assistant Professor, Department of Physics, Biology and Engineering Technologies, Murmansk Arctic University, ORCID: 0000-0001-5367-295X

Nikolay V. Sidorov – Dr. Sc., Professor, Chief Researcher and as Head of Vibrational Spectroscopy Sector of the Electronic Engineering Materials Laboratory, Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the RAS», ORCID: 0000-0003-1075-7421

Alexander Yu. Pyatyshev – Ph. D., Senior Researcher, Raman laboratories, P.N. Lebedev Physical Institute of the RAS, ORCID: 0000-0001-6663-9737

Mikhail N. Palatnikov – Dr. Sc., Chief Researcher and as Head of the Electronic Engineering Materials Laboratory, Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the RAS», ORCID: 0000-0001-9686-0563

Mikhail K. Tarabrin – Ph. D., Researcher, Bauman Moscow State Technical University, ORCID: 0000-0002-1419-530X

Andrey A. Bushunov – Researcher, Bauman Moscow State Technical University, ORCID: 0000-0002-2979-7039

Поступила в редакцию/received: 01.07.2025; после рецензирования/revised: 25.07.2025; принята/accepted: 27.07.2025.

1. Введение

Особенности дефектной структуры кристалла танталата лития (LiTaO_3) как нестехиометрической кислородно-октаэдрической фазы переменного состава с широкой областью гомогенности на фазовой

диаграмме (46,0-50,4 мол.% Li_2O) позволяют эффективно регулировать физические характеристики функциональных материалов на его основе путём легирования или изменения стехиометрии (отношения $R=[Li]/[Ta]$) [1,2]. Двойное легирование кристалла $LiTaO_3$ переходным (Cr^{3+}) и редкоземельным (Nd^{3+}) металлами перспективно для разработки функциональных материалов для активно-нелинейных лазерных сред и позволяет добиться увеличения квантового выхода люминесценции и эффективности преобразования энергии в лазерное излучение за счёт синергетического эффекта [3-5].

Существенным ограничивающим фактором, оказывающим влияние на синергетический эффект, является совокупность точечных дефектов кристалла в виде легирующих ионов, основных ионов (Li^+ и Ta^{5+}), расположенных не в своих позициях, а также комплексных дефектов (V_{Li})–OH и (Ta_{Li})–OH и др., обусловленных наличием в структуре кристалла $LiTaO_3$ водородных связей. Валентные колебания атомов водорода OH⁻-групп проявляются как в спектрах комбинационного рассеяния света (КР), так и в спектрах ИК-поглощения. Однако спектры ИК-поглощения гораздо более чувствительны к наличию OH⁻-групп, чем спектры КР, ввиду очень сильного поглощения инфракрасного излучения. Влияние на физические характеристики кристаллов $LiNbO_3$ разного состава комплексных дефектов, обусловленных наличием водородных связей, подробно исследовано в десятках работ (см. обзоры [6-8]). В тоже время для кристаллов $LiTaO_3$ разного состава в литературе чрезвычайно мало исследований, посвященных комплексным дефектам, обусловленных присутствием OH⁻-групп, и их влиянию на физические свойства. В спектре ИК-поглощения кристаллов $LiNbO_3:Nd$ (0,2 мас.%), $LiNbO_3:Nd$ (0,5 ат.%) и $LiNbO_3:Cr$ была зарегистрирована линия поглощения с частотой 3486 см⁻¹, состоящая из одной компоненты [9, 10]. Авторами [11] в спектре ИК-поглощения кристалла $LiNbO_3:Nd$ была обнаружена асимметричная линия поглощения с частотой 3484 см⁻¹, соответствующая валентным колебаниям OH⁻-групп и ряд узких линий, соответствующих переходам в ионе неодима. Ранее в [12] анализировались спектры ИК-поглощения двух кристаллов $LiNbO_3:Cr:Nd:Mg$. Для этих кристаллов было зарегистрировано две линии поглощения с частотами 3506 (соответствует комплексу $Mg_{Li}^+ - OH - Cr_{Nb}^{2-}$) и 3522 см⁻¹ (соответствует комплексу $Nd_{Li}^{2+} - OH - Mg_{Nb}^{3-}$). Таким образом, литературные данные относительно спектров ИК-поглощения в области валентных колебаний OH⁻-групп в кристаллах $LiTaO_3:Cr:Nd$ сильно ограничены.

2. Постановка задачи

В данной работе методом спектроскопии ИК-поглощения в области валентных колебаний атомов водорода OH^- -групп исследованы особенности различного вида точечных и комплексных дефектов, связанных с OH^- -группами, в кристаллах $LiTaO_3:Cr:Nd$ (0,06 и 0,20 мас.%), $LiTaO_3:Cr:Nd$ (0,09 и 0,25 мас.%), $LiTaO_3:Cr:Nd$ (0,1 и 0,25 мас.%), $LiTaO_3:Cr:Nd$ (0,2 и 0,45 мас.%) перспективных для создания материалов для активно-нелинейной лазерной среды. В исследованных образцах ионы хрома и неодима присутствуют в трёхвалентном состоянии. В качестве образцов сравнения при проведении исследований использованы номинально чистый кристалл $LiTaO_3$ конгруэнтного состава и кристалл $LiTaO_3:Cr$ (0,005 мас.%). Исследованные кристаллы $LiTaO_3$, $LiTaO_3:Cr$ и $LiTaO_3:Cr:Nd$ выращивались в атмосфере аргона методом Чохральского. Выращивание кристаллов производили на ростовой установке Кристалл-2, снабженной системой автоматического контроля диаметра кристалла. Для синтеза шихты $LiTaO_3$ конгруэнтного состава использовался особо чистый пентаоксид тантала Ta_2O_5 и карбонат лития Li_2CO_3 высокой степени чистоты. Легирующие примеси вводились в шихту в виде оксидов Cr_2O_3 и Nd_2O_3 с последующим тщательным перемешиванием. Регистрация ИК-спектров поглощения производилась с помощью спектрометра Bruker VERTEX 70x (Bruker, Karlsruhe, Germany) со спектральным разрешением $0,4\text{ см}^{-1}$. Измерения проводились с учётом отражения всех элементов и поглощения оптического пути. Фотометрическая точность используемого спектрометра лучше 0,1%. Регистрация спектров проводилась в вакууме при давлении 1,78 гПа и комнатной температуре.

3. Результаты и их обсуждение

Кристаллическая структура номинально чистых и легированных кристаллов $LiTaO_3$ может рассматриваться как последовательность кислородно-октаэдрических кластеров MeO_6 ($Me - Li^+, Ta^{5+}$, легирующий элемент, вакантный октаэдр V), соединенных общими гранями и ребрами вдоль полярной оси [1]. Кластеры MeO_6 заполнены на одну треть ионами Ta^{5+} , на одну треть ионами Li^+ , треть кластеров остается вакантными. Эта особенность структуры позволяет осуществлять легирование кристалла $LiTaO_3$ широким спектром металлов, в том числе, редкоземельными и переходными металлами [13, 14]. Особенностью вхождения легирующего металлического элемента (Me), как дефекта, в структуру кристалла $LiTaO_3$ является то, что он может занять с разной вероятностью (зависящей от

состава и технологии получения кристалла) позиции ионов Li^+ , позиции ионов Ta^{5+} , или локализоваться в вакантном октаэдре O_6 , образуя точечные дефекты Me_{Li} , Me_{Ta} , Me_V , являющиеся глубокими электронными ловушками, определяющими величину эффекта фоторефракции. При этом вследствие сохранения электронейтральности кристалла образуются более мелкие электронные ловушки – точечные дефекты V_{Me} и др. Дефекты в виде мелких и глубоких электронных ловушек также играют значительную роль в формировании оптических характеристик кристаллов $LiTaO_3$.

На рис. 1 представлены ИК-спектры поглощения кристаллов $LiTaO_{3cong}$ (1), $LiTaO_3:Cr$ (0,005 мас.%) (2), $LiTaO_3:Cr:Nd$ (0,06 и 0,20 мас.%) (3), $LiTaO_3:Cr:Nd$ (0,09 и 0,25 мас.%) (4), $LiTaO_3:Cr:Nd$ (0,1 и 0,25 мас.%) (5), $LiTaO_3:Cr:Nd$ (0,2 и 0,45 мас.%) (6). Полосы поглощения в диапазоне частот 3460-3489 cm^{-1} связаны с наличием основных внутренних комплексных дефектов в кристаллах $LiTaO_3$ (см. рис. 1). В кристалле $LiTaO_3$ ковалентные связи $Ta-O$ значительно сильнее, чем ионные связи $Li-O$ [1]. Различия прочности химических связей и почти одинаковых ионных радиусов Li^+ (66,0 пм) и Ta^{5+} (68,0 пм), а также большой по сравнению с другими октаэдрами размер литиевого октаэдра, приводит к тому, что в нестехиометрических кристаллах катионы Ta занимают основные позиции Li , создавая точечные дефектные центры Ta_{Li}^{4+} . Поскольку дефектная структура кристаллов $LiTaO_3$ изоморфна кристаллам $LiTaO_3$, то на основе сплит-модели Li -вакансий [15] можно предположить, что дефектная структура кристаллов $LiTaO_3$ состоит из 1 мол.% точечных дефектных центров Ta_{Li}^{4+} и 4 мол.% вакансий лития V_{Li}^- , необходимых для электронейтральности заряда. Обладающий отрицательным зарядом точечный дефект (V_{Li}^-) притягивает положительно заряженный атом водорода (H^+), который попадает в кристалл в процессе роста и связывается с атомом кислорода водородной связью [6, 7]. В результате в кристалле $LiTaO_3$ формируется комплексный дефект ($V_{Li}-OH$), которому на ИК-спектре соответствуют полосы поглощения в диапазоне частот 3462-3464 и 3476-3480 cm^{-1} (см. рис. 1).

В ИК-спектре кристаллов наблюдаются полосы поглощения в диапазоне частот 3490-3550 cm^{-1} , что отражает изменение процесса вхождения легирующих примесей в структуру кристалла (см. рис. 1). В структуре кристалла $LiTaO_3$ 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 тантала, который связан в октаэдре с

ионами кислорода четырьмя жесткими ковалентными связями [1, 2]. Это может быть одной из причин, почему многие легирующие металлические добавки в кристаллах $LiTaO_3$ занимают Li -позиции, а не Ta -позиции. При нарушении стехиометрии и легировании в кристалле $LiTaO_3$ изменяются длины химических связей $Li-O$, $Ta-O$, $Me-O$ и геометрия кислородно-октаэдрических кластеров MeO_6 .

Легирующие катионы не оказывают влияние на присоединение атома водорода, связанного с атомом кислорода водородной связью. Это обусловлено тем, что легирующая примесь представляет собой по отношению к кристаллической решетке положительно заряженный дефект, который не может притягивать к себе атом водорода. Однако доля таких катионов становится значительной при достижении порогового значения. Таким образом, легирующие катионы при пороговых концентрациях действуют, как отрицательно заряженные дефекты (например, как дефекты Cr_{Ta}^{2-} , Nd_{Ta}^{2-}) в кристаллической решетке. Согласно данным работы [16], легирующие катионы Cr^{3+} занимают основные позиции Ta^{5+} в кристалле $LiTaO_3$. В исследовании [17] сделан вывод, что катионы Cr^{3+} занимают как позиции Ta^{5+} , так и основные позиции Li^+ . Таким образом, образуется дефектная пара $Cr_{Li}^{2+}-Cr_{Ta}^{2-}$. К этой паре дефектов притягивается атом водорода, формируя комплексный дефект $Cr_{Li}^{2+}-OH-Cr_{Ta}^{2-}$, которому соответствует полоса поглощения с частотой $\approx 3504 \text{ см}^{-1}$.

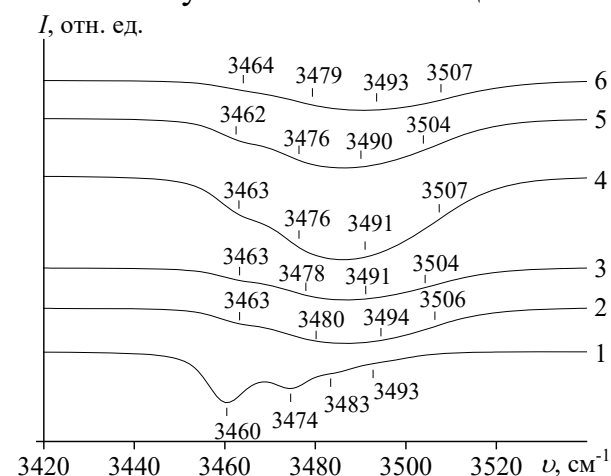


Рис. 1. Спектры ИК-поглощения в области валентных колебаний OH^- - групп монокристаллов (соответствие номеров кривых приведено в тексте).

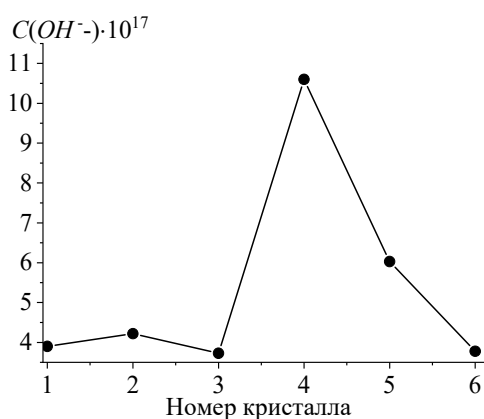


Рис. 2. Концентрация OH^- -групп ($C(OH^-) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$) в кристаллах (номер кристалла приведен в тексте).

Вследствие больших ионных радиусов по сравнению с радиусами ионов Li^+ и Ta^{5+} (66,0 и 68,0 пм) маловероятно расположение редкоземельных ионов Nd^{3+} (99,5 пм) в вакантном октаэдре идеальной структуры, объём которого меньше, чем объём занятого октаэдра [1].

Катионы Nd^{3+} , согласно данным работы [18], занимают основные позиции Li , образуя точечный дефектный центр Nd_{Li}^{2+} . Поскольку дефект Nd_{Li}^{2+} заряжен положительно, то он не притягивает атом водорода, связанный с атомом кислорода водородной связью, не формируется комплексный дефект. Увеличение концентрации легирующей редкоземельной примеси Nd , обладающей большим ионным радиусом (99,5 пм), чем у Ta (68,0 пм), Li (66,0 пм), Cr (61,5 пм) [19] приводит к искажению кислородного каркаса кристалла вследствие изменения длины связи $Nd-O$, $O-O$ и разупорядочению катионной подрешетки [18], что увеличивает полуширину всех полос поглощения на ИК-спектре кристаллов.

Концентрация точечных дефектов и связанных с ними комплексных дефектов с участием OH^- -групп определяет объемную концентрацию OH^- -групп в кристалле $LiTaO_3$. На основе ИК-спектров поглощения, используя метод Клавира [20], была определена объемная концентрация OH^- -групп в исследованных кристаллах. Из рис. 2 видно, что в кристаллах $LiTaO_3:Cr:Nd$ изменение концентрации OH^- -групп с изменением состава кристалла носит немонотонный характер. Это может быть связано с наличием концентрационных порогов, образующихся вследствие скачкообразного увеличения количества дефектных центров разного типа, как точечных, так и комплексных. Для сохранения электронейтральности кристалла $LiTaO_3$ каждый структурный дефект Ta_{Li}^{4+} компенсируется $4V_{Li}^-$ [15]. Точечный дефектный центр V_{Li}^- является отрицательно заряженным центром, который притягивает атом водорода, связанный с атомом кислорода водородной связью, образуя комплексный дефект $V_{Li}-OH$ [6,7]. Согласно данным [18], катионы Nd^{3+} занимают позиции лития, конкурируя с катионами Cr^{3+} . В кристалле $LiTaO_3:Cr:Nd$ структурный дефект Cr_{Li}^{2+} компенсируется $2V_{Li}^-$ и структурный дефект Nd_{Li}^{2+} компенсируется $2V_{Li}^-$. То есть, количество точечных дефектных центров V_{Li}^- в кристаллах $LiTaO_3:Cr:Nd$ тоже, что и в конгруэнтном кристалле $LiTaO_3$. Согласно данным [21], при концентрации (менее 0,1 ат.%) катионы хрома включаются в позиции лития. При дальнейшем легировании катионами хрома механизм его вхождения в структуру кристалла становится более сложным. Одновременно катионы хрома занимают как позиции лития, так и позиции тантала [21], что приводит к образованию самокомпенсирующейся пары $Cr_{Li}^{2+}-Cr_{Ta}^{2-}$, к которой притягивается атом водорода, образуя комплексный дефект $Cr_{Li}^{2+}-OH-Cr_{Ta}^{2-}$. При одинаковой концентрации редкоземельной примеси Nd , в кристаллах $LiTaO_3:Cr:Nd$ (0,09 и 0,25 мас.%) и $LiTaO_3:Cr:Nd$ (0,1 и 0,25 мас.%) наибольшее значение

концентрации OH^- -групп наблюдается у кристалла $LiTaO_3:Cr:Nd$ (0,09 и 0,25 мас.%). Мы предполагаем, что при такой концентрации достигается первый концентрационный порог в кристалле $LiTaO_3:Cr:Nd$ поскольку меняется механизм вхождения катионов хрома. Cr^{3+} начинает занимать не только основные позиции лития, но и тантала, что приводит к одновременному формированию двух видов комплексных дефектов: $(Cr_{Li}^{2+})-OH-(Cr_{Ta}^{2-})$ и $(V_{Li}^-)-OH$. Большое количество дефектных центров приводят к образованию большого числа комплексных дефектов. Эффект пороговых концентраций возникает из-за изменения дефекта, что в значительной степени влияет на механизмы компенсации заряда при вхождении других примесей.

4. Заключение

Исследованы ИК-спектры поглощения в области валентных колебаний OH^- -групп кристаллов $LiTaO_3:Cr:Nd$. Установлено, что в кристаллах наряду с точечными дефектами Ta_{Li}^{4+} , Nd_{Li}^{2+} , Cr_{Li}^{2+} , V_{Li}^- и др. присутствуют многочисленные комплексные дефекты $(V_{Li}^-)-OH$, $(Cr_{Li}^{2+})-OH-(Cr_{Ta}^{2-})$, обусловленные наличием водородных связей. Установлено, что незначительные отличия в частотах линий, соответствующих валентным колебаниям атомов водорода OH^- -групп в спектрах ИК-поглощения исследованных кристаллов обусловлены отличиями в стехиометрии кристаллов (отношения $R=[Li]/[Ta]$) и образованием комплексных дефектов $(V_{Li}^-)-OH$. Установлено, что наличие линии с частотой ≈ 3504 см⁻¹ обусловлено комплексным дефектом $(Cr_{Li}^{2+})-OH-(Cr_{Ta}^{2-})$. Присутствие легирующей примеси Nd^{3+} , обладающей большим ионным радиусом, чем ионный радиус Ta^{5+} и Li^+ (99,5 и 68,0 пм, 66,0 пм, соответственно) приводит к заметной деформации (вследствие изменения длины связей $O-O$ и $Me-O$) кислородно-октаэдрических кластеров MeO_6 ($Me-Li^+$, Ta^{5+} , легирующий элемент, вакантный октаэдр V). Методом Клавира определена объёмная концентрация OH^- -групп в исследованных кристаллах $LiTaO_3$, которая максимальна для кристалла $LiTaO_3:Cr:Nd$ (0,09 и 0,25 мас.%) вследствие одновременного формирования комплексных дефектов: $(Cr_{Li}^{2+})-OH-(Cr_{Ta}^{2-})$ и $(V_{Li}^-)-OH$. Можно сделать предположение, что это первая пороговая концентрация для легирующей примеси хрома в кристалле $LiTaO_3:Cr:Nd$.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (регистрационный номер FMEZ-2025-0055).

Библиографический список:

1. **Сидоров, Н.В.** Монокристаллы ниобата и танталата лития разного состава и генезиса / Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников, Н.А. Теплякова и др. – М.: РАН, 2022. – 288 с.
2. **Hboub, H.** Effect of Nd doping on Curie temperature of nonstoichiometric lithium tantalate / H. Hboub, E. Fadlaoui, N. Masaif // *Bulletin of Materials Science*. – 2024. – V. 47. – I. 2. – Art. № 90. – 4 p. DOI: 10.1007/s12034-024-03147-x.
3. **Sokólska, I.** Optical spectroscopy of doped LiTaO₃ crystals / I. Sokólska, S. Gołab, W. Ryba-Romanowski // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 1998. – V. 54. – I. 11. – P. 1685-1694. DOI: 10.1016/S1386-1425(98)00098-5.
4. **Vergara, I.** Radiative energy transfer from Cr³⁺ to Nd³⁺ in LiNbO₃:Nd,Cr / I. Vergara, E. Camarillo, J.A. Sanz-García et al. // *Solid State Communications*. – 1992. – V. 82. – I. 9. – P. 733-737. DOI: 10.1016/0038-1098(92)90071-G.
5. **Li, J.** Influence of Cr³⁺ concentration on Cr³⁺ sensitizing Nd³⁺ in Cr,Nd:MgO:LiNbO₃ / J. Li, K.X. Zhang et al. // *Journal of Luminescence*. – 1995. – V. 65. – I. 2. – P. 99-104. DOI: 10.1016/0022-2313(95)00054-T.
6. **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. DOI: 10.1080/00018739600101517.
7. **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. DOI: 10.1063/1.4929917.
8. **Bobreva, L.A.** Investigation of structural perfection of lithium niobate single crystals of different composition and genesis by IR spectroscopy in the area of valent vibrations of hydrogen bonds / L.A. Bobreva, N.V. Sidorov, N.A. Teplyakova et al. // *Optics and Spectroscopy*. – 2022. – V. 130. – I. 1. – P. 150-159. DOI: 10.21883/EOS.2022.01.53001.12-21.
9. **Zhen, X.** Study on growth and optical property of Nd:Zn:LiNbO₃ crystal / X. Zhen, Y. Xu, R. Wang et al. // *Ferroelectrics*. – 2002. – V. 265. – I. 1. – P. 297-302. DOI: 10.1080/00150190208260630.
10. **Kaczmarek, S. M.** Growth and characterization of lithium tantalate single crystals doped with Ho, Tm, Nd, Yb, Pr and doped by diffusion with Cr and Cu / S.M. Kaczmarek, M. Świrkowicz, R. Jabłoński et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2000. – V. 300-301. – P. 322-328. DOI: 10.1016/S0925-8388(99)00732-X.
11. **Wu, X.-L.** Microstructural study of Nd-doped LiTaO₃ / X.-L. Wu, Z.-Q. Zhang, A. Hu et al. // *Applied Physics Letters*. – 1995. – V. 67. – I. 17. – P. 2450-2452. DOI: 10.1063/1.114604.
12. **Li, J.** Infrared absorption study of OH⁻ in MgO: LiNbO₃ doped with Cr and Nd / J. Li, B. Li, H.-F. Wang // *Physics Letters A*. – 1995. – V. 205. – I. 1. – P. 112-116. DOI: 10.1016/0375-9601(95)00527-A.
13. **Johnson, L.F.** Coherent emission from rare earth ions in electro-optic crystals/ L.F. Johnson, A.A. Ballman // *Journal of Applied Physics*. – 1969. – V. 40. – I. 1. – P. 297-302. DOI: 10.1063/1.1657047.
14. **Zhang, P.X.** Optical spectroscopy of Nd³⁺/Mg²⁺ co-doped LiTaO₃ laser crystal / P.X. Zhang, Y. Hang, J. Gong et al. // *Laser Physics*. – 2013. – V. 23. – I. 1. – Art. № 015803. – 4 p. DOI: 10.1088/1054-660X/23/1/015803.
15. **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. DOI: 10.1016/0022-4596(92)90189-3.
16. **Glass, A.M.** Optical spectra of Cr³⁺ impurity ions in ferroelectric LiNbO₃ and LiTaO₃ / A.M. Glass // *The Journal of Chemical Physics*. – 1969. – V. 50. – I. 4. – P. 1501-1510. DOI: 10.1063/1.1671234.
17. **Ryba-Romanowski, W.** Influence of temperature on the optical properties of LiTaO₃:Cr / W. Ryba-Romanowski, S. Golab, W.A. Pisarski et al. // *Applied Physics Letters*. – 1997. – V. 70. – I. 19. – P. 2505- 2508. DOI: 10.1063/1.118904.
18. **Xing-long, W.** Raman spectroscopic study of Nd-doped lithium tantalite / W. Xing-long, Z. Ming-sheng, C. Qiang et al. // *Acta Physica Sinica*. – 1994. – V. 3. – № 7. – P. 493-500. DOI: 10.1088/1004-423x/3/7/002.
19. **Shannon, R.D.** Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R.D. Shannon // *Acta Crystallographica*. – 1976. – V. 32. – I. 5. – P. 751-767. DOI: 10.1107/s0567739476001551.
20. **Klauer, S.** Influence of the H-D isotopic substitution on the protonic conductivity in LiNbO₃ crystal / S. Klauer, M. Wöhlecke, S. Kapphan // *Physical Review B*. – 1992. – V. 45. – I. 6. – P. 2786-2799. DOI: 10.1103/physrevb.45.2786.
21. **Chah, K.** Electro-optic properties in undoped and Cr-doped LiNbO₃ crystals/ K. Chah, M.D. Fontana, M. Aillerie et al. // *Applied Physics B*. – 1998. – V. 67. – I. 1. – P.65-71. DOI: 10.1007/s003400050476.

References:

1. Sidorov N.V., Palatnikov M.N., Teplyakova N.A. et al. Monokristally niobata i tantalata litiya raznogo sostava i genezisa [Single crystals of lithium niobate and tantalate of different composition and genesis]. Moscow, RAS Publ., 2022, 288 p. (In Russian).
2. Hboub H., Fadlaoui E., Masaif N. Effect of Nd doping on Curie temperature of nonstoichiometric lithium tantalite, *Bulletin of Materials Science*, 2024, vol. 47, issue 2, art. no. 90, 4 p. DOI: 10.1007/s12034-024-03147-x.
3. Sokólska I., Gołab S., Ryba-Romanowski W. Optical spectroscopy of doped LiTaO₃ crystals, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 1998, vol. 54, issue 11, pp. 1685-1694. DOI: 10.1016/S1386-1425(98)00098-5.
4. Vergara I., Camarillo E., Sanz-García J. A. et al. Radiative energy transfer from Cr³⁺ to Nd³⁺ in LiNbO₃:Nd,Cr, *Solid State Communications*, 1992, vol. 82, issue 9, pp. 733-737. DOI: 10.1016/0038-1098(92)90071-G.
5. Li J., Zhang K. X. et al. Influence of Cr³⁺ concentration on Cr³⁺ sensitizing Nd³⁺ in Cr,Nd:MgO:LiNbO₃, *Journal of Luminescence*, 1995, vol. 65, issue 2, pp. 99-104. DOI: 10.1016/0022-2313(95)00054-T.
6. Cabrera J.M., Olivares J., Carrascosa M. et al. Hydrogen in lithium niobate, *Advances in Physics*, 1996, vol. 45, issue 5, pp. 349-392. DOI: 10.1080/00018739600101517.
7. Lengyel K., Péter Á., Kovács L. et al. Growth, defect structure, and THz application of stoichiometric lithium niobate, *Applied Physics Reviews*, 2015, vol. 2, issue 4, pp. 040601-1-040601-28. DOI: 10.1063/1.4929917.
8. Bobreva L.A., Sidorov N.V., Teplyakova N.A. et al. Investigation of structural perfection of lithium niobate single crystals of different composition and genesis by IR spectroscopy in the area of valent vibrations of hydrogen bonds, *Optics and Spectroscopy*, 2022, vol. 130, issue 1, pp. 150-159. DOI: 10.21883/EOS.2022.01.53001.12-21.
9. Zhen X., Xu Y., Wang R. et al. Study on growth and optical property of Nd:Zn:LiNbO₃ crystal, *Ferroelectrics*, 2002, vol. 265, issue 1, pp. 297-302. DOI: 10.1080/00150190208260630.
10. Kaczmarek S.M., Świrkowicz M., Jabłoński R. et al. Growth and characterization of lithium tantalate single crystals doped with Ho, Tm, Nd, Yb, Pr and doped by diffusion with Cr and Cu, *Journal of Alloys and Compounds*, 2000, vol. 300-301, pp. 322-328. DOI: 10.1016/S0925-8388(99)00732-X.
11. Wu X.-L., Zhang Z.-Q., Hu A. et al. Microstructural study of Nd-doped LiTaO₃, *Applied Physics Letters*, 1995, vol. 67, issue 17, pp. 2450-2452. DOI: 10.1063/1.114604.
12. Li J., Li B., Wang H.-F. Infrared absorption study of OH⁻ in MgO: LiNbO₃ doped with Cr and Nd, *Physics Letters A*, 1995, vol. 205, issue 1, pp. 112-116. DOI: 10.1016/0375-9601(95)00527-A.
13. Johnson L.F., Ballman A.A. Coherent emission from rare earth ions in electro-optic crystals, *Journal of Applied Physics*, 1969, vol. 40, issue 1, pp. 297-302. DOI: 10.1063/1.1657047.
14. Zhang P.X., Hang Y., Gong J. et al. Optical spectroscopy of Nd³⁺/Mg²⁺ co-doped LiTaO₃ laser crystal, *Laser Physics*, 2013, vol. 23, no. 1, art. no. 015803, 4 p. DOI: 10.1088/1054-660X/23/1/015803.
15. Iyi N., Kitamura K., Izumi F. et al. Comparative study of defect structures in lithium niobate with different compositions, *Journal of Solid State Chemistry*, 1992, vol. 101, issue 2, pp. 340-352. DOI: 10.1016/0022-4596(92)90189-3.
16. Glass A.M. Optical spectra of Cr³⁺ impurity ions in ferroelectric LiNbO₃ and LiTaO₃, *The Journal of Chemical Physics*, 1969, vol. 50, issue 4, pp. 1501-1510, DOI: 10.1063/1.1671234.
17. Ryba-Romanowski W., Golab S., Pisarski W. A. et al. Influence of temperature on the optical properties of LiTaO₃:Cr, *Applied Physics Letters*, 1997, vol. 70, issue 19, pp. 2505-2508. DOI: 10.1063/1.118904.
18. Xing-long W., Ming-sheng Z., Qiang C. et al. Raman spectroscopic study of Nd-doped lithium tantalite, *Acta Physica Sinica*, 1994, vol. 3, no. 7, pp. 493-500. DOI: 10.1088/1004-423x/3/7/002.
19. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallographica*, 1976, vol. 32, issue 5, pp. 751-767. DOI: 10.1107/s0567739476001551.
20. Klauer S., Wöhlecke M., Kapphan S. Influence of the H-D isotopic substitution on the protonic conductivity in LiNbO₃ crystal, *Physical Review B*, 1992, vol. 45, issue 6, pp. 2786-2799. DOI: 10.1103/physrevb.45.2786.
21. Chah K., Fontana M.D., Aillerie M. et al. Electro-optic properties in undoped and Cr-doped LiNbO₃ crystals, *Applied Physics B*, 1998, vol. 67, issue 1, pp. 65-71. DOI: 10.1007/s003400050476.