

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

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

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 8

ТВЕРЬ 2016

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145
ББК Ж36:Г5+В379
Ф50

Рецензент сборника:

Кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики конденсированного состояния Тверского государственного университета
Н.Н. Большакова

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения об 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:
www.physchemaspects.ru**

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2016. – Вып. 8. – 448 с.

ISBN 978-5-7609-1161-2

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

Сборник составлен из оригинальных статей 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.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145
ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-1161-2

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2016
© Тверской государственной
университет, 2016

УДК 34.882.4.536.361

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛОВ $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$

Н.А. Теплякова¹, Н.В. Сидоров¹, А.А. Яничев¹, М.Н. Палатников¹, Л.А. Алешина²,
А.В. Кадетова²

¹ ФГБУН «Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
имени И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН»

184029, Мурманская область, Апатиты, Академгородок, д. 26а

² ФГБОУ ВО «Петрозаводский государственный университет»

185910, Республика Карелия, Петрозаводск, ул. Университетская, д. 10а

tepl_na@chemy.kolasc.net.ru

Аннотация: Показано, что структура кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ в области концентраций $\sim 3,95 \div 4,54$ мол. % ZnO отличается более упорядоченной катионной подрешеткой. Увеличение содержания Zn до 5,84 мол. % приводит к резкому уширению линии с частотой 876 см^{-1} в спектре КРС, связанной с изменением характера связи в мостике $\text{B}-\text{O}-\text{B}$ ($\text{B} = \text{Nb}, \text{Li}, \text{Zn}$). Вероятно, изменением ионного вклада в эту связь можно объяснить постепенное увеличение электрооптических коэффициентов при $3-7,6$ мол. % ZnO в $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$.

Ключевые слова: монокристалл, ниобат лития, легирование, катионы цинка, комбинационное рассеяние света, полнопрофильный рентгеноструктурный анализ, валентные мостиковые колебания.

В качестве оптических материалов для преобразования излучения в настоящее время актуальны нелинейно-оптические монокристаллы ниобата лития LiNbO_3 с максимально низкими значениями эффекта фоторефракции и коэрцитивного поля. В работах [1-4] установлено, что наиболее сильное снижение фоторефракции и коэрцитивного поля в кристалле LiNbO_3 происходит скачком, при превышении «пороговых» значений концентраций «нефоторефрактивных» легирующих добавок $\text{Zn}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Gd}^{3+}$ и др. При этом в области концентрационных порогов наблюдаются явно выраженные аномалии структуры и многих физических параметров кристалла [1-3, 5, 6]. Для кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ характерны два концентрационных порога: при $\sim 4,0$ [5, 6] ($\sim 3,0$ мол. % ZnO [1-3]) и $\sim 7,0$ мол. % ZnO в расплаве [1-3, 5, 6]. Однако при содержании цинка в расплаве $> 7,0$ мол. % ZnO (выше второго концентрационного порога) кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ имеют низкое оптическое качество, являются композиционно неоднородными и, как правило, двухфазными [5]. В тоже время монокристаллы LiNbO_3 с содержанием ZnO между пороговыми значениями $\sim 4,0$ и $\sim 7,0$ мол. % ZnO в расплаве являются композиционно и оптически однородными [5]. Важно отметить и то, что заметное снижение

эффекта фоторефракции в кристалле $LiNbO_3:Zn$ происходит уже после первого концентрационного порога ($\sim 3,0$ мол. % ZnO) [1-3]. В этой связи для решения технологических задач создания оптически и структурно совершенных нелинейно-оптических материалов с низкими значениями эффекта фоторефракции и коэрцитивного поля представляет интерес подробное исследование структуры и оптических свойств монокристаллов $LiNbO_3:ZnO$ с концентрацией легирующей добавки между пороговыми значениями $\sim 4,0$ и $\sim 7,0$ мол. % ZnO в расплаве.

В данной работе методами спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) и полнопрофильного рентгеноструктурного анализа (РСА) исследованы структура и оптические свойства монокристаллов $LiNbO_3:ZnO$ ($3,43 \div 5,84$ мол. %), выращенных из конгруэнтного расплава ($R = Li / Nb = 0,946$). Кристаллы $LiNbO_3:Zn$ были выращены методом Чохральского. Использовалась гранулированная шихта конгруэнтного состава ($48,6$ мол. % Li_2O) с высокой насыпной плотностью, полученная методом синтеза-грануляции, которая тщательно перемешивалась с ZnO квалификации ос.ч. Выращивание производилось со скоростью перемещения $1,1$ мм/час и скоростью вращения – 14 об/мин. Величина осевого градиента составляла ~ 1 град/мм. Концентрацию цинка в кристалле определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии ($ICPS-9000$ фирмы Shimadzu). Монодоменизация кристаллов $LiNbO_3:Zn$ проводилась методом высокотемпературного электродиффузионного отжига при охлаждении образцов со скоростью 20 град/час в температурном интервале от $\sim 1240-890^\circ C$ в условиях приложения электрического напряжения. Контроль степени монодомениности осуществлялся методом анализа частотной зависимости электрического импеданса и путем определения величины статического пьезомодуля (d_{333st}) кристаллической були. Более подробно методика выращивания кристаллов $LiNbO_3:Zn$ представлена в [5].

Образцы для исследований спектров КРС вырезались в форме прямоугольных параллелепипедов (размеры $\sim 8 \cdot 7 \cdot 6$ мм³), ребра которых совпадали по направлению с кристаллографическими осями X, Y, Z (Z – полярная ось кристалла). Грани параллелепипедов тщательно полировались. Спектры КРС возбуждались линией $514,5$ нм аргонового лазера *Spectra Physics* (модель *2018-RM*) и регистрировались спектрографом *T64000* производства фирмы *Horiba Jobin Yvon* с использованием конфокального микроскопа. Чтобы уменьшить влияние эффекта фоторефракции на спектр КРС, спектры возбуждались излучением малой мощности. Мощность возбуждающего лазерного

излучения под микроскопом не превышала 3 мВт. Все спектры регистрировались с разрешением $1,0 \text{ см}^{-1}$. Обработка спектров производилась с использованием пакета программ Horiba LabSpec 5.0 и Origin 8.1. Точность определения частот, ширин и интенсивностей линий $\pm 1,0; \pm 3,0 \text{ см}^{-1}$ и 5 %, соответственно. Рентгенографические эксперименты выполнялись на дифрактометре ДРОН-6 в $\text{CuK}\alpha$ -излучении, монохроматор из пиролитического графита был установлен в первичных лучах. Рентгенограмма регистрировалась в интервале углов рассеяния 2θ от 5° до 145° . Шаг счетчика в областях отражений составлял $0,02^\circ$, в областях фона – $0,2^\circ$.

На рис. 1 представлены концентрационные зависимости ширины линий ($E(TO)$), проявляющихся в спектрах КРС монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ ($3,43 \div 5,84$ мол. %) в сравнении с монокристаллами $\text{LiNbO}_{3(\text{stoich})}$, $\text{LiNbO}_{3(\text{cong})}$. Наиболее узкие линии наблюдаются в спектре КРС кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ ($3,43$ мол. %), по сравнению с другими кристаллами $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, с увеличением концентрации Zn , ширины линий в целом незначительно увеличиваются.

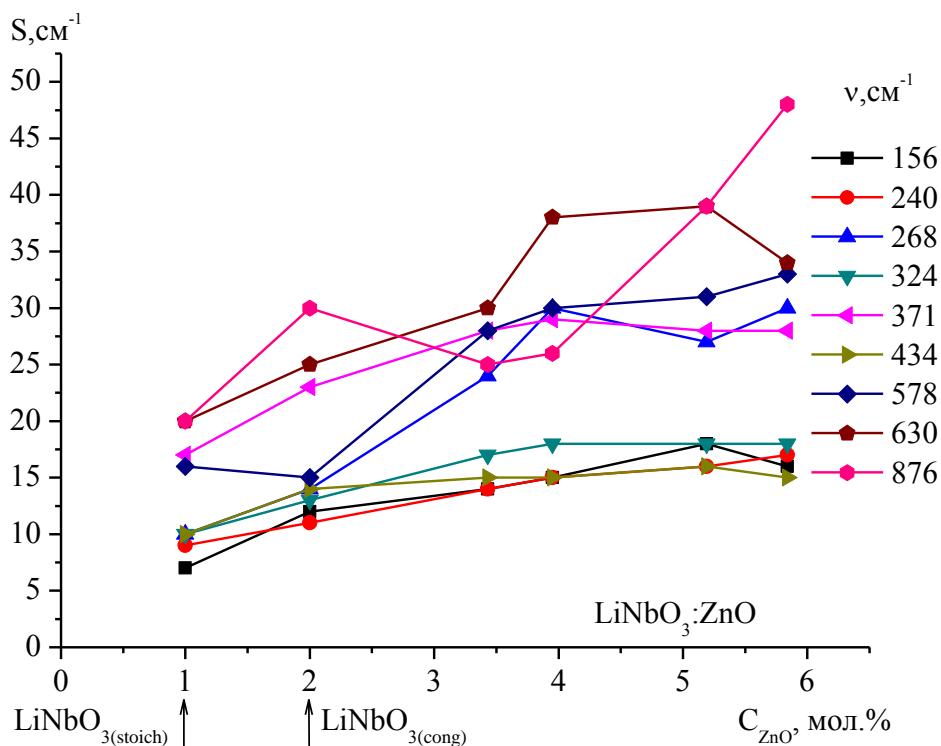


Рис. 1. Концентрационные зависимости ширины (S) линий ($E(TO)$), соответствующих фундаментальным колебаниям в спектрах КРС монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ ($3,43 \div 5,84$ мол. %), $\text{LiNbO}_{3(\text{stoich})}$, $\text{LiNbO}_{3(\text{cong})}$ в геометрии рассеяния $\text{Y}(\text{ZX})\bar{\text{Y}}$.

Полученные данные свидетельствуют о том, что при увеличении концентрации цинка в кристалле $LiNbO_3$ в целом происходит незначительное увеличение беспорядка в катионной подрешетке, а также некоторое «возмущение» октаэдров BO_6 ($B = Nb, Li, Zn$).

Согласно [2], концентрации Zn в кристалле ниобата лития ~ 3 мол. % соответствует первый концентрационный порог, при котором обнаруживаются аномалии ряда оптических свойств. Например, при указанной концентрации Zn на концентрационной зависимости коэффициентов линейного электрооптического эффекта имеется минимум [1]. Объясняется этот факт тем, что концентрация $Zn \sim 3$ мол. % в кристаллах $LiNbO_3$ соответствует существенному замещению дефектов Nb_{Li} (ионов Nb^{5+} , находящихся в позициях ионов Li^+) и минимуму концентрации Li -вакансий. Предположено, что уменьшение концентрации Li -вакансий в структуре кристаллов $LiNbO_3:Zn$ приводит к меньшей способности деформирования кислородных октаэдров, благодаря увеличению жесткости решетки [2].

Согласно [7] электрооптические свойства кристаллов $LiNbO_3$ определяются деформацией и поляризуемостью кластеров $Nb(Li)O_6$. Действительно, в области колебаний атомов кислорода кислородных октаэдров ($500 \div 900 \text{ см}^{-1}$) линии спектра КРС имеют наименьшую ширину для кристалла $LiNbO_3:Zn$ (3,43 мол. %), по сравнению с другими кристаллами $LiNbO_3:Zn$ (см. рис. 1).

В [2] постепенное увеличение электрооптических коэффициентов при 3–7,6 мол. % ZnO в кристаллах ниобата лития связывают с увеличением числа Li -вакансий, а резкое уменьшение при $[ZnO] > 7,69$ мол. % с их исчезновением.

При исследовании кристаллов $LiNbO_3:Zn$ (4,54–5,19 мол. %) методом полнопрофильного РСА было обнаружено, что в структуре кристалла $LiNbO_3:Zn$ (4,54 мол. %) нет дефектов Nb_{Li} (см. Таблицу 1). Очевидно, можно сделать вывод о том, что структура кристаллов $LiNbO_3:Zn$ в области концентраций $\sim 3,95 \div 4,54$ мол. % ZnO отличается более упорядоченной катионной подрешеткой, близкой к кристаллу $LiNbO_{3(stoich)}$ и отсутствием основных структурных дефектов Nb_{Li} . Для этих кристаллов следует ожидать повышенной акустической добротности.

При дальнейшем увеличении концентрации Zn в структуре кристаллов $LiNbO_3:Zn$ (4,76–5,19 мол. %), согласно результатам РСА, появляются дефекты Nb_{Li} (см. Таблицу 1). При этом в структуре

кристаллов $LiNbO_3:Zn$ (4,76÷5,19 мол. %) нет Li -вакансий. Дефекты в структуре этих кристаллов описываются формулой $[Li_{0,94}Zn_{0,04}Nb_{0,01}]NbO_3$. Межатомные расстояния $Nb-O, Li-O, Nb-Zn$ практически совпадают с таковыми для кристалла $LiNbO_3:Zn$ (4,54 мол. %), а расстояния $Nb-O$ с соответствующими расстояниями в кристалле $LiNbO_{3(cong)}$ (см. Таблицу 1).

Таким образом, исчезновение Li -вакансий в структуре кристаллов $LiNbO_3:Zn$ наблюдается при гораздо меньшей концентрации $ZnO = 4,76$ мол. %. Соответственно постепенное увеличение электрооптических коэффициентов при 3–7,6 мол. % ZnO в кристаллах ниобата лития необходимо связывать не с увеличением числа Li -вакансий.

Из анализа данных, полученных методом полнопрофильного РСА (см. Таблицу 1) видно, что с увеличением концентрации цинка в кристаллах $LiNbO_3$ до 4,76 мол. % периоды a и c элементарной ячейки уменьшаются и, как следствие, уменьшается ее объем. При дальнейшем росте концентрации ZnO до 5,19 мол. % происходит возрастание значений периодов и объема элементарной ячейки (см. Таблицу 1). Однако искажений кислородной упаковки при увеличении концентрации Zn в исследованных кристаллах не наблюдается (см. Таблицу 1). Координаты атомов кислорода не изменяются, межатомные расстояния в искаженных октаэдрах LiO_6 и $Nb1O_6$ практически равны расстояниям в конгруэнтном кристалле ниобата лития. Атомы Zn вносят в подрешетку лития искажения, аналогичные искажениям, создаваемым атомами $Nb2$ в конгруэнтном кристалле ниобата лития, координаты z атомов Zn и $Nb2$ совпадают для всех исследованных кристаллов и отличаются от соответствующей координаты лития в кислородном октаэдре (см. Таблицу 1).

В значениях ширин линий спектров КРС кристаллов $LiNbO_3:Zn$ (3,43÷5,84 мол.%) также не наблюдается значительных отличий (см. рис. 1) за исключением ширины линии с частотой 876 см^{-1} . Эта линия соответствует валентным мостиковым колебаниям атомов кислорода в октаэдрах. Очевидно, увеличение содержания Zn в структуре кристаллов $LiNbO_3:Zn$ (3,43÷5,84 мол.%) не приводит к заметным искажениям в катионных и кислородной подрешетках, однако приводит к изменению характера связи в мостике $B-O-B$ ($B = Nb, Li, Zn$). Вероятно, изменением ионного вклада в эту связь при легировании Zn кристаллов ниобата лития можно объяснить постепенное увеличение электрооптических коэффициентов при 3–7,6 мол. % ZnO в кристаллах ниобата лития.

Таблица 1. Межатомные расстояния (L), периоды (a , c) и объем (V) элементарной ячейки, координаты атомов (x/a , y/b , z/c) и коэффициенты заполнения позиций (G), кристаллов $LiNbO_3$ и $LiNbO_3 : ZnO$ (4,54 ÷ 5,19 мол. % в кристалле)

$L, \text{Å}$	$LiNbO_{3(cong)}$	$[Zn] = 4,54$	$[Zn] = 4,76$	$[Zn] = 5,19$
$Nb-O$	1,885(3)	1,885(4)	1,884(4)	1,885(4)
$Nb-O$	2,102(3)	2,102(3)	2,100(3)	2,102(3)
$Nb-O$	2,076(7)	-	2,075(4)	2,077(5)
$Nb_{Li}-O^{**}$	2,263(3)	-	2,262(3)	2,263(8)
$Li-O$	2,072(4)	2,072(3)	2,071(3)	2,072(3)
$Li-O$	2,273(6)	2,274(6)	2,272(6)	2,273(6)
$Zn_{Li}-O^{**}$	-	2,077(5)	2,075(3)	2,077(5)
$Zn_{Li}-O^{**}$	-	2,264(8)	2,262(3)	2,263(8)
$Nb-Li$	3,065(7)	3,064(7)	3,061(7)	3,063(7)
$Nb-Li$	3,869(7)	3,869(7)	3,864(7)	3,867(7)
$Nb-Li$	3,067(2)	3,068(2)	3,066(2)	3,067(2)
$Nb-Li$	3,356(3)	3,358(3)	3,355(3)	3,357(3)
$Nb-Zn_{Li}^{**}$	-	3,050(2)	3,047(1)	3,050(2)
$Nb-Zn_{Li}^{**}$	-	3,882(1)	3,878(1)	3,881(1)
$Nb-Zn_{Li}^{**}$	-	3,065(1)	3,062(2)	3,064(1)
$Nb-Zn_{Li}^{**}$	-	3,364(5)	3,361(5)	3,363(5)
$Nb-Nb_{Li}^{**}$	3,051(1)	-	3,047(1)	3,050(1)
$Nb-Nb_{Li}^{**}$	3,883(1)	-	3,878(1)	3,881(1)
$Nb-Nb_{Li}^{**}$	3,063(2)	-	3,062(2)	3,064(2)
$Nb-Nb_{Li}^{**}$	3,363(5)	-	3,361(5)	3,363(5)
$Nb-Nb, Li-Li$	3,7655(2)	3,7667(1)	3,7632(1)	3,7655(1)

$a, \text{Å}$	5,149(6)	5,1519(3)	5,1475(1)	5,1503(2)
$c, \text{Å}$	13,867(1)	13,8656(2)	13,8508(5)	13,8614(2)
$V, \text{Å}^3$	318,39	318,72(0)	317,84(2)	318,43(0)

атом	G	x/a	y/b	z/c
$[Zn] = 4,54$ ($R_{wp} = 22,6, R_p = 16\%, Goff = 0,59$)*				
$Nb1^{**}$	1,00	0,0000	0,0000	0,0000
O	1,00	0,0540	0,3450	0,0650
Li	0,95	0,0000	0,0000	0,2790
Zn	0,01	0,0000	0,0000	0,2800

$[Zn] = 4,76 \left(R_{wp} = 11,9, R_p = 9,06\%, Goff = 1,55 \right)^*$				
<i>Nb1</i> **	1,00	0,0000	0,0000	0,0000
<i>O</i>	1,00	0,0540	0,3450	0,0650
<i>Li</i>	0,94	0,0000	0,0000	0,2790
<i>Nb2</i> **	0,01	0,0000	0,0000	0,2800
<i>Zn</i>	0,05	0,0000	0,0000	0,2800
$[Zn] = 5,19 \left(R_{wp} = 17,6, R_p = 13\%, Goff = 0,47 \right)^*$				
<i>Nb1</i> **	1,00	0,0000	0,0000	0,0000
<i>O</i>	1,00	0,0540	0,3450	0,0650
<i>Li</i>	0,94	0,0000	0,0000	0,2790
<i>Nb2</i> **	0,01	0,0000	0,0000	0,2800
<i>Zn</i>	0,05	0,0000	0,0000	0,2800

* R_p, R_{wp} – профильный и весовой профильный факторы недостоверности, характеризующие точность совпадения профилей экспериментальной и теоретической рентгенограмм во всем интервале углов рассеяния, критерий *Goff* – «качество подгонки»;

** $Nb_{Li}, Nb-Zn_{Li}, Zn$ – в *Li*-положении; *Nb1, Nb2* – *Nb*, занимающие разное положение в «своем» *Nb*-октаэдре.

Библиографический список:

1. **Сидоров, Н.В.** Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны / Н.В. Сидоров, Т.Р. Волк, Б.Н. Маврин и др. – М.: Наука, 2003. – 255 с.
2. **Черная, Т.С.** Пороговые концентрации в допированных цинком кристаллах ниобата лития и их структурная обусловленность / Т.С. Черная, Т.Р. Волк, И.А. Верин, В.И. Симонов // Кристаллография. – 2008. – Т. 53. – № 4. – С. 6121-617.
3. **Черная, Т.С.** Атомы *Zn* в ниобате лития и механизмы их вхождения в кристалл / Т.С. Черная, Б.А. Максимов, Т.Р. Волк и др. // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2003. – Т. 73. – Вып. 2. – С. 110-113.
4. **Сидоров, Н. В.** Оптическая однородность, дефекты и фоторефрактивные свойства стехиометрического, конгруэнтного и легированных цинком кристаллов ниобата лития / Н. В. Сидоров, А. А. Яничев, М. Н. Палатников и др. // Оптика и спектроскопия. – 2014. – Т. 117. – № 1. – С. 76-85.
5. **Палатников, М.Н.** Выращивание сильно легированных кристаллов $LiNbO_3:Zn$ / М.Н. Палатников, И.В. Бирюкова, О.В. Макарова и др. // Неорганические материалы. – 2015. – Т. 51. – № 4. – С. 428-432.
6. **Сидоров, Н.В.** Структурная однородность фоторефрактивных кристаллов $LiNbO_3$ (0,003–4,5 мол. % ZnO) / Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников, Н.А. Теплякова и др. // Оптика и спектроскопия. – 2016. – Т. 120. – № 4. – С. 668-674.
7. **Abdi, F.** Electro-optic properties in pure $LiNbO_3$ crystals from the congruent to the stoichiometric composition / F. Abdi, M. Aillerie, P. Bourson et al. // Journal of Applied Physics. –1998. – V. 84. – I. 4. – P. 2251-2254.