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 9

ТВЕРЬ 2017

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 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, 2017. – Вып. 9. – 592 с.

ISBN 978-5-7609-1275-6

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 978-5-7609-1275-6

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2017

© Тверской государственной
университет, 2017

УДК 537.226.3:539.24+548.7

ВЗАИМОСВЯЗЬ ОПТИЧЕСКОЙ И РАДИАЦИОННОЙ СТОЙКОСТИ КРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ РАЗЛИЧНОГО ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА

М.Н. Палатников¹, Н.В. Сидоров¹, О.В. Макарова¹, Д.В. Иваненко¹,
С.Л. Панасюк², Е.Р. Куркамгулова², И.В. Юдин²

¹ФГБУН «Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
имени И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН»
184029, Россия, Мурманская область, Апатиты, Академгородок, 26а
palat_mn@chemy.kolasc.net.ru

²ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический
институт (технический университет)»
190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский пр., 26
panasiuk.sergey1956@yandex.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.347

Аннотация: Исследованы оптические характеристики номинально чистых и легированных катионами Mg^{2+} , Zn^{2+} , Gd^{3+} , B^{3+} кристаллов $LiNbO_3$. Исследована радиационная стойкость β - и γ -облученных кристаллов $LiNbO_3:Zn$. Установлены особенности оптического пропускания кристаллов $LiNbO_3:Zn$ в зависимости от типа и дозы облучения, концентрации легирующей добавки.

Ключевые слова: кристаллы, легирование, ниобат лития, фоторефрактивный эффект, β - и γ -облучение, оптическая и радиационная стойкость.

1. Введение

Сегнетоэлектрические кристаллы ниобата лития $LiNbO_3$ привлекают внимание специалистов интегральной и нелинейной оптики, акустоэлектроники, квантовой электроники, физики твердого тела [1-2]. Ряд приложений оптических устройств на основе $LiNbO_3$ предполагает их эксплуатацию в условиях воздействия ионизирующего излучения (ИИ). Возникновение центров окраски, образующихся при захвате носителей заряда собственными и примесными дефектами решетки – одно из наиболее ярких проявлений образования дефектов в $LiNbO_3$. [3-5]. При низкоэнергетическом облучении (10–100 кэВ) воздействие ИИ сводится к возбуждению вторичных электронов. В оксидах F -центры (т.е. анионные вакансии, захватившие электрон) образуются лишь под воздействием облучения с энергией не менее 1 МэВ [6]. При облучении первоначально происходит перестройка уже имеющейся дефектной структуры [7] и только затем образуются качественно новые дефекты. Для $LiNbO_3$ перестройка собственной дефектной структуры заключается в неравновесной перезарядке ионов переходных металлов и образовании поляронов на основе антиструктурных дефектов Nb_{Li} [8].

2. Экспериментальная часть

Для регистрации спектров КРС, катодолюминесценции (15 кВ, 50 нА) и пропускания из кристаллов вырезались образцы в виде параллелепипедов размерами $6 \times 7 \times 8$ мм³. Регистрация спектров КРС осуществлялась с помощью спектрографа Т64000. Образцы кристаллов $LiNbO_3:Zn$ облучали на источнике β -излучения с радионуклидами $Sr^{90} + Y^{90}$ типа БИС-20, активностью 6.9×10^{10} Бк. Максимальная энергия в спектре бета-частиц – 2,26 МэВ. Мощность поглощенной дозы определяли с помощью ферросульфатного дозиметра. Оптические спектры измеряли на спектрофотометре Specord M40. Облучение кристаллов производилось также на установке МРХ- γ -20 от источника Co^{60} . Мощность дозы γ -излучения составляла $\sim 0,5$ Гр/с. Доза облучения составляла $\sim 20-40$ кГр.

3. Результаты и обсуждение

В катионной подрешетке $LiNbO_3$ формируется упорядоченная подрешетка точечных дефектов, которая дает свой спектр КРС в виде малоинтенсивных («лишних») линий (см. рис. 1). Количество «лишних» линий приблизительно равно количеству линий, соответствующих фундаментальным колебаниям решетки. Некоторые «лишние» линии проявляются только при низких температурах (см. рис. 1 в и г). Малоинтенсивная «лишняя» линия в спектре КРС в области 120 см^{-1} ($A_1(TO)$), соответствует двухчастичным состояниям акустических фононов с суммарным волновым вектором, равным нулю. На рис. 1 б, в представлены фрагменты спектров кристаллов $LiNbO_3$ различного состава, в области 120 см^{-1} . В спектре номинально чистых и легированных конгруэнтных кристаллов в геометрии рассеяния $X(ZZ)Y$ наблюдается широкий максимум (рис. 1 б, кривая 6). С увеличением упорядочения катионной подрешетки максимум расщепляется на две линии с частотами 104 и 120 см^{-1} , (см. рис. 1 б, кривые 4 и 5). В спектре КРС кристаллов стехиометрического состава максимум с частотой 120 см^{-1} отсутствует (см. рис. 1 б, кривая 1). В спектре КРС стехиометрического кристалла ширина линий, соответствующих фундаментальным фононам с частотами 255 и 275 см^{-1} , меньше, чем в спектре чистых и легированных кристаллов конгруэнтного состава [2]. Добавление в кристалл стехиометрического состава малых количеств легирующих добавок приводит к появлению малоинтенсивных линий с частотами 104 и 120 см^{-1} (см. рис. 1 б, кривая 3). Расщепление линии с частотой 120 см^{-1} на два компонента однозначно свидетельствует об упорядочении катионной подрешетки кристалла конгруэнтного состава

при сравнительно небольших ($\sim 0,02-0,5$ мас.%) концентрациях «нефоторефрактивных» легирующих добавок (см. рис. 1 б, кривые 4 и 5).

Рис. 1. Спектры КРС (а) и фрагменты спектров КРС кристалла $LiNbO_{3congr}$ в области $50-150$ cm^{-1} (б, $T = 293$ К) и в областях $60-180$ cm^{-1} и $300-360$ cm^{-1} при различных температурах (в, г). «Лишние» линии отмечены стрелками. Линии, соответствующие фундаментальным колебаниям, проявляющиеся в спектре вследствие ошибок поляризационных измерений, помечены звездочками.

На рис. 2 приведены фрагменты спектров КРС в области колебаний

кислородных октаэдров ($500-800\text{ см}^{-1}$) кристаллов LiNbO_3 , легированных Mg^{2+} , Gd^{3+} и B^{3+} . В этом диапазоне в спектре кристаллов LiNbO_3 разного состава в геометрии рассеяния $X(ZX)Y$ наблюдаются две интенсивные линии – $580\text{ см}^{-1} E(TO)$ и $630\text{ см}^{-1} A_1(TO)$. Линия $630\text{ см}^{-1} A_1(TO)$ запрещена для данной геометрии рассеяния и проявляется в спектре вследствие фоторефракции [2]. Эффект уменьшения интенсивности линии с частотой 630 см^{-1} в диапазонах концентраций Mg^{2+} ($0,030-0,078\text{ мас.}\%$), Gd^{3+} ($0,003-0,05\text{ мас.}\%$), а также при двойном легировании Mg^{2+} и Gd^{3+} в диапазоне концентраций [$\text{Gd}(0,025), \text{Mg}(0,400) - \text{Gd}(0,230), \text{Mg}(0,510)\text{ мас.}\%$] (см. рис. 2 а, б, в) свидетельствует о понижении фоторефракции и хорошо коррелирует с упорядочением катионной подрешетки вдоль полярной оси [2]. В этом диапазоне концентраций легирующих добавок наблюдается также заметное расщепление на два компонента линии 120 см^{-1} (см. рис. 1) и уменьшение ширин некоторых фундаментальных линий КРС, свидетельствующие об упорядочении кристаллической структуры [2]. Нефоторефрактивные катионы в структуре кристалла ниобата лития могут образовывать мелкие электронные ловушки, например, «комплекс Mg^+ » [2]. При этом заметно снижается фоторефрактивный эффект за счет повышения эффективности излучательной рекомбинации фотовозбужденных носителей без их захвата на глубокие уровни. Эффективность такой рекомбинации определяет интенсивность люминесценции.

На рис. 3 показано спектральное распределение катодолюминесценции номинально чистых кристаллов LiNbO_3 конгруэнтного и стехиометрического состава и кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ различного состава. Наибольшая интенсивность люминесценции наблюдается для образца с концентрацией гадолиния $\sim 0,05\text{ мас.}\%$ (рис. 3, кривая 1), в спектре КРС которого минимальна интенсивность «запрещенной» в геометрии $X(ZX)Y$ линии с частотой 630 см^{-1} (рис. 2 б) и, следовательно, минимальна фоторефракция. Для кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ с большей концентрацией гадолиния интенсивность люминесценции существенно ниже (см. рис. 4, кривая 4). Для этого же кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ интенсивность «запрещенной» в геометрии $X(ZX)Y$ линии с частотой 630 см^{-1} существенно выше (см. рис. 2 б). Таким образом, кристаллы LiNbO_3 , характеризующиеся более упорядоченным расположением катионов вдоль полярной оси, обладают большей интенсивностью люминесценции и повышенной стойкостью к фотоиндуцированному изменению показателя преломления.

Стехиометрический кристалл $LiNbO_3$ обладает более высоким эффектом фоторефракции, по сравнению с конгруэнтным кристаллом, и в нем меньше интенсивность катодолюминесценции (см. рис. 3, кривые 2 и 3).

Рис. 2. Фрагменты спектров КРС в области колебаний кислородных октаэдров кристаллов ниобата лития конгруэнтного состава, легированных Mg (а); Gd (б); $Mg + Gd$ (в) и B (г, * – монокристалл легирован путем добавления оксида бора в шихту перед наплавлением). $T = 293$ К. $P = 200$ мВт.

Рис. 3. Спектры катодолюминесценции (15 кВ, 50 нА) номинально чистых и легированных *Gd* конгруэнтных кристаллов ниобата лития: 1 – 0,05 мас.% *Gd*, 2 – кристалл конгруэнтного состава, 3 – кристалл стехиометрического состава, 4 – 0,44 мас.% *Gd*.

В работах [4, 5] уточнены механизмы образования точечных и электронных дефектов в кристалле LiNbO_3 при облучении ИИ. Увеличение оптического поглощения при этом происходит в широкой области длин волн $\sim 350\text{--}700$ нм с максимальным изменением вблизи ~ 400 нм. Корректная интерпретация этого явления сложна, поскольку в оптических спектрах ниобата лития в этом диапазоне длин волн присутствует ряд широких, перекрывающихся полос поглощения [9]. В результате облучения ИИ кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ происходит уменьшение оптического пропускания вблизи ~ 400 нм. По мере увеличения концентрации *Zn* увеличивается доза насыщения радиационной окраски с ~ 30 Гр для кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ № 1 ($\sim 0,04$ мол.%) до ~ 147 Гр для кристалла № 6 ($\sim 5,19$ мол.%) (см. Таблицу 1). Это свидетельствует об общем уменьшении количества способных к перезарядке в процессе облучения ИИ электронных дефектов по мере увеличения концентрации *Zn*. Доза насыщения радиационной окраски для кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ № 6 с концентрацией цинка $\sim 5,19$ мол.% соизмерима с таковой для кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$, где она составляла ~ 160 Гр [4-5]. Влияние легирующего элемента на свойства монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ носит скачкообразный характер [2]. В системе $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ наблюдается несколько концентрационных порогов [10]. В области концентрационных порогов характеристики расплава и дефектная структура выращенных из него кристаллов испытывают существенные изменения [10, 11]. Наличие

концентрационных порогов обусловлено скачкообразным изменением механизма вхождения легирующего элемента в структуру кристалла [11].

Таблица 1. Изменение оптического пропускания кристаллов $LiNbO_3 : Zn$ в зависимости от типа, дозы β – и γ –облучения и концентрации легирующей добавки

№	$[ZnO]$, мол. %	Способ облучения	Доза насыщения, Гр	Исходное пропускание, %	Изменение пропускания ΔT , %
1	0,04	β	30	61	8
2	2,01	β	85	68	14
3	3,98	β	97	68	1
4	4,59	β + повторное β (3,6 кГр)	120	74	5
5	4,66	γ (20 кГр) + повторное γ (20 кГр)	$\ll 20$ кГр	72	13
6	5,19	β	147	71	2
7	5,89	β (13,6 кГр) + повторное γ (20 кГр)	0	73	0

Основной концентрационный порог, в области которого происходит максимальное изменение структурных характеристик кристалла, в системе $LiNbO_3 : Zn$ наблюдается при концентрации $\sim 5,2$ мол.% ZnO в кристалле [2, 10]. При этом наиболее полное подавление фоторефракции в кристаллах $LiNbO_3 : Zn$ происходит в области «послепороговых» концентраций (при концентрациях $ZnO > 5,2$ мол.%) [2,10]. Изменение пропускания ΔT для кристаллов $LiNbO_3 : Zn$ № 1-5 немонотонно зависит от концентрации цинка (см. Таблицу 1), что обусловлено существенной и скачкообразной перестройкой структуры кристаллов при изменении концентрации ZnO в расплаве, и соответственно, с изменением электронной подсистемы кристалла [10]. Представляется, что β – и γ –облучение эквивалентны по своему воздействию, поскольку даже двукратное γ –облучение кристалла № 5 дозой 20 кГр существенно не увеличило изменение пропускания ΔT , которое оказалось сравнимым с таковым для кристалла № 2. Наиболее интересные явления наблюдаются для «порогового» (образец № 6) и «послепорогового» кристаллов $LiNbO_3 : Zn$, в которых в наибольшей степени подавлен эффект фоторефракции. Так, для кристалла № 6 изменение пропускания при дозе насыщения 147 Гр составляет всего 2 %,., Для «послепорогового» же кристалла $LiNbO_3 : Zn$ № 7 даже при суммарной

дозе β – облучение $\sim 13,6$ кГр и последующей дозе γ – облучение ~ 20 кГр оптическое пропускание не изменяется (см. Таблицу 1). Это есть, процессы перестройки структуры, обуславливающие повышение оптической и радиационной стойкости кристаллов взаимосвязаны. Таким образом, результаты радиационно-индуцированного воздействия на кристаллы $LiNbO_3:Zn$ зависят от концентрации нефоторефрактивных катионов (ниже она или выше концентрационного порога). При концентрации цинка ниже «пороговой» основные акцепторные центры (переходные металлы, антиструктурные дефекты Nb_{Li}) действуют как ловушки электронов. Например, происходит перезарядка ионов железа $Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$ или образование поляронов при захвате электронов антиструктурными дефектами Nb_{Li} . При «послепороговых» концентрациях воздействия ИИ на кристаллы $LiNbO_3:Zn$ изменяет свой характер. В таких кристаллах, например, катионы Fe^{3+} локализуются в Nb – позициях [12]. При этом очевидно, что центр $[Fe^{3+}_{Nb}]^{2-}$ не может быть электронной ловушкой. В тоже время, такие ловушки электронов, как антиструктурные дефекты Nb_{Li} , в «послепороговых» кристаллах $LiNbO_3:Zn$ попросту отсутствуют [2, 11]. Такая перестройка структуры в «послепороговых» кристаллах $LiNbO_3:Zn$ и приводит к полному отсутствию изменения пропускания в «послепороговом» кристалле $LiNbO_3:Zn$ № 7 в Таблице 1.

4. Заключение

Исследованы оптические характеристики номинально чистых кристаллов $LiNbO_3$ конгруэнтного и стехиометрического состава и конгруэнтных кристаллов, легированных «нефоторефрактивными» элементами Mg, Zn, Gd, B . Показано, что максимум в спектре КРС кристалла $LiNbO_3$ в области $100-150\text{ см}^{-1}$ чрезвычайно чувствителен к структурному упорядочению катионной подрешетки кристаллов. При легировании кристалла конгруэнтного состава сравнительно небольшими ($\sim 0,02-0,5$ мас.%) концентрациями «нефоторефрактивных» элементов наблюдается область повышенного упорядочения структурных единиц катионной подрешетки кристалла. Такие кристаллы обладают повышенной оптической стойкостью.

В широком диапазоне концентраций легирующей добавки исследованы радиационная стойкость и оптические характеристики β – и γ – облученных кристаллов $LiNbO_3:Zn$ ($[ZnO] \sim 0,04-5,9$ мол.% ZnO в кристалле). Установлены особенности оптического поглощения (пропускания) β – и γ – облученных кристаллов $LiNbO_3:Zn$ в зависимости

от типа и дозы облучения, концентрации легирующей добавки. Показана взаимосвязь оптической и радиационной стойкости, а также их зависимость от пороговых эффектов в кристаллах $LiNbO_3:Zn$.

Библиографический список:

1. Кузьминов, Ю.С. Электрооптический и нелинейно оптический кристалл ниобата лития / Ю.С. Кузьминов. – М.: Наука, 1987. – 262 с.
2. 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.
3. Парфинович, И.А. Электронные центры окраски в ионных кристаллах / И.А. Парфинович, Э.Э. Пензина. – Иркутск: Восточно-Сибирское книжное издательство, 1977. – 208 с.
4. Palatnikov, M.N. The effects of admixtures on resistance to radiation of lithium niobate crystals / N.V. Sidorov, O.V. Makarova, I.N. Efremov, A.A. Kruk, K. Bormanis // *Ferroelectrics*. – 2015. – V. 479. – I. 1. – P.110-118.
5. Палатников, М.Н. Радиационная стойкость нелинейно-оптических кристаллов ниобата лития, легированных Y, Gd и Mg / М.Н. Палатников И.Н. Ефремов, Н.В. Сидоров, О.В. Макарова, В.Т. Калинин // *Неорганические материалы*. – 2013. – Т. 49. – № 8. – С. 880-884.
6. Henderson, B. Defects in alkaline earth oxides / B. Henderson, J.E. Wertz. – London: Taylor&Francis Ltd, 1977. – 167 p.
7. Орлова, К.Н. Радиационная стойкость гетероструктур $AlGaInP$ ($\lambda = 630$ нм) с множественными квантовыми ямами / К.Н. Орлова, А.В. Градобоев // *Известия высших учебных заведений. Физика*. – 2014. – Т. 57. – № 2-2. – С. 63-66.
8. Волк, Т.Р. К интерпретации радиационных оптических эффектов в ниобате лития / Т.Р. Волк, М.А. Иванов, М.Л. Мейльман, Н.М. Рубинина // *Физика твердого тела*. – 1987. – Т. 29. – № 3. – С. 871-873.
9. Миронов, С.П. Полоса оптического поглощения биполяронов в $LiNbO_3$ / С.П. Миронов, И.Ш. Ахмадуллин, В.А. Голенищев-Кутузов, С.А. Мигачев // *Физика твердого тела*. – 1995. – Т. 37. – № 10. – С. 3179-3181.
10. 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.
11. Симонов, В.И. Физическими свойствами кристаллов можно управлять / В.И. Симонов // *Природа*. – 2003. – № 11. – С. 4-10.
12. Huixian, F. EPR studies of Fe^{3+} in Mg -doped $LiNbO_3$ crystals / F. Huixian, W. Jinke, W. Huaifu, H. Shiyang, X. Yunxia // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1990. – V. 51. – № 5. – P. 397-400.