

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 34.882.4.536.361

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОРЕФРАКТИВНЫХ СВОЙСТВ
КРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ МЕТОДАМИ
КОМБИНАЦИОННОГО И ФОТОИНДУЦИРОВАННОГО
РАССЕЯНИЯ СВЕТА**

Н.В. Сидоров, Н.А. Теплякова, М.Н. Палатников

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

*184029, Россия, Мурманская область, Апатиты, Академгородок, 26а
sidorov@chemy.kolasc.net.ru*

DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.442

Аннотация: В спектрах комбинационного рассеяния света кристаллов $LiNbO_3$, для которых наблюдался фоторефрактивный отклик, в геометрии рассеяния $Y(ZX)\bar{Y}$ обнаружено значительное уширение линии с частотой 630 см^{-1} $4A_1(TO)$, соответствующей полносимметричным колебаниям кислородных октаэдров. При этом аналогичного уширения линии не наблюдается в геометрии рассеяния $Y(ZZ)\bar{Y}$. Показано, что вклад в ширину этой линии дает не только эффект фоторефракции, но и степень искажения кислородных октаэдров.

Ключевые слова: монокристалл, ниобат лития, легирование, комбинационное и фотоиндуцированное рассеяние света, фоторефрактивный эффект.

Эффект фоторефракции в сегнетоэлектрических монокристаллах можно информативно исследовать, используя два взаимодополняющих метода: фотоиндуцированное рассеяние света (ФИРС) и спектроскопию комбинационного рассеяния света (КРС). При этом ФИРС, в отличие от КРС является инерционным процессом. Спектроскопия КРС, вследствие высокой чувствительности основных параметров спектральных линий (частоты, ширины и интенсивности) к изменению взаимодействий между структурными единицами кристалла, является одним из наиболее информативных методов одновременного исследования особенностей структуры монокристаллов и фоторефрактивного эффекта [1]. В спектре КРС кристалла ниобата лития эффект фоторефракции максимально проявляется тогда, когда он индуцируется лазерным излучением, поляризованным вдоль полярной оси Z [1-3]. При этом в самом кристалле наблюдается перекачка энергии из возбуждающего в рассеянный свет вследствие изменения показателя преломления и происходит сильная дефокусировка лазерного луча кристаллом. По причине дефокусировки лазерного луча геометрии рассеяния, в которых, согласно правилам отбора, например, активны только $E(TO)$ фононы, частично преобразуются в геометрии рассеяния, в которых активны $A_1(TO)$, $A_1(LO)$, $E(LO)$ и смешанные $LO+TO$ фононы [1]. В спектре КРС в таком случае проявляются линии, соответствующие этим «запрещенным» фононам.

Измеряя интенсивность линий в спектре, соответствующих фононам, запрещенным в данной геометрии рассеяния, можно оценить величину фоторефрактивного эффекта. В качестве аналитической обычно используют линию с частотой 630 см^{-1} $4A_1(\text{TO})$, соответствующую полносимметричным колебаниям кислородных октаэдров [1], хотя в работе [4] было показано, что для исследования фоторефрактивного эффекта по спектрам КРС можно использовать не только интенсивность линии 630 см^{-1} , но и интенсивности линий с частотами 253 см^{-1} $A_1(\text{TO})$ и 152 см^{-1} $E(\text{TO})$. Отметим, что невозможно использовать в чистом виде интенсивность линии 630 см^{-1} , взятой при обработке спектра КРС ниобата лития, так как эта величина испытывает сильную зависимость от условий эксперимента. В то же время, эффект фоторефракции практически не оказывает влияния на интенсивность линии с частотой 580 см^{-1} , разрешенной правилами отбора в спектре КРС для этой геометрии рассеяния и являющейся одной из наиболее интенсивных. В поляризации (ZX) происходит перекачка энергии из «разрешенной» линии 580 см^{-1} ($E(\text{TO})$) в «запрещенную» линию 630 см^{-1} ($A_1(\text{TO})$), поэтому для оценки величины эффекта фоторефракции в кристаллах ниобата лития разного состава используют не абсолютную интенсивность линии с частотой 630 см^{-1} , а относительную интенсивность I_{rel} , определяемую по формуле: $I_{rel} = I_{630}/I_{580} \cdot 100\%$. Кроме того, на интенсивность «запрещенных» линий оказывает влияние не только легирующая фоторефрактивная примесь, но и длина волны возбуждающего лазерного излучения, а также наличие поглощения у исследуемого кристалла.

Принято считать, что фотоиндуцированное изменение показателя преломления в кристалле не приводит к разупорядочению первичной структуры кристалла ниобата лития и поэтому не оказывает влияния на ширины линий в спектре КРС. Можно предположить, что фотоиндуцированное изменение показателя преломления способно вызвать изменения вторичной структуры кристалла. С целью проверки этого предположения в данной работе исследованы ФИРС и спектры КРС кристаллов $LiNbO_3$ конгруэнтного ($Li/Nb=0,946$) и стехиометрического ($Li/Nb=1$) составов, а также конгруэнтных кристаллов, легированных катионами: Zn^{2+} (2,05 вес. %), B^{3+} (0,12), Y^{3+} (0,46), Y^{3+} (0,24): Mg^{2+} (0,63). Данные кристаллы обладают сравнительно низким эффектом фоторефракции и перспективны в качестве материалов для преобразователей частоты, формирования микронных, субмикронных и нанометровых периодических структур, электрооптических модуляторов и затворов. Двойное легирование перспективно для получения кристаллов повышенной оптической прочности.

Выращивание монокристаллов $LiNbO_3$ производилось методом Чохральского в воздушной атмосфере. Легирующая примесь вводилась в расплав в виде соответствующих оксидов квалификации ОсЧ. Подробно методика роста кристаллов и приготовления шихты описаны в [1]. Кристаллические образцы для исследований имели форму прямоугольных параллелепипедов размерами $\sim 7 \cdot 6 \cdot 5$ мм³ с ребрами, совпадающими по направлению с кристаллофизическими осями X, Y, Z , где ось Z – полярная ось кристалла. 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. Обработка спектров производилась с использованием пакета программ Horiba LabSpec 5.0 и Origin 8.1. Точность определения частот, ширин и интенсивностей линий $\pm 1,0$; $\pm 3,0$ см⁻¹ и 5 %, соответственно. В экспериментах по ФИРС применялся лазер Nd:YAG (MLL-100) ($P = 160$ мВт, $\lambda = 532$ нм).

Временные зависимости картин ФИРС ($P = 160$ мВт, $\lambda_0 = 532$ нм) представлены на рис. 1. В кристаллах $LiNbO_{3cong}$, $LiNbO_3 : Zn$ (2,05 вес. %) картина ФИРС практически не изменяется во времени. Для этих кристаллов даже при $P = 160$ мВт фоторефрактивный отклик отсутствует, индикатриса ФИРС не раскрывается, а наблюдается только круговое рассеяние на статических структурных дефектах. Картина рассеяния сохраняет форму близкую к кругу на протяжении всего эксперимента, рис. 1, кристаллы 1, 2. При исследовании картин ФИРС кристаллов $LiNbO_{3stoich}$, $LiNbO_3 : B$ (0,12 вес. %), $LiNbO_3 : Y$ (0,46), $LiNbO_3 : Y$ (0,24) : Mg (0,63) было обнаружено, что для этих кристаллов характерен фоторефрактивный отклик и наблюдается раскрытие индикатрисы ФИРС с появлением спекл-структуры, рис. 1, кристаллы 3-6. ФИРС происходит на дефектах, наведенных лазерным излучением, с измененным под действием лазерного излучения постоянно или с флуктуирующим показателем преломления. При этом рассеянный свет интерферирует с возбуждающим лазерным излучением, формируя сложную картину минимумов и максимумов интенсивности (спекл-структуру), вид которой определяется строением кристалла и особенностями его дефектной структуры [3]. Для исследованных нами кристаллов наблюдалась трехслойная спекл-структура картины ФИРС, которая существенно видоизменялась с течением времени. Картины ФИРС раскрываются в течение ~ 60 с, и из округлой формы (первые секунды возбуждения) со временем трансформируется сначала в овальную («кометообразную») форму, а затем приобретает вид асимметричной «восьмерки», ориентированной вдоль полярной оси кристалла. В положительном направлении полярной оси,

совпадающем с направлением вектора спонтанной поляризации, развивается больший «лепесток» восьмерки, а в отрицательном – меньший. Для этой группы кристаллов со временем характерно также постепенное «перетекание» интенсивности разных слоев картины ФИРС в направлении полярной оси кристалла.

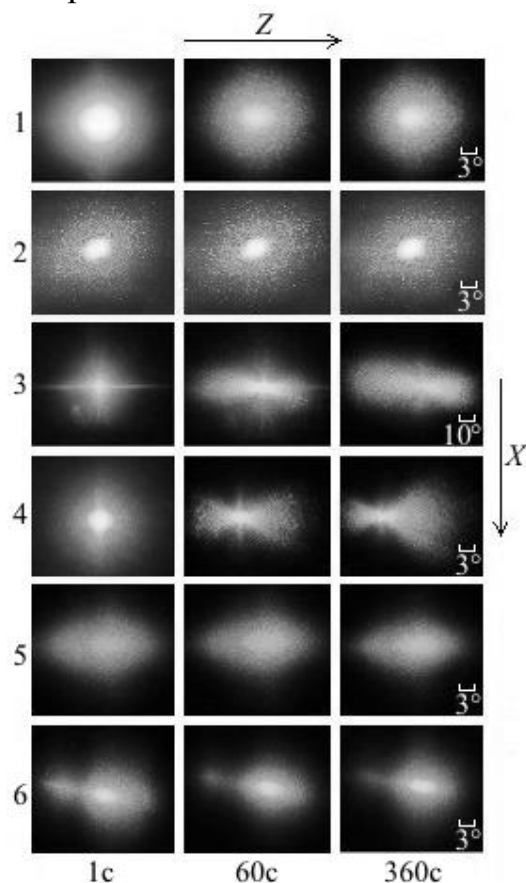


Рис. 1. Картины ФИРС и их изменение во времени кристаллов ниобата лития разного состава: 1. $LiNbO_{3cong}$, 2. $LiNbO_3 : Zn(2,05 \text{ вес. } \%)$, 3. $LiNbO_{3stoich}$, 4. $LiNbO_3 : B(0,12)$, 5. $LiNbO_3 : Y(0,46)$, 6. $LiNbO_3 : Y(0,24) : Mg(0,63)$.

В спектре КРС кристаллов ниобата лития в геометрии рассеяния $Y(ZX)\bar{Y}$, согласно правилам отбора [1], в области частот $500-900 \text{ см}^{-1}$ должна наблюдаться только одна линия 576 см^{-1} . Однако в спектрах КРС всех исследованных кристаллов присутствует еще линия с частотой $\sim 630 \text{ см}^{-1}$, соответствующая полносимметричным колебаниям кислородных октаэдров A_1 -типа симметрии, что характерно для спектра фоторефрактивных кристаллов [1]. На рис. 2 представлены зависимости ширины линий, экспериментально наблюдаемых в спектрах КРС, исследованных монокристаллов от состава в геометриях рассеяния $Y(ZX)\bar{Y}$ (активны полярные колебания $E(TO)$ типа симметрии перпендикулярно полярной оси Z) и $Y(ZZ)\bar{Y}$ (активны полярные

колебания $A_1(\text{TO})$ типа симметрии вдоль полярной оси Z), а также относительной интенсивности линии с частотой $\sim 630 \text{ см}^{-1}$.

Из рис. 1, 2 видно, что поведение относительной интенсивности линии с частотой $\sim 630 \text{ см}^{-1}$ в зависимости от состава исследованных кристаллов не коррелирует с величиной раскрытия индикатрисы ФИРС. Наибольшее значение I_{rel} наблюдается для кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (2,05 вес. %), который не обнаруживает фоторефрактивного отклика (см. рис. 1, кристалл 2), а наименьшее – для кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$, для которого характерен наибольший угол раскрытия индикатрисы ФИРС (56°) (см. рис. 1, кристалл 3). В целом для легированных кристаллов характерна большая ширина практически всех линий в спектре КРС в обеих исследованных геометриях рассеяния по сравнению с кристаллами конгруэнтного и стехиометрического составов (см. рис. 2). Однако значительного уширения линий не наблюдается в спектрах кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (0,12 вес. %), $\text{LiNbO}_3:\text{Y}$ (0,46), $\text{LiNbO}_3:\text{Y}$ (0,24): Mg (0,63), что очевидно связано с малым содержанием легирующего катиона. Большие отличия в ширинах линий наблюдаются в спектре КРС кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (2,05 вес. %), вследствие большего содержания легирующего катиона, что приводит к большему разупорядочению структуры кристалла по сравнению с конгруэнтным кристаллом.

Из рис. 2 следует, что минимальная ширина линии с частотой $\sim 630 \text{ см}^{-1}$ в геометрии рассеяния $Y(ZX)\bar{Y}$ наблюдается для кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$. Для этого кристалла не появлялось фоторефрактивного отклика при облучении лазерным излучением в 160 мВт, рис. 1, кристалл 1. Ширина линии с частотой $\sim 630 \text{ см}^{-1}$ кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$, $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (0,12 вес. %), $\text{LiNbO}_3:\text{Y}$ (0,46), $\text{LiNbO}_3:\text{Y}$ (0,24): Mg (0,63), для которых наблюдалось раскрытие индикатрисы ФИРС (см. рис. 1, кристаллы 3-6), увеличивается, по сравнению с кристаллом $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ (см. рис. 2). Причем, для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Y}$ (0,46), $\text{LiNbO}_3:\text{Y}$ (0,24): Mg (0,63) наблюдается значительное уширение этой линии (см. рис. 2). Необходимо отметить, что в геометрии рассеяния $Y(ZZ)\bar{Y}$, в которой активны полярные колебания $A_1(\text{TO})$ типа симметрии вдоль полярной оси Z , не наблюдается такого поведения ширины линии с частотой $\sim 630 \text{ см}^{-1}$. Очевидно, что уширение линии с частотой 630 см^{-1} $4A_1(\text{TO})$, соответствующей полносимметричным колебаниям кислородных октаэдров, в геометрии рассеяния $Y(ZX)\bar{Y}$ можно связать с наличием в кристаллах фоторефрактивного отклика.

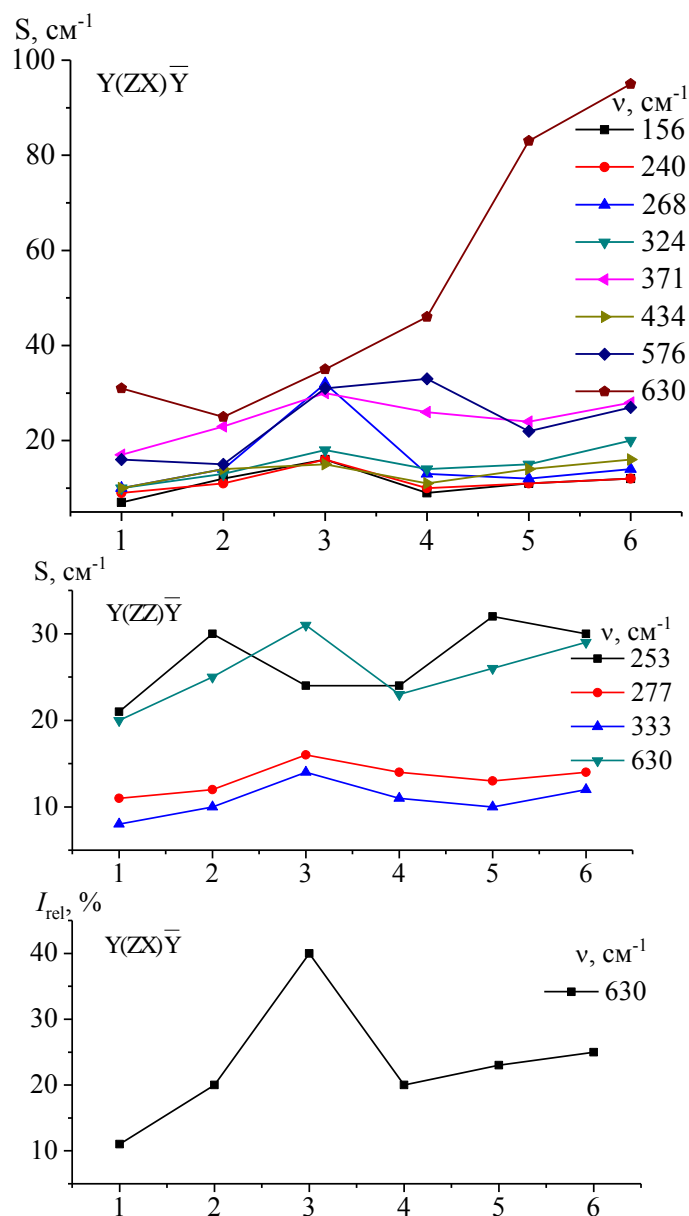


Рис. 2. Зависимость ширины линий (S , см^{-1}) в спектрах КРС в геометриях рассеяния $Y(ZZ)\bar{Y}$ ($A_1(\text{TO})$) и $Y(ZX)\bar{Y}$ ($E(\text{TO})$) и относительной интенсивности (I_{rel}) линии с частотой 630 см^{-1} при $T = 300 \text{ К}$ кристаллов ниобата лития от состава: 1. $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$, 2. $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$, 3. $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn} (2,05 \text{ вес. } \%)$, 4. $\text{LiNbO}_3 : \text{B} (0,12)$, 5. $\text{LiNbO}_3 : \text{Y} (0,24) : \text{Mg} (0,63)$, 6. $\text{LiNbO}_3 : \text{Y} (0,46)$.

Однако увеличение ширины этой линии происходит не пропорционально увеличению угла раскрытия индикатрисы ФИРС (см. рис. 1). Наибольший угол раскрытия индикатрисы ФИРС наблюдается для кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$ (см. рис. 1, кристалл 3), а большая ширина линии с частотой $\sim 630 \text{ см}^{-1}$ наблюдается для кристалла $\text{LiNbO}_3 : \text{Y} (0,46)$ (см. рис. 2). Кроме того, ширина этой линии в спектре КРС кристалла

$LiNbO_3:Zn$ (2,05 вес. %) больше, чем в кристалле $LiNbO_{3stoich}$ (см. рис. 2). Уширение линии с частотой $\sim 630\text{ см}^{-1}$, соответствующей полносимметричным колебаниям кислородных октаэдров O_6 возможно только вследствие искажения кислородных октаэдров. Таким образом, можно предположить, что при фоторефрактивном эффекте, так же, как и при увеличении беспорядка в катионной подрешетке при легировании кристалла, происходит изменение вторичной структуры (дефектов с локализованными на них электронами) приводящее к искажению кислородных октаэдров O_6 . Механизмы искажения кислородных октаэдров при фоторефрактивном эффекте не ясны, что требует проведения дальнейших исследований.

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. **Колесов, Б.А.** Изменения в спектрах КР кристаллов $LiNbO_3:Fe$ в зависимости от длины возбуждающего света / Б.А. Колесов, А.Е. Семенов, Е.В. Черкасов // Оптика и спектроскопия. – 1980. – Т. 54. – С. 1004-1007.
3. **Максименко, В.А.** Фотоиндуцированные процессы в кристаллах ниобата лития / В.А. Максименко, А.В. Сюй, Ю.М. Карпец. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. – 96 с.
4. **Chen, K.** Lattice vibration and photoinduced light scattering in Co -, Cr - and Fe -doped lithium niobate / K. Chen, M.S. Zhang, W.C. Chen et al. // Progress in crystal growth and characterization of materials. – 2000. – V. 40. – I. 1-4. – P. 43-50.