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**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 10

ТВЕРЬ 2018

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:

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, 2018. – Вып. 10. – 708 с.

ISBN 978-5-7609-1395-1

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 978-5-7609-1395-1

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2018

© Тверской государственной
университет, 2018

УДК 34.882.4.536.361

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОЛЯ В КРИСТАЛЛАХ $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$

Н.В. Сидоров, А.М. Шувалова, Н.А. Теплякова, 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, Мурманская область, Академгородок, 26 а
sidorov@chemy.kolasc.net.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.584

Аннотация: По параметрам фотоиндуцированного рассеянного света в кристаллах LiNbO_3 конгруэнтного состава номинально чистых и легированных цинком определены значения напряженностей фотовольтаического и диффузионного полей. Показано, что изменение электрооптических свойств кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ при увеличении концентрации цинка до порогового значения определяется особенностями деформации кислородных октаэдров и особенностями упорядочения структурных единиц катионной подрешетки вдоль полярной оси.

Ключевые слова: монокристалл, ниобат лития, легирование, фотоиндуцированное рассеяние света, фоторефрактивный эффект, фотовольтаическое поле, диффузионное поле.

Для решения технологических задач создания оптически и структурно совершенных нелинейно-оптических материалов с низкими значениями эффекта фоторефракции и коэрцитивного поля применяют легирование кристалла LiNbO_3 катионами различных металлов, способными встраиваться в октаэдрические пустоты структуры [1, 2]. Наиболее сильное снижение фоторефракции и коэрцитивного поля в кристалле LiNbO_3 происходит скачком при превышении «пороговых» значений концентраций «нефоторефрактивных» легирующих добавок Zn^{2+} , Mg^{2+} , Gd^{3+} и др. [1]. Для кристалла $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$ характерны два концентрационных порога: при $\sim 4,0$ [3] ($\sim 3,0$ мол. % ZnO [1, 4]) и $\sim 7,0$ мол. % ZnO в расплаве [1-4].

В данной работе методами фотоиндуцированного рассеяния света (ФИРС) и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) исследованы номинально чистый конгруэнтный кристалл (LiNbO_3 конг) и легированные кристаллы с концентрацией примеси вдали и вблизи второго концентрационного порога 7,0 мол. % ZnO в расплаве: LiNbO_3 (0,04 мол. % ZnO) и LiNbO_3 (5,84 и 6,49 мол. % ZnO). ФИРС, происходящее на статических и динамических (флуктуирующих) дефектах с измененным показателем преломления, наведенных лазерным излучением, является следствием фоторефрактивного эффекта. Значение электрооптического эффекта определяет значение угла θ раскрытия

индикатрисы ФИРС в кристалле. В работе [5] принципиально показано, что, анализируя угловое распределение интенсивности ФИРС, можно экспериментально оценивать фотовольтаическое и диффузионное поля в кристалле $LiNbO_3$.

Номинально чистый конгруэнтный и легированные Zn кристаллы $LiNbO_3$ выращивались в воздушной атмосфере методом Чохральского из конгруэнтного расплава на установке «Кристалл-2» по единой методике [3]. 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. Для возбуждения ФИРС использовались линии генерации аргонового лазера фирмы Spectra Physics (модель 2018-RM): 476,5 нм ($P=216$ мВт), 488,0 нм ($P=98$ мВт), 514,5 нм ($P=282$ мВт), 532,0 нм ($P=160$ мВт). Диаметр лазерного пучка составлял 1,8 мм. Все исследуемые образцы перед измерением ФИРС для заданного угла рассеяния θ предварительно облучались лазерным излучением в течение 60 минут для того, чтобы достичь стационарного состояния спекл-структуры индикатрисы ФИРС, когда минимальна перекачка энергии из лазерного луча в ФИРС и обратно. Расчет величины напряжённости фотовольтаического и диффузионного полей в кристаллах осуществлялся в программе Mathcad 15.0 с использованием подхода, предложенного в работе [5]. Показатели преломления необыкновенного и обыкновенного лучей определялись из эмпирических уравнений, приведенных в справочнике [6].

Вид спекл-структуры картины ФИРС в кристаллах $LiNbO_3$ для определенной геометрии рассеяния определяется особенностями вторичной структуры кристалла, которая существенно зависит от состава и технологий его получения [1]. Определенный вклад в особенности спекл-структуры индикатрисы ФИРС может вносить также двулучепреломление кристалла, как собственное, обусловленное дефектами, так и наведенное лазерным излучением. При мощности возбуждающего лазерного излучения в 160 мВт индикатриса спекл-структуры ФИРС в кристаллах $LiNbO_{3\text{ конг}}$, $LiNbO_3:Zn$ (6,49 мол. %) не раскрывается и наблюдается только круговое рассеяние на дефектах кристаллической решетки. Для кристалла $LiNbO_3:Zn$ (0,04 мол. %) индикатриса ФИРС асимметрична, имеет вид восьмерки или эллипса, вытянутых вдоль полярной оси. Причем, больший лепесток восьмерки расположен в направлении полярной оси.

В кристалле $LiNbO_3$ кроме глубоких ловушек электронов,

создаваемых точечными фоторефрактивными центрами (главным образом, дефектами Nb_{Li} – катионами Nb^{5+} , находящимися в позициях ионов Li^+ идеальной структуры стехиометрического состава), существует множество мелких ловушек, существенно влияющих на эффект фотоиндуцированного изменения показателей преломления и особенности спекл-структуры картины ФИРС [1, 7]. Количество дефектов Nb_{Li} и мелких ловушек электронов зависит от состава кристалла и особенностей технологий его получения. В номинально чистых кристаллах $LiNbO_3$ с увеличением отношения $R = Li / Nb$ количество глубоких электронных ловушек (дефектов Nb_{Li}) уменьшается, но одновременно увеличивается количество дефектов в виде мелких ловушек электронов [1, 7]. Чем больше в кристаллической решетке концентрация дефектов в виде электронных ловушек различного уровня, тем больше будут фотоэлектрические поля в кристалле, тем больше будет фотоиндуцированное изменение показателей преломления кристалла и величина $\Delta n = n_o - n_e$, тем сильнее энергия должна перекачиваться из обыкновенного в необыкновенный луч и тем более вытянутую форму вдоль полярной оси будет приобретать индикатриса спекл-картины ФИРС. Со временем между энергиями обыкновенного и необыкновенного лучей устанавливается равновесие и в таком стационарном виде картина ФИРС может сохраняться длительное время.

Время раскрытия спекл-структуры индикатрисы ФИРС для кристалла $LiNbO_3 : Zn$ (0,04 мол. %) составляет около 60 с. Для кристаллов $LiNbO_3 : Zn$ (0,04 мол. %), $LiNbO_3 : Zn$ (6,49 мол. %) (кроме возбуждения линией 488,0 нм) индикатриса спекл-структуры ФИРС раскрывается довольно симметрично вдоль полярной оси.

На рис. 1 приведены зависимости напряжённостей фотовольтаического и диффузионного полей в исследованных кристаллах, рассчитанные по формулам, полученным и приведенным в работе [5], от длины волны возбуждающего излучения. Видно, что для кристаллов $LiNbO_3 : Zn$ (6,49 мол. %), $LiNbO_3_{\text{конг}}$ максимум в зависимости E_{pv} наблюдается при длине возбуждающей лазерной линии 514,5 нм. Но максимум отсутствует для кристалла $LiNbO_3 : Zn$ (0,04 мол. %). При этом для всех кристаллов наблюдался одинаковый характер зависимости интегральной интенсивности ФИРС. Из рис. 1 б видно также, что наименьшим значением фотовольтаического поля E_{pv} , которое определяет величину наведенного двулучепреломления (эффекта фоторефракции), при длине волны 514,5 нм обладает кристалл $LiNbO_3 : Zn$ (0,04 мол. %). Однако значение диффузионного поля E_D для кристалла $LiNbO_3 : Zn$ (0,04 мол. %) при длине волны 514,5 нм максимально (см. рис. 1 а).

Рис. 1. Зависимость E_D (а) и E_{pv} (б) от длины волны для кристаллов LiNbO_3 разного состава: LiNbO_3 конг (1); $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (0,04 мол. %) (2); $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (6,49 мол. %) (3).

В Таблице 1 приведены значения частот и ширин линий, проявляющихся в спектре КРС монокристаллов LiNbO_3 конг и $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (0,04 мол. %), $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (5,84 мол. %) в геометрии рассеяния $Y(ZX)\bar{Y}$ (активны фундаментальные колебания $E(TO)$ типа симметрии). В спектрах кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ с увеличением концентрации Zn частоты линий, соответствующие фундаментальным колебаниям $E(TO)$ типа симметрии остаются постоянными, что указывает на постоянство при изменении концентрации Zn квазиупругих постоянных кристаллической решетки.

Для кристалла LiNbO_3 (0,04 мол. % ZnO) ширины линий в

низкочастотной области спектра, отвечающих колебаниям катионов, меньше, чем для $LiNbO_3$ конг, (см. Таблицу 1), что свидетельствует о большей степени упорядочения структурных единиц катионной подрешетки кристалла $LiNbO_3$ (0,04 мол. % ZnO). Малые количества катионов Zn^{2+} , вытесняя дефекты Nb_{Li} и вакансии Li , упорядочивают чередование основных, примесных катионов и вакансий вдоль полярной оси и уменьшают, кроме того, дефектность кристалла по отношению к вакансиям Li^+ , что уверенно проявляется в уменьшении ширин линий спектра КРС (см. Таблицу 1).

Таблица 1. Значения частот (ν) и ширин (S) линий, соответствующих фундаментальным колебаниям, наблюдаемым в спектрах КРС монокристаллов $LiNbO_3$ конг и $LiNbO_3:Zn$ (0,04 и 5,84 мол. % ZnO) в геометрии рассеяния $Y(ZX)\bar{Y}$ $E(TO)$.

$LiNbO_3$ конг		$LiNbO_3:Zn$			
		$[Zn] = 0,04$		$[Zn] = 5,84$	
ν	S	ν	S	ν	S
156	12	156	9	155	16
240	11	240	10	238	17
268	14	268	13	267	30
324	13	324	14	326	18
371	23	371	21	371	28
434	14	434	12	437	15
578	15	578	22	579	33
629*	25	629*	32	632*	34
876	30	876	29	878	48

* Линия с частотой 630 см^{-1} соответствует колебаниям кислородных октаэдров BO_6 $A_1(TO)$ типа симметрии, запрещенным в геометрии рассеяния $Y(ZX)\bar{Y}$ и проявляется в спектре в этой геометрии рассеяния вследствие эффекта фоторефракции.

При увеличении содержания Zn^{2+} ширины всех линий в спектре КРС увеличиваются, что указывает на увеличение разупорядочения структурных единиц катионной подрешетки кристалла $LiNbO_3:Zn$ (5,84 мол. %) и деформирование кислородных октаэдров BO_6 ($B = Li^+$, Nb^{5+} , Zn^{2+} , вакансии) с возрастанием содержания Zn . Необходимо отметить значительное уширение линии с частотой 876 см^{-1} , соответствующей валентным мостиковым колебаниям атомов кислорода в октаэдрах, что указывает на изменение характера связи в мостике $B-O-B$ ($B = Nb$, Li , Zn ,

вакансия). Особенности деформации кислородных октаэдров O_6 и особенности упорядочения структурных единиц катионной подрешетки вдоль полярной оси (изменение ионного вклада в характер связи в мостике $B-O-B$) определяют поляризуемость кислородно-октаэдрических кластеров MeO_6 , что объясняет изменение электрооптических свойств кристаллов $LiNbO_3:Zn$ при увеличении концентрации цинка до порогового значения ($\sim 7,0$ мол. % ZnO в расплаве).

Библиографический список:

1. **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.
2. **Volk, T.** Lithium niobate. Defects, photorefraction and ferroelectric switching / T. Volk, M. Wohlecke. – Berlin: Springer, 2008. – 250 p.
3. **Черная, Т.С.** Пороговые концентрации в допированных цинком кристаллах ниобата лития и их структурная обусловленность / Т.С. Черная, Т.Р. Волк, И.А. Верин и др. // Кристаллография. – 2008. – Т. 53. – № 4. – С. 612-617.
4. **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.
5. **Goulikov, M.** Photorefractive parameters of lithium niobate crystals from photoinduced light scattering / M. Goulikov, M. Imlau, Th. Woike // Physical Review B. – 2008. – V. 77. – I. 23. – P. 235110-1-235110-7.
6. **Гурздян, Г.Г.** Нелинейно-оптические кристаллы. Свойства и применение в квантовой электронике / Г.Г. Гурздян, В.Г. Дмитриев, Д.Н. Никогосян. – М.: Радио и связь, 1991. – 160 с.
7. **Блистанов, А.А.** Рекомбинационные процессы в кристаллах $LiNbO_3$ / А.А. Блистанов, В.М. Любченко, А.Н. Горюнова // Кристаллография. – 1998. – Т. 43. – № 1. – С. 86-91.

References:

1. **Sidorov, N.V.** Niobat litiya: defekty, fotorefrakciya, kolebatel'nyj spektr, polyaritony / N.V. Sidorov, T.R. Volk, B.N. Mavrin, V.T. Kalinnikov. – M.: Nauka, 2003. – 255 p.
2. **Volk, T.** Lithium niobate. Defects, photorefraction and ferroelectric switching / T. Volk, M. Wohlecke. – Berlin: Springer, 2008. – 250 p.
3. **Chernaya, T.S.** Porogovye koncentracii v dopirovannyh cinkom kristallah niobata litiya i ih strukturnaya obuslovlennost' / T.S. Chernaya, T.R. Volk, I.A. Verin i dr. // Kristallografiya. – 2008. – V. 53. – no. 4. – P. 612-617.
4. **Palatnikov, M.N.** Vyrashchivanie sil'no legirovannyh kristallov $LiNbO_3:Zn$ / M.N. Palatnikov, I.V. Biryukova, O.V. Makarova i dr. // Neorganicheskie materialy. – 2015. – P. 51. – no. 4. – P. 428-432.
5. **Goulikov, M.** Photorefractive parameters of lithium niobate crystals from photoinduced light scattering / M. Goulikov, M. Imlau, Th. Woike // Physical Review B. – 2008. – V. 77.

– I. 23. – P. 235110-1-235110-7.

6. **Gurzadyan, G.G.** Nelinejno-opticheskie kristally. Svoystva i primeneniye v kvantovoy elektronike / G.G. Gurzadyan, V.G. Dmitriev, D.N. Nikogosyan. – M.: Radio i svyaz', 1991. – 160 p.

7. **Blistanov, A.A.** Rekombinatsionnye processy v kristallah LiNbO_3 / A.A. Blistanov, V.M. Lyubchenko, A.N. Goryunova // Kristallografiya. – 1998. – V. 43. – no. 1. – P. 86-91.

PARTICULARITIES OF THE STRUCTURE AND PHOTOELECTRIC FIELDS OF $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ CRYSTALS

N.V. Sidorov, A.M. Shuvalova, N.A. Teplyakova, M.N. Palatnikov

I.V. Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre

«Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences»

DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.584

Abstract: Values of intensities of photovoltaic and diffusion fields were determined in congruent LiNbO_3 crystals both nominally pure and doped by zinc due to parameters of a photoinduced light scattering. A change in electro-optical properties of $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ crystals at an increase in the zinc concentration to a threshold value was shown to be determined by particularities of oxygen octahedra deformations and an order of cation sublattice structure units along the polar axis.

Keywords: single crystal, lithium niobate, doping, photoinduced light scattering, photorefractive effect, photovoltaic field, diffusion field.

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»

Шувалова Анастасия Максимовна – лаборант сектора 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»

Теплякова Наталья Александровна – к.ф.-м.н., старший научный сотрудник сектора 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»

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

Anastasiya M. Shuvalova – Laboratory Assistant of Sector of Vibrational Spectroscopy of Materials of Electronic Engineering Laboratory, I.V. Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences»

Natalya A. Teplyakova – Ph. D., Senior Researcher of Sector of Vibrational Spectroscopy Materials of Electronic Engineering Laboratory, I.V. 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, I.V. Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences»