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

ДЕФЕКТНАЯ СТРУКТУРА И ФОТОРЕФРАКТИВНЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ ДВОЙНОГО ЛЕГИРОВАНИЯ

$\text{LiNbO}_3 : \text{Fe} : \text{Mg}$ и $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe} : \text{Zn}$

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

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья

им. И. В. Тананаева Федерального исследовательского центра

«Кольский научный центр Российской академии наук»

184209, Мурманская область, Академгородок, 26а

tepl_na@chemy.kolasc.net.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.628

Аннотация: Выполнены сравнительные исследования фоторефрактивных свойств кристаллов ниобата лития конгруэнтного и стехиометрического составов, а также кристаллов двойного легирования: $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe}(0,009) : \text{Mg}(5,04)$ и $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe}(0,02) : \text{Zn}(4,34)$ мол. %, отличающихся разным типом дефектов, ответственных за эффект фоторефракции. Показано, что для кристаллов двойного легирования ширина запрещенной зоны минимальна, эффект фоторефракции сравним с таковым для стехиометрического кристалла, при этом фотоиндуцированное рассеяние света в них не наблюдается.

Ключевые слова: монокристалл, ниобат лития, легирование, фотоиндуцированное рассеяние света, фоторефрактивный эффект, ширина запрещенной зоны.

Во многих устройствах лазерной, нелинейной и квантовой оптики необходимы оптически высокосовершенные функциональные материалы с низким эффектом фоторефракции и высоким порогом к повреждению лазерным излучением на основе монокристалла ниобата лития (LiNbO_3). Для существенного снижения эффекта фоторефракции используют сильное легирование монокристаллов LiNbO_3 «нефоторефрактивными» катионами металлов (Mg , Zn , In и др.) [1, 2]. Негативным последствием такого легирования, особенно при концентрациях легирующих добавок, близких к пороговым значениям, является заметное повышение дефектности и оптической неоднородности материала, приводящее, к тому же, к понижению порога лазерного повреждения. В этой связи актуальной задачей является оптимизация фоторефрактивных свойств и оптической однородности материала путем применения двойного легирования. Причем одна из легирующих добавок может быть «фоторефрактивной»

Эффект фоторефракции, фото- и электропроводимость кристалла LiNbO_3 в зависимости от его состава и состояния дефектности кристаллической решетки изменяются в очень широких пределах. При этом должно происходить изменение ширины запрещенной зоны, которая для номинально чистого конгруэнтного кристалла, составляет 3,72 эВ, что близко к значению, характерному для широкозонных полупроводников.

Уменьшая ширину запрещенной зоны, можно приблизить свойства кристалла $LiNbO_3$ к полупроводниковым, что позволяет в принципе разрабатывать материалы с кросс-эффектами.

В данной работе методами лазерной коноскопии, фотоиндуцированного рассеяния света (ФИРС), электронной спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) исследованы оптическая и структурная однородность, фоторефрактивные свойства монокристаллов $LiNbO_3 : Fe(0,009) : Mg(5,04)$ и $LiNbO_3 : Fe(0,02) : Zn(4,34)$ мол. %, также определена ширина запрещенной зоны в этих кристаллах. Результаты сравнивались с результатами, полученными для номинально чистых конгруэнтного и стехиометрического кристаллов. Двойное легирование кристаллов $LiNbO_3$ позволяет более тонко регулировать упорядочение структурных единиц катионной подрешетки, «возмущение» легирующими катионами кислородных октаэдров O_6 , определяющее величину спонтанной поляризации и сегнетоэлектрические свойства кристалла, а также изменять тип и количество дефектов с локализованными на них электронами, определяющих величину эффекта фоторефракции [1].

Выращивание монокристаллов $LiNbO_3$ производилось методом Чохральского в воздушной атмосфере. Подробно методика роста кристаллов и приготовления шихты описаны в [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. Точность определения частот, ширин и интенсивностей линий $\pm 1,0$; $\pm 3,0 \text{ см}^{-1}$ и 5 % соответственно. В экспериментах по ФИРС и лазерной коноскопии применялся лазер Nd:YAG (MLL-100) ($\lambda = 532 \text{ нм}$, I до $\sim 6,29 \text{ Вт/см}^2$). Методика ФИРС и лазерной коноскопии подробно описана в [4, 5]. Определение края поглощения производилось с помощью монохроматора МДР-41. Ширина запрещенной зоны определялась по формуле $E = \frac{hc}{\lambda}$, где λ – длина волны, соответствующая краю поглощения, h – постоянная Планка, c – скорость света в вакууме. Точность определения границы края поглощения составляет $\pm 1,0 \text{ нм}$.

В Таблице 1 приведены результаты расчета ширины запрещенной зоны по спектрам поглощения кристаллов $LiNbO_3$ стех, $LiNbO_3$ конг и $LiNbO_3 : Fe(0,009) : Mg(5,04)$ мол. %, значения фотоэлектрических полей (фотовольтаического E_{pv} и диффузионного E_D) и наведенное

двулучепреломление. Характерным является то, что из исследованных кристаллов фотовольтаическое поле и эффект фоторефракции (наведенное двулучепреломление) минимальны для кристалла ниобата лития стехиометрического состава ($LiNbO_3$ стех). При этом величина диффузионного поля максимальна для $LiNbO_3$ стех (см. Таблицу 1). Из полученных данных видно, что кристалл $LiNbO_3 : Fe(0,009) : Mg(5,04)$ мол. % характеризуется промежуточными значениями величины эффекта фоторефракции и фотоэлектрических полей по сравнению с кристаллами стехиометрического и конгруэнтного составов, но минимальной шириной запрещенной зоны. Природа эффекта фоторефракции для исследованных кристаллов разная. За эффект фоторефракции в кристалле $LiNbO_3$ ответственны дефекты с локализованными на них электронами. Основными такими дефектами в номинально чистом кристалле конгруэнтного состава являются катионы Nb^{5+} , расположенные в позициях катионов Li^+ идеальной структуры (Nb_{Li}), в номинально чистом кристалле стехиометрического состава – дефекты в виде мелких ловушек электронов, так как, чем больше величина $R = Li / Nb$, тем меньше в кристалле дефектов Nb_{Li} [1]. В кристалле $LiNbO_3 : Fe(0,009) : Mg(5,04)$ мол. % при концентрации легирующей добавки магния приближающейся ко второму концентрационному порогу ($\sim 5,0$ мол. % MgO [1]) практически все структурные дефекты Nb_{Li} будут вытеснены катионами Mg^{2+} . Дефектами, ответственными за эффект фоторефракции являются катионы железа, которые в ниобате лития могут присутствовать в двух зарядовых состояниях Fe^{2+} и Fe^{3+} .

Таблица 1. Фотоэлектрические параметры ФИРС и ширина запрещенной зоны кристаллов ниобата лития при $t = 25^\circ C$

№ п/п	Кристалл	λ_k , нм	ΔE_g , эВ	$\lambda = 532$ нм, $I \sim 6,29$ Вт/см ²		
				E_{pv} , В/см	E_D , В/см	$\Delta n \cdot 10^{-5}$
1.	$LiNbO_3$ конг	334,2	$3,72 \pm 0,011$	5620	104	6,7
2.	$LiNbO_3$ стех	360,0	$3,48 \pm 0,01$	3178	1360	5,3
3.	$LiNbO_3 : Fe(0,009) : Mg(5,04)$ мол. %	382,4	$3,25 \pm 0,009$	4655	127	5,6

Следствием фоторефрактивного эффекта является ФИРС, которое представляет собой рассеяние когерентного оптического излучения на фотоиндуцированных мелкомасштабных неоднородностях показателя преломления среды. Для кристаллов $LiNbO_3$ конг, $LiNbO_3 : Fe(0,009) : Mg(5,04)$ и

$LiNbO_3 : Fe(0,02) : Zn(4,34)$ мол. % даже при сравнительно высокой интенсивности возбуждающего излучения ($I \sim 6,29$ Вт/см²) индикатриса ФИРС не раскрывается, а наблюдается только круговое рассеяние на статических структурных дефектах. Картина рассеяния не изменяется во времени и сохраняет форму близкую к кругу на протяжении всего эксперимента (см. рис. 1 (ряды 2-4)).

В то же время для кристалла $LiNbO_3$ стех (см. рис. 1 (ряд 1)), наблюдается раскрытие индикатрисы ФИРС (в течение ~ 60 с) с появлением ярко выраженной трехслойной спекл-структуры, которая существенно видоизменяется с течением времени. Угол рассеяния составляет 56° (см. рис. 1 (ряд 1)).

Рис. 1. Спекл-структура индикатрисы ФИРС ($P = 160$ мВт) и коноскопические картины ($P = 1$ и 90 мВт) кристаллов $LiNbO_3$ стех (1), $LiNbO_3$ конг (2), $LiNbO_3 : Fe(0,02) : Zn(4,34)$ мол. % (3) и $LiNbO_3 : Fe(0,009) : Mg(5,04)$ мол. % (4). Время полного раскрытия спекл-структуры индикатрисы ФИРС – 60 с.

Известно, что стехиометрический кристалл, выращенный из расплава с 58,6 мол. % Li_2O , отличается неоднородным показателем преломления вдоль оси роста. Кристалл $LiNbO_3$ стех обладает ярко выраженным ФИРС и для него наблюдаются значительно размытые коноскопические картины (см. рис. 1 (ряд 1)), свидетельствующие о наличии флуктуаций показателя преломления вдоль полярной оси (оси роста) кристалла.

Коноскопические картины кристалла $LiNbO_3$ конг (см. рис. 1 (ряд 2)), отвечают практически идеальным коноскопическим картинам одноосного оптически неактивного кристалла. Именно такой вид картин свидетельствует об оптической однородности образцов и хорошем оптическом качестве.

Для кристаллов $LiNbO_3 : Fe(0,009) : Mg(5,04)$ и $LiNbO_3 : Fe(0,02) : Zn(4,34)$ мол. % было обнаружено, что коноскопические картины, полученные как при малой (1 мВт), так и при большой (90 мВт) мощности лазерного излучения, практически соответствуют стандартным коноскопическим картинам одноосного кристалла. Имеются незначительные аномалии на периферии коноскопических картин, что может быть обусловлено некоторой оптической неоднородностью кристаллов, очевидно вследствие неравномерного вхождения примесей в структуру кристалла при его выращивании. Необходимо отметить, что коноскопические картины кристалла $LiNbO_3 : Fe(0,02) : Zn(4,34)$ мол. % гораздо менее дефектные, чем коноскопические картины кристалла $LiNbO_3 : Fe(0,009) : Mg(5,04)$ мол. %.

Очевидно, что отличие величин фотоэлектрических полей, эффекта фоторефракции и наличия ФИРС в исследованных кристаллах может быть обусловлено изменением зонной структуры и электрооптических свойств. Изменение электрооптических свойств, как известно, определяется поляризуемостью кислородно-октаэдрических кластеров MeO_6 (Me – основной или легирующий элемент) [1, 6, 7]. Поляризуемость кластеров MeO_6 определяется особенностями деформации («возмущением») легирующими добавками кислородных октаэдров O_6 и особенностями упорядочения структурных единиц катионной подрешетки вдоль полярной оси.

В Таблице 2 представлены значения частот и ширин линий в спектрах КРС кристаллов $LiNbO_3$ стех, $LiNbO_3$ конг и $LiNbO_3 : Fe(0,009) : Mg(5,04)$ мол. %, соответствующих фундаментальным колебаниям $E(TO)$ типа симметрии. Для кристалла $LiNbO_3 : Fe(0,009) : Mg(5,04)$ мол. % ширины линий в низкочастотной области спектра КРС, отвечающей колебаниям катионов (Li^+ , Nb^{5+} , примесные катионы) в октаэдрах, незначительно отличаются от

соответствующих ширин линий спектра кристалла $LiNbO_3$ конг (см. Таблицу 2). Это указывает на сохранение порядка в расположении катионов в октаэдрах структуры кристалла $LiNbO_3 : Fe(0,009) : Mg(5,04)$ мол. %. Из Таблицы 2 видно, что ширины линий в области колебаний атомов кислорода в кислородных октаэдрах $550-900\text{ см}^{-1}$ в спектре кристалла $LiNbO_3 : Fe(0,009) : Mg(5,04)$ мол. % значительно шире, чем в спектре кристаллов $LiNbO_3$ стех, $LiNbO_3$ конг. Это указывает на значительное «возмущение» кислородных октаэдров в структуре кристаллов $LiNbO_3 : Fe(0,009) : Mg(5,04)$ мол. %. На искажение кислородных октаэдров влияют, прежде всего, различия ионных радиусов легирующих катионов (Fe^{3+} , Mg^{2+}) и ионов Li^+ , Nb^{5+} , характер связей, образуемых катионами с ионами кислорода, а также особенности порядка в расположении основных и легирующих катионов и вакансий вдоль полярной оси.

Таблица 2. Основные параметры линий, проявляющихся в спектрах КРС монокристаллов $LiNbO_3$ стех, $LiNbO_3$ конг и $LiNbO_3 : Fe(0,009) : Mg(5,04)$ мол. % в геометрии рассеяния $Y(ZX)\bar{Y}$ ($E(TO)$)

$LiNbO_3$ стех		$LiNbO_3$ конг		$LiNbO_3 : Fe(0,009) : Mg(5,04)$ мол. %	
ν	S	ν	S	ν	S
152	7	152	12	153	11
240	9	240	11	240	12
268	10	268	14	266	17
324	10	324	13	328	18
371	17	371	23	372	26
434	10	434	14	436	16
578	16	576	15	574	27
630	20	626	25	626	47
876	20	876	30	875	43

Для голографии преимущество имеют стехиометрические кристаллы, отличающиеся низким значением коэрцитивного поля. Запись информации в стехиометрическом кристалле, очевидно, осуществляется по комбинированному механизму (фотовольтаический и диффузионный), что подтверждают данные Таблицы 1. Но при этом, в стехиометрических кристаллах при прохождении лазерного излучения присутствует такой мешающий фактор, как ФИРС (см. рис. 1), ограничивающий угловую селективность записи и считывания в этом голографическом материале [1]. Кристаллы $LiNbO_3 : Fe(0,009) : Mg(5,04)$ мол. % и, очевидно, $LiNbO_3 : Fe(0,02) : Zn(4,34)$ мол. % сочетают значительную величину изменения показателя преломления (эффекта фоторефракции),

минимальную ширину запрещенной зоны (см. Таблицу 1), при этом полностью отсутствует ФИРС.

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, photorefractive and ferroelectric switching / T. Volk, M. Wohlecke. – Berlin: Springer, 2008. – 249 p.
3. **Palatnikov, M.N.** Growth and concentration dependencies of rare-earth doped lithium niobate single crystals / M.N. Palatnikov, I.V. Biryukova, N.V. Sidorov et al. // Journal of Crystal Growth. – 2006. – V. 291. – I. 2. – P. 390-397.
4. **Максименко, В.А.** Фотоиндуцированные процессы в кристаллах ниобата лития / В.А. Максименко, А.В. Сюй, Ю.М. Карпец. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. – 96 с.
5. **Pikoul, O.Y.** Determination of optical sign of a crystal by conoscopic method / O.Y. Pikoul // Journal of Applied Crystallography. – 2010. – V. 43. – Part 5. – № 1. – P. 955-958.
6. **Abdi, F.** Electrooptic 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.
7. **Fontana, M.D.** Relationship between electro-optic, vibrational and dielectric properties in $BaTiO_3$ / M.D. Fontana, K. Laabidi, B. Jannot et al. // Solid State Communications. – 1994. – V. 92. – I. 10. – P. 827-830.

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, photorefractive and ferroelectric switching / T. Volk, M. Wohlecke. – Berlin: Springer, 2008. – 249 p.
3. **Palatnikov, M.N.** Growth and concentration dependencies of rare-earth doped lithium niobate single crystals / M.N. Palatnikov, I.V. Biryukova, N.V. Sidorov et al. // Journal of Crystal Growth. – 2006. – V. 291. – I. 2. – P. 390-397.
4. **Maksimenko, V.A.** Fotoinducirovannye processy v kristallah niobata litiya / V.A. Maksimenko, A.V. Syuj, YU.M. Karpec. – M.: FIZMATLIT, 2008. – 96 p.
5. **Pikoul, O.Y.** Determination of optical sign of a crystal by conoscopic method / O.Y. Pikoul // Journal of Applied Crystallography. – 2010. – V. 43. – Part 5. – № 1. – P. 955-958.
6. **Abdi, F.** Electrooptic 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.
7. **Fontana, M.D.** Relationship between electro-optic, vibrational and dielectric properties in $BaTiO_3$ / M.D. Fontana, K. Laabidi, B. Jannot et al. // Solid State Communications. – 1994. – V. 92. – I. 10. – P. 827-830.

**DEFECTIVE STRUCTURE AND PHOTOREFRACTIVE PROPERTIES OF DOUBLE
DOPED CRYSTALS $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe} : \text{Mg}$ AND $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe} : \text{Zn}$**

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

Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre

«Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences»

DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.628

Abstract: A comparative analysis of photorefractive properties was carried out for congruent, stoichiometric and double doped lithium niobate crystals: $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe}(0,009) : \text{Mg}(5,04)$ and $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe}(0,02) : \text{Zn}(4,34)$ mol %. These crystals are different in defect types, which are responsible for the effect of photorefraction. Band gap was shown to be minimal for double-doped crystals, photorefractive effect to be the same as for stoichiometric crystals, and photoinduced light scattering was not observed.

Keywords: single crystal, lithium niobate, doping, photoinduced light scattering, photorefractive effect, band gap.

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»

Сидоров Николай Васильевич – д.ф.-м.н., профессор, и.о. главного научного сотрудника с исполнением обязанностей зав. 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»

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»

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

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