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**

**PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS
OF THE STUDY OF CLUSTERS,
NANOSTRUCTURES AND
NANOMATERIALS**

**FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY
IZUČENIÂ KLASTEROV,
NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV**

выпуск 12

ТВЕРЬ 2020

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 журнале «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

<https://www.physchemaspects.ru>

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2020. – Вып. 12. – 908 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС77-47789 от 13.12.2011.

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров 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. Журнал предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials

Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2020

© Тверской государственный университет, 2020

УДК 34.882.4.536.361

Краткое сообщение

КОНЦЕНТРАЦИОННЫЙ ПОРОГ В КРИСТАЛЛАХ $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$

М.Н. Палатников, Н.В. Сидоров, А.В. Кадетова, Н.А. Теплякова, О.В. Макарова
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, Россия, Мурманская область, Апатиты, Академгородок, 26а
m.palatnikov@ksc.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.142

Аннотация: Выращена серия кристаллов ниобата лития, легированных тербием. Исследованы процессы кристаллизации кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ ($[\text{Tb}] = 0,1 - 2,89$ мас.%) и концентрационные зависимости их структурных характеристик. Проведены сравнительные исследования фоторефрактивных свойств кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ различного химического состава. В кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ обнаружен концентрационный порог вблизи $[\text{Tb}] \sim 2,2 - 2,3$ мас.%, в области которого наблюдаются аномалии физико-химических, оптических и структурных характеристик. **Ключевые слова:** монокристалл, ниобат лития, легирование, тербий, структурные характеристики, фоторефрактивные свойства, концентрационный порог.

1. Введение и постановка задачи

Активно-нелинейные кристаллы сочетают в себе лазерные свойства и нелинейно-оптические свойства матрицы-основы [1-3]. Была показана возможность создания на основе кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ лазеров, излучающих в синей области спектра [4]. Влияние легирующего катиона на свойства кристаллов LiNbO_3 носит скачкообразный характер [5-7], что определяется термином «концентрационный порог» (КП). Наибольшее изменение структуры кристаллов наблюдается при достижении КП [6-8].

Целью работы является исследование концентрационных зависимостей физико-химических, оптических и структурных характеристик кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ ($[\text{Tb}] = 0,1 - 2,89$ мас.%). Для оценки системы расплав-кристалл использован коэффициент распределения K_p , являющийся отношением концентрации примеси в кристалле $C_{кр}$ к ее концентрации в расплаве C_p . Структуру кристаллов исследовали на дифрактометре ДРОН-6. Фотоиндуцированное рассеяние света (ФИРС) возбуждалось лазером Nd:YAG (MLL-100) ($\lambda_0 = 532,0$ нм, $P = 160$ мВт).

2. Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены зависимости K_p и параметров элементарной ячейки от концентрации примеси в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$. Величина K_p при $[\text{Tb}] = 0,1$ мас.% близка к 1 и почти не изменяется в диапазоне

концентрации примеси 0,48–2,24 мас. % ($K_p \approx 0,96–0,97$), а при $[Tb] > 2,24$ мас. % резко уменьшается до величины $K_p = 0,83$ (см. рис. 1 а и Таблицу 1). Параметр c с ростом концентрации примеси уменьшается, а параметр a растет (см. рис. 1 б, рис. 1 в). При достижении концентрации тербия 2,24 мас. % параметр c начинает расти, а параметр a уменьшаться (см. рис. 1 б, рис. 1 в), что обусловлено наличием КП при концентрации тербия $\sim 2,2–2,3$ мас. %.

Рис. 1. Концентрационные зависимости: а– K_p в кристаллах $LiNbO_3:Tb$; б, в– параметров элементарной ячейки кристаллов $LiNbO_3:Tb$.

Таблица 1. Характеристики расплава и кристаллов $LiNbO_3:Tb$.

№ кристалла $LiNbO_3:Tb$	$[Tb]$ в расплаве $LiNbO_3:Tb$, мас. %	$[Tb]$ в кристалле $LiNbO_3:Tb$, мас. %	Коэффициент распределения, K_p
1	0,1	0,1	1,0
2	0,495	0,48	0,97
3	1,46	1,42	0,97
4	2,33	2,24	0,96
5	2,82	2,54	0,9
6	3,48	2,89	0,83

После уточнения профильных параметров рентгенограммы уточнялись структурные характеристики кристаллов: координаты атомов, коэффициенты заполнения позиций (см. Таблицу 2).

Анализ Таблицы 2 позволяет отметить следующее:

- 1) во всех образцах $LiNbO_3:Tb$ нет избыточного ниобия, но есть вакансии V_{Nb} . Ниобий в образцах № 1-4 появляется в пустых октаэдрах;
- 2) в образцах $LiNbO_3:Tb$ № 1-4 катионы тербия входят в позиции лития, образуя дефекты Tb_{Li} . Заселенность тербием позиций лития достигает максимума при $\sim 2,24$ мас. %;

3) В образцах № 5 и 6 тербий вытесняет ниобий из пустых октаэдров в позиции лития с образованием Nb_{Li} , оставаясь также и в позициях лития (Tb_{Li}).

Таблица 2. Уточнённые значения координат атомов (x/a , y/b , z/c) и коэффициентов заполнения позиций G в кристаллах $LiNbO_3:Tb$.

	G	x/a	y/b	z/c		G	x/a	y/b	z/c
Образец 1: $C_g = 0,1$ мас. % ($R_{wp}(\%) = 8,04$; $R_p(\%) = 8,61$)					Образец 2: $C_g = 0,48$ мас. % ($R_{wp}(\%) = 6,84$; $R_p(\%) = 4,75$)				
Nb	0,93	0	0	0	Nb	0,964	0	0	0
O	1,00	0,057	0,349	0,066	O	1,00	0,051	0,350	0,063
Li	0,96	0	0	0,282	Li	0,98	0	0	0,280
Nb_{Li}	0,022	0	0	0,158	Nb_{okt}	0,013	0	0	0,12
Tb_{Li}	0,004	0	0	0,29	Tb_{Li}	0,006	0	0	0,289
Образец 3: $C_g = 1,42$ мас. % ($R_{wp}(\%) = 6,93$; $R_p(\%) = 4,68$)					Образец 4: $C_g = 2,24$ мас. % ($R_{wp}(\%) = 7,46$; $R_p(\%) = 6,74$)				
Nb	0,965	0	0	0	Nb	0,946	0	0	0
O	1,00	0,051	0,350	0,063	O	1,00	0,061	0,348	0,065
Li	0,98	0	0	0,281	Li	0,97	0	0	0,281
Nb_{okt}	0,013	0	0	0,122	Nb_{okt}	0,022	0	0	0,125
Tb_{Li}	0,01	0	0	0,287	Tb_{Li}	0,029	0	0	0,265
Образец 6: $C_g = 2,89$ мас. % ($R_{wp}(\%) = 5,63$; $R_p(\%) = 5,31$)					Здесь приняты следующие обозначения: C_g – концентрация примеси в верхней (конусной) части кристаллической буллы; R_{wp}, R_p – весовой профильный и профильный факторы недоверности, характеризующие степень совпадения экспериментальной и теоретической рентгенограмм в каждой точке; Nb_{okt}, Tb_{okt} – катионы, расположенные в вакантных октаэдрах.				
Nb	Nb	0,97	0	0					
O	O	1,00	0,054	0,35					
Li	Li	0,95	0	0					
Nb_{okt}	Nb_{okt}	0,014	0	0					
Tb_{Li}	Tb_{Li}	0,01	0	0					
Tb_{okt}	Tb_{okt}	0,015	0	0					

Введение в кристалл $LiNbO_3$ тербия вплоть до концентрации $\leq 2,24$ мас. % подавляет фоторефрактивный эффект (см. рис. 2). По фоторефрактивным свойствам кристаллы $LiNbO_3:Tb$ ($[Tb] \leq 2,24$ мас. %) близки к сильно легированным кристаллам $LiNbO_3:Mg$ и $LiNbO_3:Zn$ [9]. Временные зависимости картин ФИРС в кристаллах $LiNbO_3:Tb$ ($[Tb] \leq 2,24$ мас. %) представлены на рис. 2. Из рис. 2 видно, что картины ФИРС для кристаллов $LiNbO_3:Tb$ ($[Tb] \leq 2,24$ мас. %) не изменяются во времени. Для этих кристаллов (так же, как для сильно легированных

кристаллов $LiNbO_3:Mg$ и $LiNbO_3:Zn$ [9]) фоторефрактивный отклик отсутствует. Картина рассеяния кристаллов $LiNbO_3:Tb$ ($[Tb] \leq 2,24$ мас.%) сохраняет форму на протяжении всего эксперимента (см. рис. 2 (1)). Исследования ФИРС однозначно подтверждают наличие КП для кристаллов $LiNbO_3:Tb$.

Рис. 2. Картины ФИРС кристаллов $LiNbO_3:Tb$: 1 – $[Tb] = 1,42$ мас.%; 2 – $[Tb] = 2,54$ мас.%. Параметры эксперимента: $\lambda_0 = 532,0$ нм, $P = 160$ мВт, $T = 300$ К.

Так, для кристаллов $LiNbO_3:Tb$ № 5 и 6 ($[Tb] = 2,54$ и $2,89$ мас.%) наблюдается раскрытие индикатрисы ФИРС (угол раскрытия $\theta = 27^\circ$, см. рис. 2, серия 2). Для $LiNbO_3:Tb$ № 5 и 6 характерен сильный фоторефрактивный отклик и наблюдается раскрытие индикатрисы ФИРС с появлением спекл-структуры (см. рис. 2, серия 2). В отличие от кругового рассеяния, наблюдавшегося для кристаллов $LiNbO_3:Tb$ № 1-4 (см. рис. 2, серия 1), здесь наблюдается рассеяние света на дефектах, наведенных лазерным излучением (см. рис. 2, серия 2). Рассеянный свет интерферирует с возбуждающим лазерным излучением, формируя сложную картину минимумов и максимумов интенсивности (спекл-структуру). Для кристаллов $LiNbO_3:Tb$ № 5 и 6 наблюдается трехслойная спекл-структура картины ФИРС (см. рис. 2, серия 2).

Таким образом, для создания лазеров с нелинейно-оптическим преобразованием излучения накачки можно рекомендовать «допороговые» кристаллы $LiNbO_3:Tb$ с концентрацией тербия $\sim 2,2-2,3$ мас.%. Во-первых, для этих кристаллов коэффициент распределения K_p близок к единице, что позволяет выращивать кристаллы с высокой композиционной

и оптической однородностью. Во-вторых, «допороговые» кристаллы $LiNbO_3:Tb$ характеризуются высокой стойкостью к оптическому повреждению (см. рис. 2, серия 1).

3. Заключение

Исследованы процессы кристаллизации, концентрационные зависимости оптических и структурных характеристик, а также дефектной структуры кристаллов $LiNbO_3:Tb$ ($[Tb]=0,1-2,89$ мас.%). Для кристаллов $LiNbO_3:Tb$ обнаружен КП вблизи концентрации примеси $\sim 2,2-2,3$ мас.%. КП проявляется на концентрационных зависимостях физико-химических, структурных и оптических характеристик. Сравнительные исследования фоторефрактивных свойств кристаллов $LiNbO_3:Tb$ показали резкое уменьшение стойкости к оптическому повреждению в «послепороговых» кристаллах $LiNbO_3:Tb$ ($[Tb]>\sim 2,2-2,3$ мас.%). Для создания лазеров с нелинейно-оптическим преобразованием излучения накачки рекомендованы «допороговые» кристаллы $LiNbO_3:Tb$ с ($[Tb]<\sim 2,2-2,3$ мас.%), поскольку для этих кристаллов коэффициент распределения K_p близок к единице, что позволяет выращивать кристаллы с высокой композиционной и оптической однородностью. К тому же, «допороговые» кристаллы $LiNbO_3:Tb$ характеризуются высокой стойкостью к оптическому повреждению.

Библиографический список:

1. Кузьминов, Ю.С. Электрооптический и нелинейно-оптический кристалл ниобата лития / Ю.С. Кузьминов. – М.: Наука, 1987. – 264 с.
2. Rauber, A. Chemistry and physics of lithium niobate / A. Rauber. In: Current Topics in Materials Science; ed. by E. Kaldis. – Amsterdam: North-Holland Publishing Company, 1978. – V. 1. – P. 481-601.
3. Abrahams, S.C. Properties of lithium niobate / S.C. Abrahams. – New York: Pergamon, 1989. – 234 p.
4. Ryba-Romanowski, W. Influence of temperature on luminescence of terbium ions in $LiNbO_3$ / W. Ryba-Romanowski, S. Golab, G. Dominiak-Dzik, et al. // Applied physics letters. – 2001. – V. 78. – I. 23. – P. 3610-3611. DOI: doi.org/10.1063/1.1376660.
5. Волк, Т.Р. Нефоторефрактивные примеси в ниобате лития: магний и цинк / Т.Р. Волк, Н.М. Рубинина // Физика твердого тела. – 1991. – Т. 33. – № 4. – С. 1192-1201.
6. 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. 612-617. DOI: 10.1134/S106377450804007X.
7. 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.

8. **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. DOI: 10.7868/S0002337X15040120.

9. **Palatnikov, M.N.** Concentration threshold effect on properties of zink-doped lithium niobate crystals / M.N. Palatnikov, N.V. Sidorov, D.V. Manukovskaya, et al. // Journal of American Ceramic Society. – 2017. – V. 100. – I.8. – P. 3703-3711. DOI: 10.1111/jace.14851.

References:

1. **Kuz'minov, Yu.S.** Elektroopticheskii i nelineino-opticheskii kristall niobata litiya [Electrooptical and nonlinear optical lithium niobate crystal] / Yu.S. Kuz'minov. – М.: Nauka, 1987. – 264 p. (In Russian).

2. **Rauber, A.** Chemistry and physics of lithium niobate / A. Rauber. In: Current Topics in Materials Science; ed. by E. Kaldis. – Amsterdam: North-Holland Publishing Company, 1978. – V. 1. – P. 481-601.

3. **Abrahams, S.C.** Properties of lithium niobate / S.C. Abrahams. – New York: Pergamon, 1989. – 234 p.

4. **Ryba-Romanowski, W.** Influence of temperature on luminescence of terbium ions in $LiNbO_3$ / W. Ryba-Romanowski, S. Golab, G. Dominiak-Dzik, et al. // Applied physics letters. – 2001. – V. 78. – I. 23. – P. 3610-3611. DOI: doi.org/10.1063/1.1376660.

5. **Volk, T.R.** Non-photorefractive impurities in lithium niobate: magnesium and zinc / T.R. Volk, N.M. Rubinina // Solid State Physics. – 1991. – V. 33. – I. 4. – P. 1192-1201. (In Russian).

6. **Chernaya, T.S.** Threshold concentrations in zinc-doped lithium niobate crystals and their structural conditionality / T.S. Chernaya, T.R. Volk, I.A. Verin, V.I. Simonov // Crystallography Reports. – 2008. – V. 53. – I. 4. – P. 573-578. DOI: 10.1134/S106377450804007X.

7. **Sidorov, N.V.** Niobat litiya: defekty, fotorefraktsiya, kolebatel'nyi spektr, polyaritony [Lithium niobate: defects, photorefractive impurities, vibrational spectrum, polaritons / N.V. Sidorov, T.R. Volk, B.N. Mavrin, V.T. Kalinnikov. – М.: Nauka, 2003. – 255 p. (In Russian).

8. **Palatnikov, M.N.** Growth of heavily doped $LiNbO_3 < Zn >$ crystals / M.N. Palatnikov, I.V. Biryukova, O.V. Makarova, et al. // Inorganic Materials. – 2015. – V. 51. – I. 4. – P. 375-379. DOI: 10.1134/S0020168515040123.

9. **Palatnikov, M.N.** Concentration threshold effect on properties of zink-doped lithium niobate crystals / M.N. Palatnikov, N.V. Sidorov, D.V. Manukovskaya, et al. // Journal of American Ceramic Society. – 2017. – V. 100. – I. 8. – P. 3703-3711. DOI: 10.1111/jace.14851.

Short Communication

CONCENTRATION THRESHOLD IN $LiNbO_3 : Tb$ CRYSTALS

M.N. Palatnikov, N.V. Sidorov, A.V. Kadetova, N.A. Teplyakova, O.V. Makarova

*Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre
of the Russian Academy of Sciences», Apatity, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.142

Abstract: A series of lithium niobate crystals doped with terbium was grown. Processes of crystallization and concentration dependences of structural characteristics were studied in

LiNbO₃:Tb ([Tb]=0,1–2,89 wt. %) crystals. Comparative studies of the photorefractive properties of crystals *LiNbO₃:Tb* of various chemical composition are carried out. A concentration threshold was determined in *LiNbO₃:Tb* crystals near [Tb] ~ 2,2 – 2,3 wt. %. Anomalies of physico-chemical, optical and structural characteristics are observed in this area.

Keywords: *single crystal, lithium niobate, doping, terbium, structural characteristics, photorefractive properties, concentration threshold.*

Палатников Михаил Николаевич – д.т.н., главный научный сотрудник 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»

Сидоров Николай Васильевич – д.ф.-м.н., профессор, главный научный сотрудник 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»

Кадетова Александра Владимировна – аспирант 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»

Макарова Ольга Викторовна – к.ф.-м.н., старший научный сотрудник лаборатории высокотемпературной химии и электрохимии 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»

Mikhail N. Palatnikov – Dr. Sc., 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»

Nikolay V. Sidorov – Dr. Sc., Professor, 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»

Alexandra V. Kadetova – postgraduate student, 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 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»

Olga V. Makarova – Ph. D., Senior Researcher of laboratory of high-temperature chemistry and electrochemistry, Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences»

Поступила в редакцию/received: 01.06.2020; после рецензирования/revised: 12.06.2020; принята/accepted 01.07.2020.