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

РАСЧЕТ КОНЦЕНТРАЦИИ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ КАТИОННОЙ ПОДРЕШЕТКИ И ГИДРОКСИЛЬНЫХ ГРУПП В КРИСТАЛЛАХ НИОБАТА ЛИТИЯ РАЗНОГО СОСТАВА

Н.А. Теплякова, Н.В. Сидоров, 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, Россия, Мурманская область, Апатиты, Академгородок, 26а
n.tepliakova@ksc.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.200

Аннотация: Исследованы ИК-спектры поглощения в области валентных колебаний OH – групп кристаллов ниобата лития стехиометрического и конгруэнтного составов. Рассчитана концентрация OH – групп, отношение Li/Nb , а также концентрация точечных дефектов Nb_{Li} и V_{Li} . Результаты расчетов совпадают с литературными данными и подтверждаются фазовой диаграммой ниобата лития. Показано, что увеличение количества свободных протонов (вносящих вклад в проводимость) может обуславливать более высокие электропроводность, скорость термической фиксации голограмм и снижение эффекта фоторефракции.

Ключевые слова: монокристалл, ниобат лития, дефекты, ИК-спектры поглощения, валентные колебания OH – групп.

1. Введение

Многие физические свойства оптических материалов на основе нелинейно-оптического кристалла ниобата лития $LiNbO_3$ (величина коэрцитивного поля, положение фундаментального края оптического поглощения, стойкость к повреждению оптическим излучением и др.) могут быть улучшены путем изменения состояния дефектности его структуры. При этом состояние дефектности кристалла существенно зависит от стехиометрии (отношения Li/Nb) и наличия легирующих добавок. В кристаллической решетке конгруэнтного кристалла $LiNbO_3$, согласно модели компенсации Li -вакансий [1], присутствует ~1 мол.% точечных дефектов Nb_{Li} и ~4 мол.% точечных дефектов V_{Li} . В структуре идеального стехиометрического кристалла этих дефектов нет [1]. Наличие точечных дефектов Nb_{Li} , являющихся глубокими электронными ловушками, существенно влияет на фоторефрактивные свойства кристаллов $LiNbO_3$ [1, 2]. Кроме того, в кристаллах $LiNbO_3$, выращенных в атмосфере воздуха, всегда присутствуют протоны и атомы водорода, связанные с атомами кислорода водородной связью. Присутствие OH – групп играет важную роль в формировании особенностей дефектной структуры и физических характеристик кристалла: повышает низкотемпературную проводимость, понижает эффект фоторефракции и величину коэрцитивного поля [2, 3].

2. Постановка задачи

В данной работе по ИК-спектрам поглощения в области частот валентных колебаний водородных связей исследовано влияние стехиометрии кристалла ниобата лития на концентрацию точечных дефектов Nb_{Li} и V_{Li} , концентрацию $ОН$ –групп и характер комплексных дефектов, связанных с $ОН$ –группами.

Выращивание кристаллов $LiNbO_3$ конг производилось в воздушной атмосфере из конгруэнтного расплава методом Чохральского на модернизированной установке «Кристалл-2», оснащенной системой автоматического контроля диаметра кристалла. Использовалась гранулированная шихта конгруэнтного состава с высокой насыпной плотностью, полученная методом синтеза-грануляции. Кристаллы $LiNbO_3$ стех выращивались из расплава с ~58,6 мол.% Li_2O . Более подробно выращивание номинально чистых кристаллов описано в работе [4]. Монодоменизация кристаллов осуществлялась методом высокотемпературного электродиффузионного отжига в условиях приложения постоянного электрического напряжения. Контроль степени монодоменичности осуществлялся методом анализа частотной зависимости электрического импеданса и путем определения величины статического пьезомодуля кристаллической були. Образцы для исследования вырезались из монодоменизированных кристаллов в форме прямоугольных параллелепипедов, ребра которых совпадали по направлению с кристаллофизическими осями кристалла. Грани параллелепипедов тщательно полировались.

Регистрация спектров ИК-поглощения производилась в вакууме с помощью спектрометра IFS 66 v/s фирмы Bruker.

3. Результаты и обсуждение

В Таблице 1 приведены значения параметров линий спектров ИК-поглощения исследованных монокристаллов в области $3420–3550\text{ см}^{-1}$, в которой проявляются валентные колебания $ОН$ –групп. Видно, что ширина полос в спектре кристалла $LiNbO_3$ стех существенно меньше, чем в спектре кристалла $LiNbO_3$ конг (см. Таблицу 1), что указывает на более упорядоченное расположение $ОН$ –групп в кристалле стехиометрического состава. Считается, что полоса с частотой $3465–3466\text{ см}^{-1}$ является характерной для стехиометрического кристалла высокой степени структурного совершенства, в структуре которого существует только одна позиция атома водорода [5]. Полосу с частотой $3480–3485\text{ см}^{-1}$ считают характерной для конгруэнтного кристалла и относят к валентным колебаниям комплекса $V_{Li}–ОН$ [6]. В работе [7] показано, что величина отношения интенсивностей

линий с частотами 3480 и 3465 см⁻¹ практически линейно уменьшается с увеличением величины Li/Nb . Исследование интенсивностей этих линий позволяет с более высокой точностью (0,01 мол.% Li_2O), чем другими методами, определить величину Li/Nb [7]. В то же время, например, определение концентрации Li_2O по величине температуры Кюри дает точность не более 0,1 мол.% Li_2O .

Таблица 1. Значения частот (ν , см⁻¹), ширин (S , см⁻¹) и интенсивностей (I , отн. ед.) линий в ИК-спектрах поглощения, отношения Li/Nb , концентрации точечных дефектов Nb_{Li} и V_{Li} (мол.%) и OH^- – групп ($C(OH^-)/\text{см}^{-3}$) в кристаллах $LiNbO_3$ конг и $LiNbO_3$ стех при $t = 25^\circ\text{C}$.

Кристалл	ν	I	S	Li/Nb	$C(Nb_{Li})$	$C(V_{Li})$	$C(OH^-)$
$LiNbO_3$ конг	3467	0,04	10,22	0,946	0,91	3,63	$8,15 \cdot 10^{16}$
	3483	0,18	23,08				
	3486	0,34	27,85				
	3490	0,06	12,51				
$LiNbO_3$ стех	3465	0,25	6,44	1,000	0	0	$4,03 \cdot 10^{16}$
	3480	0,17	7,77				
	3488	0,06	10,19				
	3498	0,01	9,37				

Отношение Li/Nb с высокой точностью (до 0,01 мол.%) можно рассчитать из значения края фундаментального поглощения [8], однако для этого эксперимент необходимо проводить на тонких пластинах (0,5–1,0 мм) кристаллов $LiNbO_3$. Кроме того, исследуемые кристаллы не должны иметь полос поглощения в области самого края фундаментального поглощения, как это имеет место, например, в кристаллах, легированных катионами Fe , Cu и др.

Для определения отношения Li/Nb в кристаллах, имеющих полосы поглощения непосредственно в области края фундаментального поглощения, по ИК-спектрам поглощения в работе [8] была предложена следующая методика. Для спектра каждого кристалла были вычислены отношения интегральной интенсивности полосы с максимумом при 3466 см⁻¹ к общей интегральной интенсивности ИК-спектра поглощения. На основании построенной зависимости отношений этих интенсивностей линий, от ранее полученных по краю фундаментального поглощения значений Li/Nb , можно определить отношения Li/Nb для случаев, когда кристаллы легированы фотохромными или фоторефрактивными примесями, поглощающими в видимой и УФ областях спектра [8]. Очевидно, эту методику определения отношения Li/Nb можно применить и для других кристаллов $LiNbO_3$, например, для образцов, толщиной > 1 мм,

для которых невозможно определить отношение Li/Nb по краю фундаментального оптического поглощения. В данной работе исследованные образцы имели толщину 4 мм. Результаты наших расчетов отношения Li/Nb (определенного по ИК-спектру поглощения по методике [8]) представлены в Таблице 1.

Зная величину Li/Nb , можно рассчитать концентрацию точечных дефектов в кристалле $LiNbO_3$. В работе [8], были предложены эмпирические формулы для оценки концентрации точечных дефектов Nb_{Li} и V_{Li} в кристаллической решетке номинально чистых кристаллов $LiNbO_3$. Концентрацию OH – групп можно рассчитать из спектра ИК-поглощения по методу Клавира [9]. Результаты расчета представлены в Таблице 1. Видно, что количество OH – групп минимальное в кристалле $LiNbO_3$ стех. Уменьшение количества связанных OH – групп, вероятно, приводит к увеличению количества свободных протонов в кристалле $LiNbO_3$ стех, что может обуславливать более высокие электропроводность и скорость термической фиксации голограмм в этом кристалле по сравнению с кристаллом $LiNbO_3$ конг [1, 2]. Рассчитанное количество дефектов Nb_{Li} и V_{Li} , а также величина отношения Li/Nb (см. Таблицу 1) в структуре номинально чистых кристаллов $LiNbO_3$ стехиометрического и конгруэнтного составов совпадает с литературными данными [1].

4. Заключение

Таким образом, по ИК-спектрам поглощения в области валентных колебаний водородных связей рассчитана концентрация OH – групп, отношение Li/Nb , а также концентрация точечных дефектов Nb_{Li} и V_{Li} в кристаллической решетке номинально чистых кристаллов $LiNbO_3$ стехиометрического и конгруэнтного составов. Показано, что величина Li/Nb равна единице для стехиометрического кристалла ($LiNbO_3$ стех), выращенного из расплава с ~58,6 мол.% Li_2O , а для конгруэнтного кристалла равна 0,946, что подтверждается фазовой диаграммой ниобата лития и хорошо совпадает с определением величины Li/Nb по температуре Кюри. Расчет количества OH – групп показал минимальное содержание атомов водорода в кристалле $LiNbO_3$ стех по сравнению с кристаллом $LiNbO_3$ конг. Рассчитанное, согласно использованной методике, количество дефектов Nb_{Li} и V_{Li} в структуре кристаллов $LiNbO_3$ стехиометрического и конгруэнтного составов совпадает с литературными данными.

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. – 250 p. DOI: 10.1007/978-3-540-70766-0.
3. **Cabrera, J.M.** Hydrogen in lithium niobate / J.M. Cabrera, J. Olivares, M. Carrascosa, et al. // *Advances in Physics*. – 1996. – V. 45. – I. 5. – P. 349-392. DOI: 10.1080/00018739600101517.
4. **Палатников, М.Н.** Фундаментальные аспекты технологии сильно легированных кристаллов ниобата лития / М.Н. Палатников, Н.В.Сидоров, О.В.Макарова, И.В. Бирюкова. – Апатиты: КНЦ РАН, 2017. –241 с.
5. **Lengyel, K.** Growth, defect structure, and THz application of stoichiometric lithium niobate / K. Lengyel, Á. Péter, L. Kovács, et al. // *Applied Physics Reviews*. – 2015. – V. 2. – I. 4.–P. 040601-1-040601-28. DOI: /10.1063/1.4929917.
6. **Iyi, N.** Comparative study of defect structures in lithium niobate with different compositions / N. Iyi, K. Kitamura, F. Izumi, et al. // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1992. – V. 101. – I. 2.– P. 340-352. DOI: 10.1016/0022-4596(92)90189-3.
7. **Dravecz, G.** Determination of the crystal composition from the *OH* – vibrational spectrum in lithium niobate / G. Dravecz, L.Kovács // *Applied Physics B: Lasers and Optics*.– 2007. – V. 88. – I. 2.– P. 305-307. DOI: 10.1007/s00340-007-2704-9.
8. **Саллум, М.И.** Исследование состава кристаллов ниобата лития методами оптической спектроскопии / М.И. Саллум, О.С. Грунский, А.А. Маньшина и др. // *Известия РАН. Серия химическая*.– 2009.– Т. 73.– № 11.– С. 2162-2166.
9. **Klauer, S.** Influence of the *H – D* isotopic substitution on the protonic conductivity in *LiNbO₃* crystal / S. Klauer, M. Wöhlecke, S. Kapphan // *Physical Review B*. – 1992. – V. 45. – I. 6. – P. 2786-2799. DOI: 10.1103/physrevb.45.2786.

References:

1. **Sidorov, N.V.** Niobat litiya: defekty, fotorefraktsiya, kolebatel'nyi spektr, polyaritony [Lithium niobate: defects, photorefractive, vibrational spectrum, polaritons] / N.V. Sidorov, T.R. Volk, B.N. Mavrin, V.T. Kalinnikov. – M.: Nauka, 2003. – 255 p. (In Russian).
2. **Volk, T.** Lithium niobate. Defects, photorefractive and ferroelectric switching / T. Volk, M. Wohlecke. – Berlin: Springer, 2008. – 250 p. DOI: 10.1007/978-3-540-70766-0.
3. **Cabrera, J.M.** Hydrogen in lithium niobate / J.M. Cabrera, J. Olivares, M. Carrascosa, et al. // *Advances in Physics*. – 1996. – V. 45. – I. 5. – P. 349-392. DOI: 10.1080/00018739600101517.
4. **Palatnikov, M.N.** Fundamental'nye aspekty tekhnologii sil'no legirovannykh kristallov niobata litiya [Fundamental aspects of the technology of heavily doped lithium niobate crystals] / M.N. Palatnikov, N.V. Sidorov, O.V. Makarova, I.V. Biryukova. – Apatity: KSC RAS, 2017. – 241 p. (In Russian).
5. **Lengyel, K.** Growth, defect structure, and THz application of stoichiometric lithium niobate / K. Lengyel, Á. Péter, L. Kovács, et al. // *Applied Physics Reviews*. – 2015. – V. 2. – I. 4. – P. 040601-1-040601-28. DOI: /10.1063/1.4929917.
6. **Iyi, N.** Comparative study of defect structures in lithium niobate with different compositions / N. Iyi, K. Kitamura, F. Izumi, et al. // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1992. – V. 101.

- I. 2. – P. 340-352. DOI: 10.1016/0022-4596(92)90189-3.
7. **Dravecz, G.** Determination of the crystal composition from the *OH* – vibrational spectrum in lithium niobate / G. Dravecz, L. Kovács // *Applied Physics B: Lasers and Optics*. – 2007. – V. 88. – I. 2. – P. 305-307. DOI: 10.1007/s00340-007-2704-9.
8. **Salloum, M.Y.** Investigation of lithium niobate composition by optical spectroscopy methods / M.Y. Salloum, O.S. Grunsky, A.A. Man'shina, et al. // *Russian Chemical Bulletin*. – 2009. – V. 58. – I. 11. – P. 2228-2232. DOI: 10.1007/s11172-009-0310-1.
9. **Klauer, S.** Influence of the *H* – *D* isotopic substitution on the protonic conductivity in *LiNbO₃* crystal / S. Klauer, M. Wöhlecke, S. Kapphan // *Physical Review B*. – 1992. – V. 45. – I. 6. – P. 2786-2799. DOI: 10.1103/physrevb.45.2786.

Short Communication

**CALCULATION OF THE POINT DEFECT CONCENTRATION OF THE CATION
SUBLATTICE AND HYDROXYL GROUPS IN LITHIUM NIOBATE CRYSTALS OF
DIFFERENT COMPOSITION**

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/2020.12.200

Abstract: The IR absorption spectra in the region of stretching vibrations of *OH* – groups of lithium niobate crystals of stoichiometric and congruent compositions are studied. The results of calculations of the *OH* – groups concentration, the *Li* / *Nb* ratio and the concentration of point defects *Nb_{Li}* and *V_{Li}* coincide with the literature data. The phase diagram of lithium niobate confirms these results. It is shown that an increase in the number of free protons that contribute to conductivity can lead to reducing the optical damage and higher electrical conductivity and the rate of thermal fixation of holograms.

Keywords: *single crystal, lithium niobate, defects, IR absorption spectra, stretching vibrations of OH – group.*

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, 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»

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»

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, 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., 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»

Поступила в редакцию/received: 11.06.2020; после рецензирования/revised: 26.06.2020; принята/accepted 01.07.2020.