

УДК 537.226.3:539.24+548.7

## ВЗАИМОСВЯЗЬ ОПТИЧЕСКОЙ И РАДИАЦИОННОЙ СТОЙКОСТИ КРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ РАЗЛИЧНОГО ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА

М.Н. Палатников<sup>1</sup>, Н.В. Сидоров<sup>1</sup>, О.В. Макарова<sup>1</sup>, Д.В. Иваненко<sup>1</sup>,  
С.Л. Панасюк<sup>2</sup>, Е.Р. Куркамгулова<sup>2</sup>, И.В. Юдин<sup>2</sup>

<sup>1</sup>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  
palat\_mn@chemy.kolasc.net.ru

<sup>2</sup>ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический  
институт (технический университет)»  
190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский пр., 26  
panasiuk.sergey1956@yandex.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.347

**Аннотация:** Исследованы оптические характеристики номинально чистых и легированных катионами  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Gd^{3+}$ ,  $B^{3+}$  кристаллов  $LiNbO_3$ . Исследована радиационная стойкость  $\beta$ - и  $\gamma$ -облученных кристаллов  $LiNbO_3 : Zn$ . Установлены особенности оптического пропускания кристаллов  $LiNbO_3 : Zn$  в зависимости от типа и дозы облучения, концентрации легирующей добавки.

**Ключевые слова:** кристаллы, легирование, ниобат лития, фоторефрактивный эффект,  $\beta$ - и  $\gamma$ -облучение, оптическая и радиационная стойкость.

### 1. Введение

Сегнетоэлектрические кристаллы ниобата лития  $LiNbO_3$  привлекают внимание специалистов интегральной и нелинейной оптики, акустоэлектроники, квантовой электроники, физики твердого тела [1-2]. Ряд приложений оптических устройств на основе  $LiNbO_3$  предполагает их эксплуатацию в условиях воздействия ионизирующего излучения (ИИ). Возникновение центров окраски, образующихся при захвате носителей заряда собственными и примесными дефектами решетки – одно из наиболее ярких проявлений образования дефектов в  $LiNbO_3$ . [3-5]. При низкоэнергетическом облучении (10–100 кэВ) воздействие ИИ сводится к возбуждению вторичных электронов. В оксидах  $F$ -центры (т.е. анионные вакансии, захватившие электрон) образуются лишь под воздействием облучения с энергией не менее 1 МэВ [6]. При облучении первоначально происходит перестройка уже имеющейся дефектной структуры [7] и только затем образуются качественно новые дефекты. Для  $LiNbO_3$  перестройка собственной дефектной структуры заключается в неравновесной перезарядке ионов переходных металлов и образовании поляронов на основе антиструктурных дефектов  $Nb_{Li}$  [8].

## 2. Экспериментальная часть

Для регистрации спектров КРС, катодолюминесценции (15 кВ, 50 нА) и пропускания из кристаллов вырезались образцы в виде параллелепипедов размерами  $6 \times 7 \times 8$  мм<sup>3</sup>. Регистрация спектров КРС осуществлялась с помощью спектрографа Т64000. Образцы кристаллов  $LiNbO_3:Zn$  облучали на источнике  $\beta$ -излучения с радионуклидами  $Sr^{90} + Y^{90}$  типа БИС-20, активностью  $6.9 \times 10^{10}$  Бк. Максимальная энергия в спектре бета-частиц – 2,26 МэВ. Мощность поглощенной дозы определяли с помощью ферросульфатного дозиметра. Оптические спектры измеряли на спектрофотометре Specord M40. Облучение кристаллов производилось также на установке МРХ- $\gamma$ -20 от источника  $Co^{60}$ . Мощность дозы  $\gamma$ -излучения составляла  $\sim 0,5$  Гр/с. Доза облучения составляла  $\sim 20-40$  кГр.

## 3. Результаты и обсуждение

В катионной подрешетке  $LiNbO_3$  формируется упорядоченная подрешетка точечных дефектов, которая дает свой спектр КРС в виде малоинтенсивных («лишних») линий (см. рис. 1). Количество «лишних» линий приблизительно равно количеству линий, соответствующих фундаментальным колебаниям решетки. Некоторые «лишние» линии проявляются только при низких температурах (см. рис. 1 в и г). Малоинтенсивная «лишняя» линия в спектре КРС в области  $120$  см<sup>-1</sup> ( $A_1(TO)$ ), соответствует двухчастичным состояниям акустических фононов с суммарным волновым вектором, равным нулю. На рис. 1 б, в представлены фрагменты спектров кристаллов  $LiNbO_3$  различного состава, в области  $120$  см<sup>-1</sup>. В спектре номинально чистых и легированных конгруэнтных кристаллов в геометрии рассеяния  $X(ZZ)Y$  наблюдается широкий максимум (рис. 1 б, кривая б). С увеличением упорядочения катионной подрешетки максимум расщепляется на две линии с частотами  $104$  и  $120$  см<sup>-1</sup>, (см. рис. 1 б, кривые 4 и 5). В спектре КРС кристаллов стехиометрического состава максимум с частотой  $120$  см<sup>-1</sup> отсутствует (см. рис. 1 б, кривая 1). В спектре КРС стехиометрического кристалла ширина линий, соответствующих фундаментальным фононам с частотами  $255$  и  $275$  см<sup>-1</sup>, меньше, чем в спектре чистых и легированных кристаллов конгруэнтного состава [2]. Добавление в кристалл стехиометрического состава малых количеств легирующих добавок приводит к появлению малоинтенсивных линий с частотами  $104$  и  $120$  см<sup>-1</sup> (см. рис. 1 б, кривая 3). Расщепление линии с частотой  $120$  см<sup>-1</sup> на два компонента однозначно свидетельствует об упорядочении катионной подрешетки кристалла конгруэнтного состава

при сравнительно небольших ( $\sim 0,02-0,5$  мас.%) концентрациях «нефоторефрактивных» легирующих добавок (см. рис. 1 б, кривые 4 и 5).

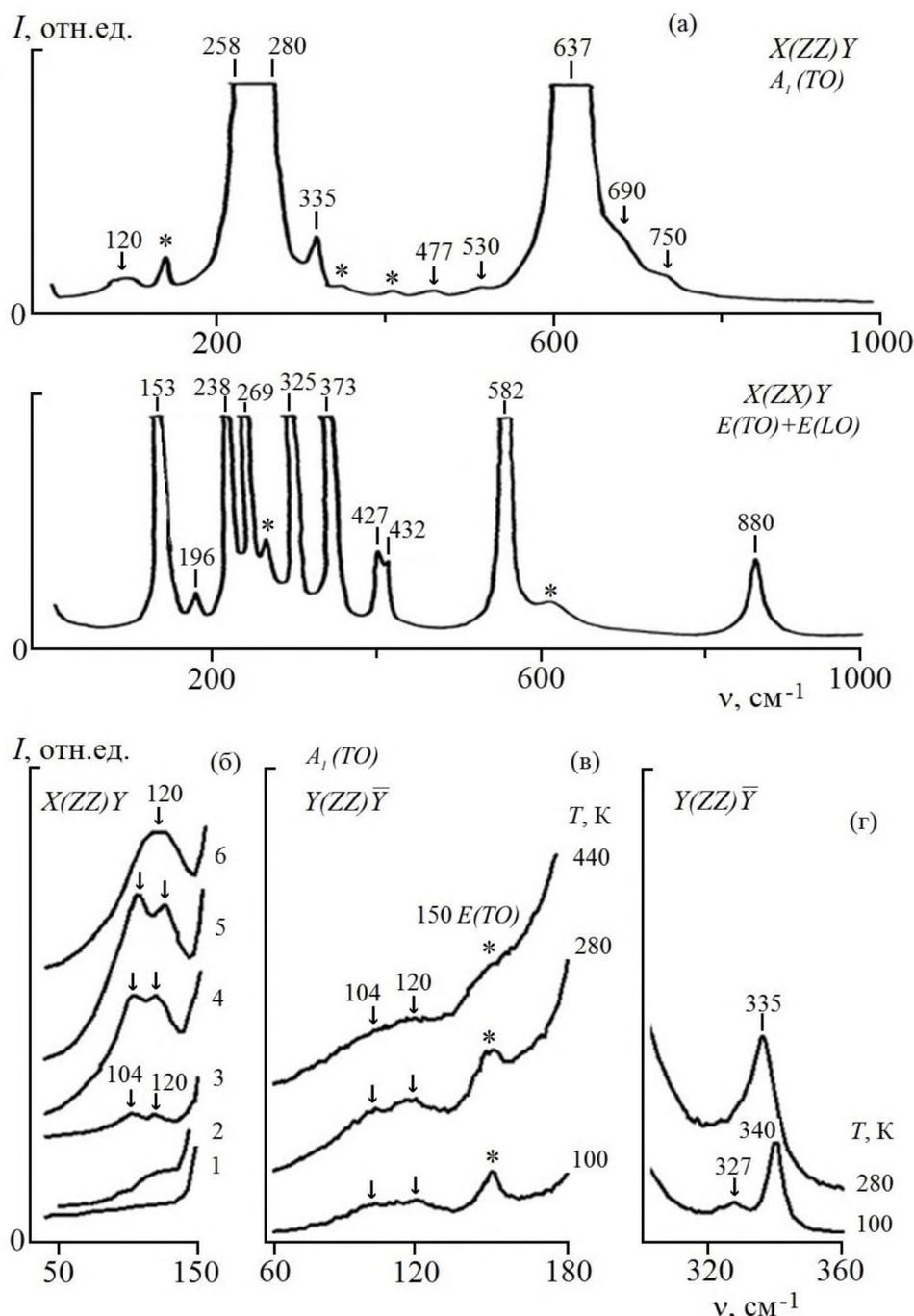


Рис. 1. Спектры КРС (а) и фрагменты спектров КРС кристалла  $LiNbO_{3cong}$  в области  $50-150$   $cm^{-1}$  (б,  $T = 293$  К) и в областях  $60-180$   $cm^{-1}$  и  $300-360$   $cm^{-1}$  при различных температурах (в, г). «Лишние» линии отмечены стрелками. Линии, соответствующие фундаментальным колебаниям, проявляющиеся в спектре вследствие ошибок поляризационных измерений, помечены звездочками.

На рис. 2 приведены фрагменты спектров КРС в области колебаний

кислородных октаэдров ( $500-800\text{ см}^{-1}$ ) кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ , легированных  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  и  $\text{B}^{3+}$ . В этом диапазоне в спектре кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  разного состава в геометрии рассеяния  $X(ZX)Y$  наблюдаются две интенсивные линии –  $580\text{ см}^{-1} E(TO)$  и  $630\text{ см}^{-1} A_1(TO)$ . Линия  $630\text{ см}^{-1} A_1(TO)$  запрещена для данной геометрии рассеяния и проявляется в спектре вследствие фоторефракции [2]. Эффект уменьшения интенсивности линии с частотой  $630\text{ см}^{-1}$  в диапазонах концентраций  $\text{Mg}^{2+}$  ( $0,030-0,078\text{ мас.}\%$ ),  $\text{Gd}^{3+}$  ( $0,003-0,05\text{ мас.}\%$ ), а также при двойном легировании  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$  в диапазоне концентраций [ $\text{Gd}(0,025), \text{Mg}(0,400)-\text{Gd}(0,230), \text{Mg}(0,510)\text{ мас.}\%$ ] (см. рис. 2 а, б, в) свидетельствует о понижении фоторефракции и хорошо коррелирует с упорядочением катионной подрешетки вдоль полярной оси [2]. В этом диапазоне концентраций легирующих добавок наблюдается также заметное расщепление на два компонента линии  $120\text{ см}^{-1}$  (см. рис. 1) и уменьшение ширины некоторых фундаментальных линий КРС, свидетельствующие об упорядочении кристаллической структуры [2]. Нефоторефрактивные катионы в структуре кристалла ниобата лития могут образовывать мелкие электронные ловушки, например, «комплекс  $\text{Mg}^+$ » [2]. При этом заметно снижается фоторефрактивный эффект за счет повышения эффективности излучательной рекомбинации фотовозбужденных носителей без их захвата на глубокие уровни. Эффективность такой рекомбинации определяет интенсивность люминесценции.

На рис. 3 показано спектральное распределение катодолюминесценции номинально чистых кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  конгруэнтного и стехиометрического состава и кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$  различного состава. Наибольшая интенсивность люминесценции наблюдается для образца с концентрацией гадолиния  $\sim 0,05\text{ мас.}\%$  (рис. 3, кривая 1), в спектре КРС которого минимальна интенсивность «запрещенной» в геометрии  $X(ZX)Y$  линии с частотой  $630\text{ см}^{-1}$  (рис. 2 б) и, следовательно, минимальна фоторефракция. Для кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$  с большей концентрацией гадолиния интенсивность люминесценции существенно ниже (см. рис. 4, кривая 4). Для этого же кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$  интенсивность «запрещенной» в геометрии  $X(ZX)Y$  линии с частотой  $630\text{ см}^{-1}$  существенно выше (см. рис. 2 б). Таким образом, кристаллы  $\text{LiNbO}_3$ , характеризующиеся более упорядоченным расположением катионов вдоль полярной оси, обладают большей интенсивностью люминесценции и повышенной стойкостью к фотоиндуцированному изменению показателя преломления.

Стехиометрический кристалл  $LiNbO_3$  обладает более высоким эффектом фоторефракции, по сравнению с конгруэнтным кристаллом, и в нем меньше интенсивность катодоллюминесценции (см. рис. 3, кривые 2 и 3).

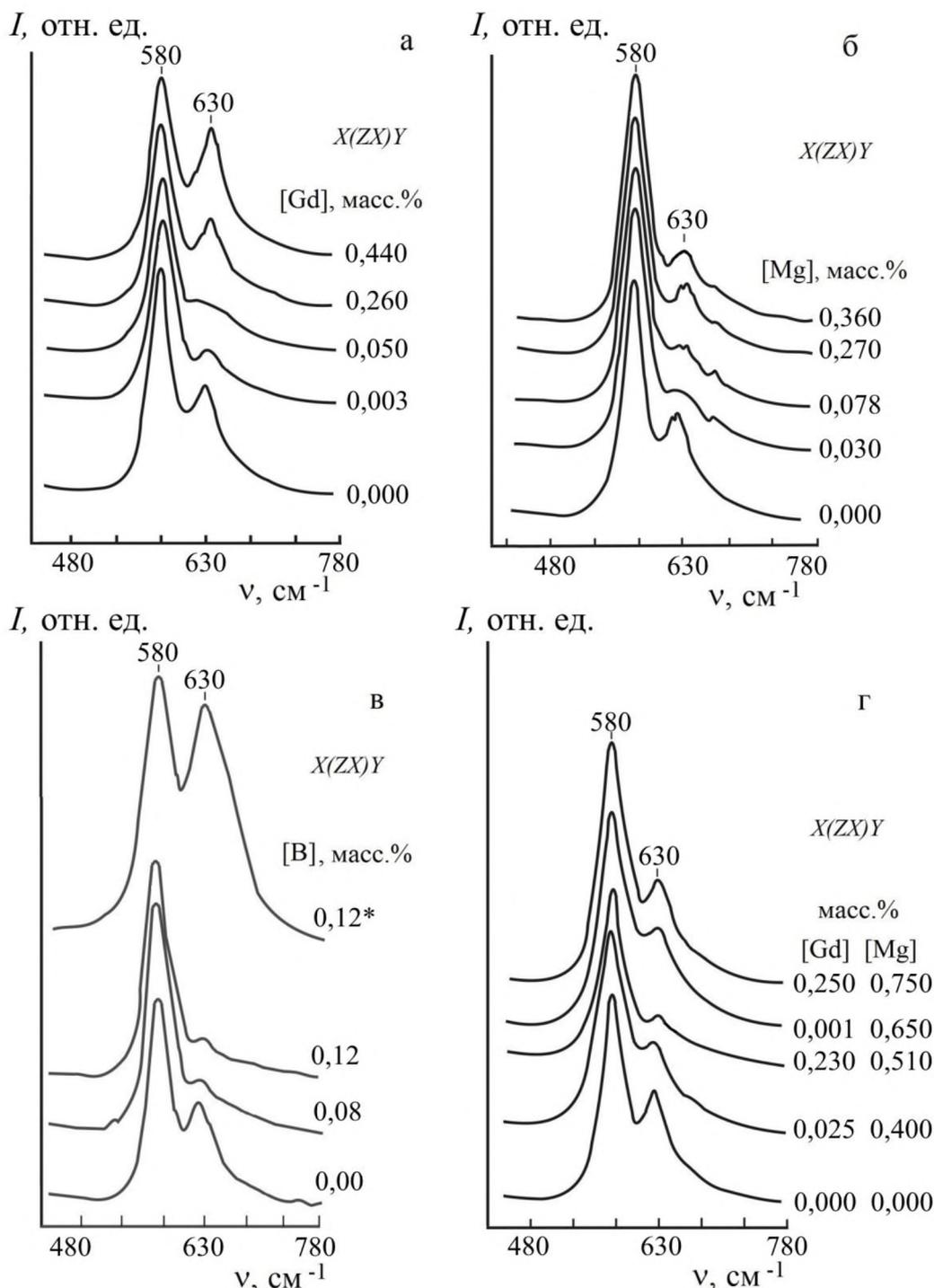


Рис. 2. Фрагменты спектров КРС в области колебаний кислородных октаэдров кристаллов ниобата лития конгруэнтного состава, легированных  $Mg$  (а);  $Gd$  (б);  $Mg+Gd$  (в) и  $B$  (г, \* – монокристалл легирован путем добавления оксида бора в шихту перед наплавлением).  $T = 293$  К.  $P = 200$  мВт.

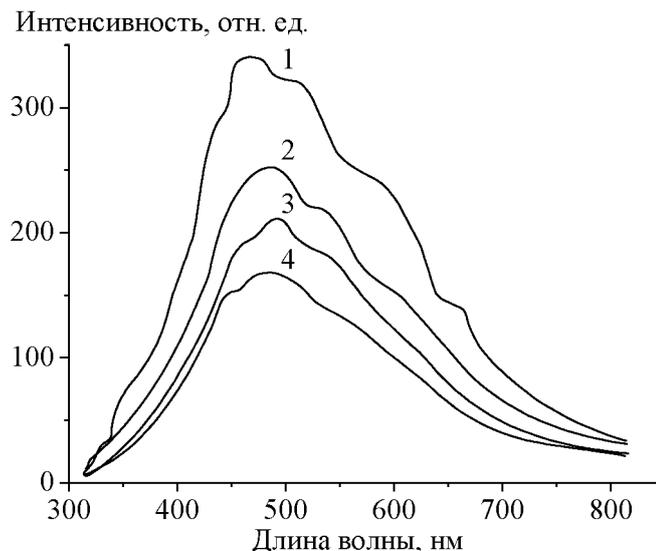


Рис. 3. Спектры катодоллюминесценции (15 кВ, 50 нА) номинально чистых и легированных *Gd* конгруэнтных кристаллов ниобата лития: 1 – 0,05 мас.% *Gd*, 2 – кристалл конгруэнтного состава, 3 – кристалл стехиометрического состава, 4 – 0,44 мас.% *Gd*.

В работах [4, 5] уточнены механизмы образования точечных и электронных дефектов в кристалле  $LiNbO_3$  при облучении ИИ. Увеличение оптического поглощения при этом происходит в широкой области длин волн  $\sim 350-700$  нм с максимальным изменением вблизи  $\sim 400$  нм. Корректная интерпретация этого явления сложна, поскольку в оптических спектрах ниобата лития в этом диапазоне длин волн присутствует ряд широких, перекрывающихся полос поглощения [9]. В результате облучения ИИ кристаллов  $LiNbO_3:Zn$  происходит уменьшение оптического пропускания вблизи  $\sim 400$  нм. По мере увеличения концентрации *Zn* увеличивается доза насыщения радиационной окраски с  $\sim 30$  Гр для кристалла  $LiNbO_3:Zn$  № 1 ( $\sim 0,04$  мол.%) до  $\sim 147$  Гр для кристалла № 6 ( $\sim 5,19$  мол.%) (см. Таблицу 1). Это свидетельствует об общем уменьшении количества способных к перезарядке в процессе облучения ИИ электронных дефектов по мере увеличения концентрации *Zn*. Доза насыщения радиационной окраски для кристалла  $LiNbO_3:Zn$  № 6 с концентрацией цинка  $\sim 5,19$  мол.% соизмерима с таковой для кристалла  $LiNbO_3:Gd$ , где она составляла  $\sim 160$  Гр [4-5]. Влияние легирующего элемента на свойства монокристаллов  $LiNbO_3:Zn$  носит скачкообразный характер [2]. В системе  $LiNbO_3:Zn$  наблюдается несколько концентрационных порогов [10]. В области концентрационных порогов характеристики расплава и дефектная структура выращенных из него кристаллов испытывают существенные изменения [10, 11]. Наличие

концентрационных порогов обусловлено скачкообразным изменением механизма вхождения легирующего элемента в структуру кристалла [11].

Таблица 1. Изменение оптического пропускания кристаллов  $LiNbO_3 : Zn$  в зависимости от типа, дозы  $\beta$ - и  $\gamma$ -облучения и концентрации легирующей добавки

№	[ZnO], мол. %	Способ облучения	Доза насыщения, Гр	Исходное пропускание, %	Изменение пропускания $\Delta T$ , %
1	0,04	$\beta$	30	61	8
2	2,01	$\beta$	85	68	14
3	3,98	$\beta$	97	68	1
4	4,59	$\beta$ + повторное $\beta$ (3,6 кГр)	120	74	5
5	4,66	$\gamma$ (20 кГр) + повторное $\gamma$ (20 кГр)	$\ll$ 20 кГр	72	13
6	5,19	$\beta$	147	71	2
7	5,89	$\beta$ (13,6 кГр) + повторное $\gamma$ (20 кГр)	0	73	0

Основной концентрационный порог, в области которого происходит максимальное изменение структурных характеристик кристалла, в системе  $LiNbO_3 : Zn$  наблюдается при концентрации  $\sim 5,2$  мол.%  $ZnO$  в кристалле [2, 10]. При этом наиболее полное подавление фоторефракции в кристаллах  $LiNbO_3 : Zn$  происходит в области «послепороговых» концентраций (при концентрациях  $ZnO > 5,2$  мол.%) [2,10]. Изменение пропускания  $\Delta T$  для кристаллов  $LiNbO_3 : Zn$  № 1-5 немонотонно зависит от концентрации цинка (см. Таблицу 1), что обусловлено существенной и скачкообразной перестройкой структуры кристаллов при изменении концентрации  $ZnO$  в расплаве, и соответственно, с изменением электронной подсистемы кристалла [10]. Представляется, что  $\beta$ - и  $\gamma$ -облучение эквивалентны по своему воздействию, поскольку даже двукратное  $\gamma$ -облучение кристалла № 5 дозой 20 кГр существенно не увеличило изменение пропускания  $\Delta T$ , которое оказалось сравнимым с таковым для кристалла № 2. Наиболее интересные явления наблюдаются для «порогового» (образец № 6) и «послепорогового» кристаллов  $LiNbO_3 : Zn$ , в которых в наибольшей степени подавлен эффект фоторефракции. Так, для кристалла № 6 изменение пропускания при дозе насыщения 147 Гр составляет всего 2%,. Для «послепорогового» же кристалла  $LiNbO_3 : Zn$  № 7 даже при суммарной

дозе  $\beta$ –облучение  $\sim 13,6$  кГр и последующей дозе  $\gamma$ –облучение  $\sim 20$  кГр оптическое пропускание не изменяется (см. Таблицу 1). Это есть, процессы перестройки структуры, обуславливающие повышение оптической и радиационной стойкости кристаллов взаимосвязаны. Таким образом, результаты радиационно-индуцированного воздействия на кристаллы  $LiNbO_3 : Zn$  зависят от концентрации нефоторефрактивных катионов (ниже она или выше концентрационного порога). При концентрации цинка ниже «пороговой» основные акцепторные центры (переходные металлы, антиструктурные дефекты  $Nb_{Li}$ ) действуют как ловушки электронов. Например, происходит перезарядка ионов железа  $Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$  или образование поляронов при захвате электронов антиструктурными дефектами  $Nb_{Li}$ . При «послепороговых» концентрациях воздействия ИИ на кристаллы  $LiNbO_3 : Zn$  изменяет свой характер. В таких кристаллах, например, катионы  $Fe^{3+}$  локализуются в  $Nb$ –позициях [12]. При этом очевидно, что центр  $[Fe^{3+}_{Nb}]^{2-}$  не может быть электронной ловушкой. В тоже время, такие ловушки электронов, как антиструктурные дефекты  $Nb_{Li}$ , в «послепороговых» кристаллах  $LiNbO_3 : Zn$  попросту отсутствуют [2, 11]. Такая перестройка структуры в «послепороговых» кристаллах  $LiNbO_3 : Zn$  и приводит к полному отсутствию изменения пропускания в «послепороговом» кристалле  $LiNbO_3 : Zn$  № 7 в Таблице 1.

#### **4. Заключение**

Исследованы оптические характеристики номинально чистых кристаллов  $LiNbO_3$  конгруэнтного и стехиометрического состава и конгруэнтных кристаллов, легированных «нефоторефрактивными» элементами  $Mg, Zn, Gd, B$ . Показано, что максимум в спектре КРС кристалла  $LiNbO_3$  в области  $100-150$  см<sup>-1</sup> чрезвычайно чувствителен к структурному упорядочению катионной подрешетки кристаллов. При легировании кристалла конгруэнтного состава сравнительно небольшими ( $\sim 0,02-0,5$  мас.%) концентрациями «нефоторефрактивных» элементов наблюдается область повышенного упорядочения структурных единиц катионной подрешетки кристалла. Такие кристаллы обладают повышенной оптической стойкостью.

В широком диапазоне концентраций легирующей добавки исследованы радиационная стойкость и оптические характеристики  $\beta$ – и  $\gamma$ –облученных кристаллов  $LiNbO_3 : Zn$  ( $[ZnO] \sim 0,04-5,9$  мол.%  $ZnO$  в кристалле). Установлены особенности оптического поглощения (пропускания)  $\beta$ – и  $\gamma$ –облученных кристаллов  $LiNbO_3 : Zn$  в зависимости

от типа и дозы облучения, концентрации легирующей добавки. Показана взаимосвязь оптической и радиационной стойкости, а также их зависимость от пороговых эффектов в кристаллах  $LiNbO_3 : Zn$ .

### Библиографический список:

1. **Кузьминов, Ю.С.** Электрооптический и нелинейно оптический кристалл ниобата лития / Ю.С. Кузьминов. – М.: Наука, 1987. – 262 с.
2. **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.
3. **Парфинович, И.А.** Электронные центры окраски в ионных кристаллах / И.А. Парфинович, Э.Э. Пензина. – Иркутск: Восточно-Сибирское книжное издательство, 1977. – 208 с.
4. **Palatnikov, M.N.** The effects of admixtures on resistance to radiation of lithium niobate crystals / N.V. Sidorov, O.V. Makarova, I.N. Efremov, A.A. Kruk, K. Bormanis // *Ferroelectrics*. – 2015. – V. 479. – I. 1. – P.110-118.
5. **Палатников, М.Н.** Радиационная стойкость нелинейно-оптических кристаллов ниобата лития, легированных  $Y, Gd$  и  $Mg$  / М.Н. Палатников И.Н. Ефремов, Н.В. Сидоров, О.В. Макарова, В.Т. Калинин // *Неорганические материалы*. – 2013. – Т. 49. – № 8. – С. 880-884.
6. **Henderson, V.** Defects in alkaline earth oxides / V. Henderson, J.E. Wertz. – London: Taylor&Francis Ltd, 1977. – 167 p.
7. **Орлова, К.Н.** Радиационная стойкость гетероструктур  $AlGaInP$  ( $\lambda = 630$  нм) с множественными квантовыми ямами / К.Н. Орлова, А.В. Градобоев // *Известия высших учебных заведений. Физика*. – 2014. – Т. 57. – № 2-2. – С. 63-66.
8. **Волк, Т.Р.** К интерпретации радиационных оптических эффектов в ниобате лития / Т.Р. Волк, М.А. Иванов, М.Л. Мейльман, Н.М. Рубинина // *Физика твердого тела*. – 1987. – Т. 29. – № 3. – С. 871-873.
9. **Миронов, С.П.** Полоса оптического поглощения биполяронов в  $LiNbO_3$  / С.П. Миронов, И.Ш. Ахмадуллин, В.А. Голенищев-Кутузов, С.А. Мигачев // *Физика твердого тела*. – 1995. – Т. 37. – № 10. – С. 3179-3181.
10. **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.
11. **Симонов, В.И.** Физическими свойствами кристаллов можно управлять / В.И. Симонов // *Природа*. – 2003. – № 11. – С. 4-10.
12. **Huixian, F.** EPR studies of  $Fe^{3+}$  in  $Mg$ -doped  $LiNbO_3$  crystals / F. Huixian, W. Jinke, W. Huaifu, H. Shiyang, X. Yunxia // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1990. – V. 51. – № 5. – P. 397-400.