

## Фотолюминесценция и особенности дефектной структуры конгруэнтных и близких к стехиометрическому составу кристаллов ниобата лития, полученных по разным технологиям

© Н.В. Сидоров, М.В. Смирнов, Н.А. Теплякова<sup>¶</sup>, 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 Апатиты, Мурманская обл., Россия

<sup>¶</sup>e-mail: tepl\_na@chemy.kolasc.net.ru

Поступила в редакцию 04.12.2019 г.

В окончательной редакции 05.12.2019 г.

Принята к публикации 06.02.2020 г.

Исследована фотолюминесценция в объеме конгруэнтного и близких к стехиометрическому составу кристаллов ниобата лития, полученных по разным технологиям. Установлено, что интенсивность люминесценции в кристаллах, состав которых близок к стехиометрическому, ниже, чем в конгруэнтном кристалле. Показано, что вклад в люминесценцию могут вносить не только основные типы центров свечения, обусловленные наличием точечных дефектов  $Nb_{Li}$ ,  $V_{Li}$  и других, но и комплексные дефекты, обусловленные присутствием в структуре ОН-групп.

**Ключевые слова:** стехиометрический и конгруэнтный кристаллы ниобата лития, фотолюминесценция, центры свечения, дефекты, ИК спектроскопия, оптическая спектроскопия.

DOI: 10.21883/OS.2020.05.49324.333-19

### Введение

Нелинейно-оптический монокристалл ниобата лития ( $LiNbO_3$ ) обладает рядом уникальных физических характеристик и является одним из наиболее важных функциональных материалов электронной техники [1–3], технологии которого непрерывно совершенствуются [4–6]. Разнообразие дефектов (точечных и комплексных) в структуре сегнетоэлектрического кристалла  $LiNbO_3$ , обладающего к тому же эффектом фоторефракции, приводит к появлению множества локализованных уровней энергий в запрещенной зоне, расположение которых зависит от величины  $R$ . Ширина запрещенной зоны для номинально чистого конгруэнтного кристалла  $LiNbO_3$  составляет 3.72 eV. Для стехиометрического — 3.38 eV [7], что близко к значению для широкозонных полупроводников. Переход возбужденного электрона между уровнями энергии в запрещенной зоне может приводить как к передаче энергии фононам решетки, так и к появлению излучения с определенной длиной волны. Особенности таких переходов определяют люминесцентные характеристики оптических материалов на основе кристалла  $LiNbO_3$ .

Информация о люминесцентных свойствах кристаллов  $LiNbO_3$ , состав которых близок к стехиометрическому составу, т.е.  $R \sim 1$ , представляет особый интерес. Близкие к стехиометрическому составу монокристаллы  $LiNbO_3$  обладают существенно меньшей величиной напряженности коэрцитивного поля ( $\sim 3$  kV/mm) по сравнению с конгруэнтными кристаллами ( $\sim 22$  kV/mm), что делает их привлекательными для разработки материалов

для преобразования лазерного излучения на периодически поляризованных доменах субмикронных размеров [8]. Фотолюминесценция — серьезный лимитирующий фактор при преобразовании лазерного излучения нелинейно-оптическим кристаллом  $LiNbO_3$ .

В данной работе представлены результаты сравнительных исследований фотолюминесценции в номинально чистом конгруэнтном кристалле ( $LiNbO_{3cong}$ ), а также в кристаллах, состав которых близок к стехиометрическому, полученных по двум технологиям: из расплава с 58.6 mol%  $Li_2O$  ( $LiNbO_{3stoich}$ ) и по технологии HTSSG (High temperature top speed solution growth [1,9–11]) из конгруэнтного расплава с добавлением флюса 6.0 wt%  $K_2O$  ( $LiNbO_{3stoich}$  (6.0 wt%  $K_2O$ )). Кристаллы  $LiNbO_{3stoich}$  отличаются неоднородным показателем преломления вдоль оси роста [2,6], что делает их непригодными для изготовления оптических элементов для преобразования лазерного излучения. По этой причине кристаллы  $LiNbO_{3stoich}$  в промышленности в настоящее время не используются. Важное промышленное применение для разработки преобразователей лазерного излучения на периодически поляризованных доменах субмикронных размеров [8] могут найти кристаллы  $LiNbO_{3stoich}$  (6.0 wt%  $K_2O$ ), отличающиеся низким коэрцитивным полем и высокой однородностью показателя преломления вдоль оси роста, близкой к таковой для номинально чистого конгруэнтного кристалла. Этот факт обуславливает актуальность проведения сравнительных исследований люминесцентных и других свойств кристаллов  $LiNbO_3$ , состав которых близок к стехиометрическому, полученных по разным технологиям. Ранее такие исследова-

**Таблица 1.** Примесный состав исследованных кристаллов ниобата лития

Примесь	Концентрация примеси в шихте, wt%	Содержание примеси в кристалле, wt%
Mn, V, Mg, Sn, Cu	$< 1 \cdot 10^{-4}$	$< 5 \cdot 10^{-4}$
Pb, Ni, Cr	$< 1 \cdot 10^{-4}$	$< 1 \cdot 10^{-3}$
Co, Mo	$< 4 \cdot 10^{-4}$	$< 1 \cdot 10^{-3}$
Si, Fe	$< 1 \cdot 10^{-3}$	$< 1 \cdot 10^{-3}$
Ti	$< 5 \cdot 10^{-4}$	$< 1 \cdot 10^{-3}$
Al	$< 1 \cdot 10^{-3}$	$< 5 \cdot 10^{-4}$
Zr	$< 3 \cdot 10^{-3}$	$< 1 \cdot 10^{-2}$
Ca	$< 1 \cdot 10^{-3}$	$< 5 \cdot 10^{-3}$
Te, Sb	$< 1 \cdot 10^{-3}$	—
Bi	$< 4 \cdot 10^{-4}$	—

дования, насколько нам известно, не проводились. Для интерпретации результатов исследования фотолюминесценции нами привлечены данные ИК спектроскопии в области валентных колебаний ОН-групп и оптической спектроскопии. Особенности дефектной структуры кристаллов, исследованных в данной работе, а также некоторые их оптические характеристики приведены в работах [7,12–14].

## Методика эксперимента

Все кристаллы выращены методом Чохральского в воздушной атмосфере на установке „Кристалл 2“. Использовалась гранулированная шихта ниобата лития, синтезированная в ИХТРЭМС КНЦ РАН. Подробно приготовление шихты, выращивание монокристаллов и подготовка образцов для исследований описаны в работах [4,10,11,15,16]. Примесный состав шихты и монокристаллов представлен в табл. 1.

Регистрация спектров фотолюминесценции производилась спектрографом SL100M (Solar III) с ПЗС-детектором (FLICCDML0673710) в интервале длин волн от 380 до 750 nm с шагом  $\sim 0.2$  nm при комнатной температуре. В качестве источника возбуждения использовался непрерывный He–Cd-лазер с длиной волны возбуждения 325 nm и мощностью 15 mW. Для уменьшения случайных флуктуаций сигнала ПЗС-матрица охлаждалась элементом Пельтье до  $-30^\circ\text{C}$ . Время экспозиции равно 1 s. Ширина входной щели монохроматора составляла 1.00 mm. Из каждого спектра фотолюминесценции вычитался фоновый сигнал. Для регистрации спектров с объема кристалла использовалась 90-градусная геометрия рассеяния. При этом с целью устранения паразитного рассеянного излучения на щель спектрографа фокусировался только лазерный трек в кристалле. Остальное излучение отсекалось черным экраном с отверстием в виде сильно вытянутого прямоугольника по размеру лазерного трека. Кроме того, регистрация

спектров фотолюминесценции осуществлялось в разных точках (не менее 5 раз) исследуемого образца с целью усреднения интенсивности люминесцентного сигнала. Для определения частоты и интенсивности максимумов люминесценции спектры были обработаны с использованием программ разделения контуров спектральных линий. Степень несовпадения модельного спектра фотолюминесценции с экспериментальным для всех образцов не превышала 1.35%.

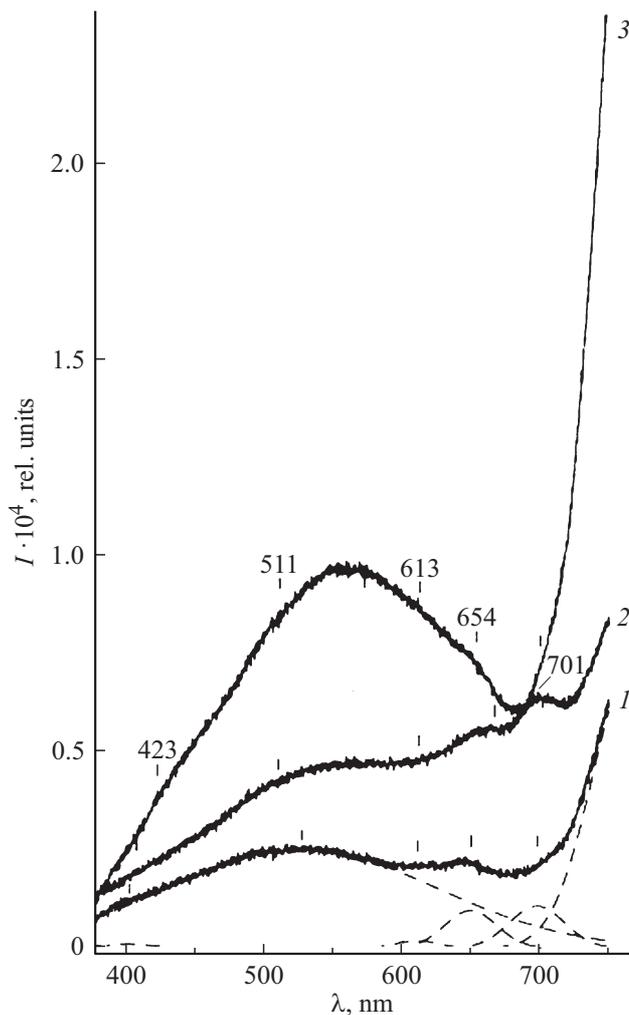
Регистрация ИК спектров производилась с помощью спектрометра IFS 66 v/s фирмы Bruker, спектров оптического поглощения — с помощью спектрофотометра СФ-256 УВИ. Край фундаментального оптического поглощения ( $\lambda_{20}$ ) был рассчитан для пластин исследованных кристаллов толщиной 1 mm.

## Результаты и их обсуждение

Спектры фотолюминесценции кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ stoich,  $\text{LiNbO}_3$ stoich (6.0 wt%  $\text{K}_2\text{O}$ ) и  $\text{LiNbO}_3$ cong, полученные с объема образца, приведены на рис. 1. Видно, что в спектре каждого кристалла в области от 380 до 650 nm наблюдается гало, а также общий подъем интенсивности люминесценции в длинноволновой области ( $> 700$  nm), наиболее значительный для кристалла  $\text{LiNbO}_3$ stoich (6.0 wt%  $\text{K}_2\text{O}$ ). В табл. 2 приведены основные характеристики полос люминесценции после разложения их на составляющие. Из рис. 1 и табл. 2 видно, что гало является сложным и содержит широкую полосу с главным максимумом при 527 nm ( $\text{LiNbO}_3$ stoich), 613 nm ( $\text{LiNbO}_3$ cong) и 612 nm  $\text{LiNbO}_3$ stoich (6.0 wt%  $\text{K}_2\text{O}$ ) и несколькими побочными максимумами при 402–423, 510–511, 650–667 и 698–701 nm. Интегральная интенсивность спектра фотолюминесценции кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ stoich и  $\text{LiNbO}_3$ stoich (6.0 wt%  $\text{K}_2\text{O}$ ) соответственно на 71% и 42% меньше интегральной интенсивности спектра кристалла  $\text{LiNbO}_3$ cong, что свидетельствует о наиболее высокой излучательной способности кристалла  $\text{LiNbO}_3$ cong в ряду исследованных кристаллов. Этому можно дать следующее объяснение.

**Таблица 2.** Количественные характеристики спектров фотолюминесценции монокристаллов  $\text{LiNbO}_3$ 

Полоса излучения		1	2	3	4	5
$\text{LiNbO}_3$ stoich	<i>I</i> , rel. units	97	2519	187	959	1073
	<i>w</i> , nm	47.2	230.4	36.1	44.6	47.2
	$\lambda$ , nm	402	527	611	650	698
$\text{LiNbO}_3$ cong	<i>I</i> , rel. units	1176	5028	6976	451	1229
	<i>w</i> , nm	75.9	157.5	199.1	38.5	33.3
	$\lambda$ , nm	423	511	613	654	701
$\text{LiNbO}_3$ stoich (6.0 wt% $\text{K}_2\text{O}$ )	<i>I</i> , rel. units	1319	3746	3755	3014	1758
	<i>w</i> , nm	95.5	128.0	117.4	63.1	35.2
	$\lambda$ , nm	407	510	612	667	700



**Рис. 1.** Спектры фотолюминесценции монокристаллов  $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$  (1),  $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$  (2) и  $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$  (6.0 wt%  $\text{K}_2\text{O}$ ) (3). Ширина щели монохроматора 1 мкм.

В идеальном строго стехиометрическом ( $R = \text{Li}/\text{Nb} = 1$ ) кристалле  $\text{LiNbO}_3$ , в котором отсутствуют точечные дефекты  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ , характеризующемся идеальным порядком расположения катионов вдоль полярной оси (Li, Nb, вакантный октаэдр [2,10]), может быть только один центр люминесценции, обусловленный наличием катионов Nb, находящихся в своих позициях и являющихся глубокими электронными ловушками. В реальных высокосовершенных стехиометрических кристаллах  $\text{LiNbO}_3$ , даже при условии  $R = 1$ , всегда присутствуют немногочисленные собственные точечные дефекты  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ ,  $V_{\text{Li}}$  (катионы Nb, вакансии, расположенные в позициях катионов Li) и др. [7,8]. Кроме того, присутствуют следовые количества многочисленных трудно контролируемых примесей металлов, являющихся глубокими и мелкими ловушками электронов. Для исследованных нами кристаллов концентрация каждой следовой примеси составляет  $10^{-4}$ – $10^{-3}$  wt%, табл. 1. Таким образом, в реальных кристаллах даже с  $R \sim 1$  может быть множе-

ство центров люминесценции различной интенсивности. При этом обязательным условием является сохранение зарядового состояния катионной подрешетки в целом. Количество собственных катионов Nb и Li и вакантных октаэдров V в кристалле  $\text{LiNbO}_3$ , а также примесных катионов, расположенных не в своих позициях (центров свечения — дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ ,  $V_{\text{Li}}$ ,  $V_{\text{Nb}}$  и др.), возрастает с уменьшением величины  $R$ . При этом возрастает разупорядочение структурных единиц катионной подрешетки в целом [2,12]. Соответственно должна возрастать интенсивность полос люминесценции, отвечающих этим дефектным центрам.

Центрам свечения в виде дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  в легированных кристаллах  $\text{LiNbO}_3$  и номинально чистых кристаллах  $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$ ,  $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$  (6.0 wt%  $\text{K}_2\text{O}$ ) и  $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$  соответствуют максимумы полос люминесценции при 510–520 нм [17,18]. Из табл. 2 видно, что интенсивность полос люминесценции с максимумами при 510–527 нм увеличивается в ряду кристаллов  $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$ ,  $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$  (6.0 wt%  $\text{K}_2\text{O}$ ),  $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ , что свидетельствует о последовательном увеличении количества точечных дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  в этом ряду кристаллов. При этом вследствие сохранения зарядовой нейтральности катионной подрешетки в целом возрастает количество вакантных кислородных октаэдров [2,3,19] и происходят изменения в строении комплексных дефектов, обусловленных наличием гидроксильных групп OH в структуре кристалла [12,13]. В кристалле  $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$  ( $R = 0.946$ ) количество дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  составляет  $\sim 6$  wt% [2,3], что намного больше, чем в кристаллах  $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$  и  $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$  (6.0 wt%  $\text{K}_2\text{O}$ ) [1]. Локализация атомов водорода в каждом из этих кристаллов также имеет свои особенности [12].

Концентрацию точечных дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  и  $V_{\text{Li}}$  в кристаллической решетке беспримесных кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ , согласно модели компенсации Li-вакансий [2,19], можно рассчитать по формулам [20]

$$C(V_{\text{Li}}) = \left( \frac{4 - 4 \times \text{Li}/\text{Nb}}{5 + \text{Li}/\text{Nb}} \right) \times 100, \quad (1)$$

$$C(\text{Nb}_{\text{Li}}) = \frac{C(V_{\text{Li}})}{4}. \quad (2)$$

Величину  $R$  Li/Nb в кристаллах ниобата лития разного состава можно оценить двумя независимыми методами: по интенсивности полос в спектре ИК поглощения, соответствующих валентным колебаниям OH-групп, согласно методике, предложенной в [20] и используя данные о крае фундаментального оптического поглощения по формуле:

$$\text{Li}/\text{Nb} = 1 - \left( \frac{\lambda_{20} - 301.5}{81.29} \right)^2, \quad (3)$$

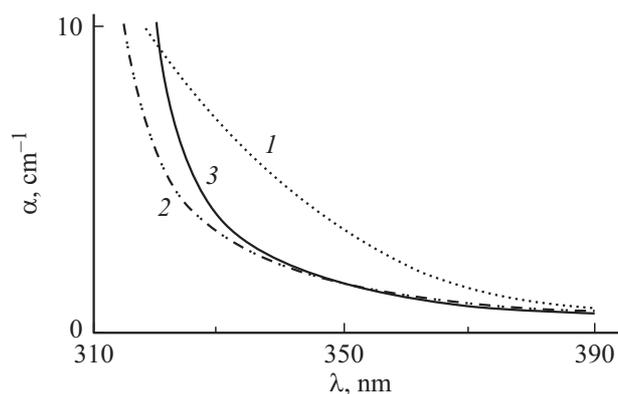
где  $\lambda_{20}$  — край фундаментального оптического поглощения, табл. 3. Результаты расчетов величины  $R$  Li/Nb и концентрации точечных дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$  и  $V_{\text{Li}}^-$  в исследованных кристаллах приведены в табл. 3.

**Таблица 3.** Край фундаментального оптического поглощения ( $\lambda_{20}$ ), отношение Li/Nb (определенное по краю фундаментального поглощения — Li/Nb\* и по ИК спектру поглощения — Li/Nb\*\*), концентрация OH-групп ( $C_{\text{OH}}^-$ ) и точечных дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$  и  $\text{V}_{\text{Li}}^-$  в кристаллах ниобата лития при  $t = 25^\circ\text{C}$

Кристалл	$\lambda_{20}$ , nm	Li/Nb*	Li/Nb**	$C(\text{Nb}_{\text{Li}})$ , mol %	$C(\text{V}_{\text{Li}}^-)$ , mol %	$C_{\text{OH}}^-$ , $\text{cm}^{-3}$
$\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$	319.9	0.949	0.942	0.98	3.90	$3.26 \cdot 10^{17}$
$\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$	311.0	0.986	0.988	0.20	0.80	$1.58 \cdot 10^{17}$
$\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$ (6.0 wt% $\text{K}_2\text{O}$ )	310.0	0.989	0.991	0.15	0.60	$2.49 \cdot 10^{17}$

Из табл. 3 видно, что количество дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  минимально в кристалле  $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$  (6.0 wt%  $\text{K}_2\text{O}$ ). В то же время интенсивность полосы фотолуминесценции при 510 nm, соответствующей дефектам  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ , не минимальна в спектре кристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$  (6.0 wt%  $\text{K}_2\text{O}$ ). Причина этого несоответствия может заключаться в следующем. Из рис. 1 видно, что в спектрах фотолуминесценции исследованных кристаллов присутствует полоса с максимумом при 611–613 nm. Причем интенсивность максимума при 612 nm в кристалле  $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$  (6.0 wt%  $\text{K}_2\text{O}$ ) в 20 раз больше интенсивности соответствующего максимума при 611 nm в кристалле  $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$ , табл. 2. Столь большие различия в интенсивности максимума при 611–613 nm для исследованных кристаллов можно объяснить с точки зрения наличия люминесценции комплексного дефекта в виде биполярона  $\text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}-\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ . Одно из теоретически рассчитанных значений оптических переходов у биполярона ( $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}-\text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}$ ) равно 2.0 eV (620 nm) [21,22]. Этот факт позволяет предположить, что если интенсивность излучения отдельного центра свечения в первом приближении зависит только от концентрации отдельного вида дефектов, то количество центров свечения данного и других дефектов увеличивается по мере уменьшения величины  $R$ : оно максимально для кристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$  и минимально для  $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$ , табл. 2. Однако этот результат также не согласуется с рассчитанным отношением Li/Nb в исследованных кристаллах, табл. 3. Отношение Li/Nb в кристалле  $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$  (6.0 wt%  $\text{K}_2\text{O}$ ) даже незначительно выше, чем в кристалле  $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$ , табл. 3. Причем расчеты отношения Li/Nb для исследованных кристаллов были проведены по данным о крае фундаментального поглощения и по данным ИК спектров поглощения в области валентных колебаний OH-групп, результаты которых согласуются между собой, табл. 3. Следовательно, можно предположить, что в исследованных кристаллах наблюдается перенос поглощенной энергии между центрами свечения, что обуславливает различия с экспериментальными данными, полученными при исследовании ИК спектров и края фундаментального поглощения.

Из рис. 1 и табл. 2 видно, что максимум при 527 nm полосы люминесценции, обусловленный точечными дефектами  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ , для кристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$  смещен по сравнению с аналогичными максимумами для кристаллов  $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$  (511 nm) и  $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$  (6.0 wt%  $\text{K}_2\text{O}$ ) (510 nm) в длинноволновую сторону, что может



**Рис. 2.** Спектры оптического поглощения кристаллов: 1 —  $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$ , 2 —  $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$  (6.0 wt%  $\text{K}_2\text{O}$ ), 3 —  $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ .

быть связано с высокой неоднородностью показателя преломления кристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$  вдоль оси роста. Это подтверждается различным поведением оптического поглощения кристаллов в области края фундаментального поглощения, рис. 2. Спектры оптического поглощения для исследования оптической неоднородности кристаллов были получены для образцов размерами  $\sim 8 \times 7 \times 6$  mm. Видно, что край фундаментального оптического поглощения кристаллов  $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$  (6.0 wt%  $\text{K}_2\text{O}$ ) и  $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$  смещен в коротковолновую область и является более крутым по сравнению с краем оптического поглощения кристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$ . Этот факт указывает на более высокую однородность показателя преломления в кристаллах  $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$  (6.0 wt%  $\text{K}_2\text{O}$ ) и  $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$  по сравнению с кристаллом  $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$ . Худшая оптическая однородность кристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$  по сравнению с кристаллами  $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$  (6.0 wt%  $\text{K}_2\text{O}$ ) и  $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$  подтверждается также данными лазерной коноскопии [12,14].

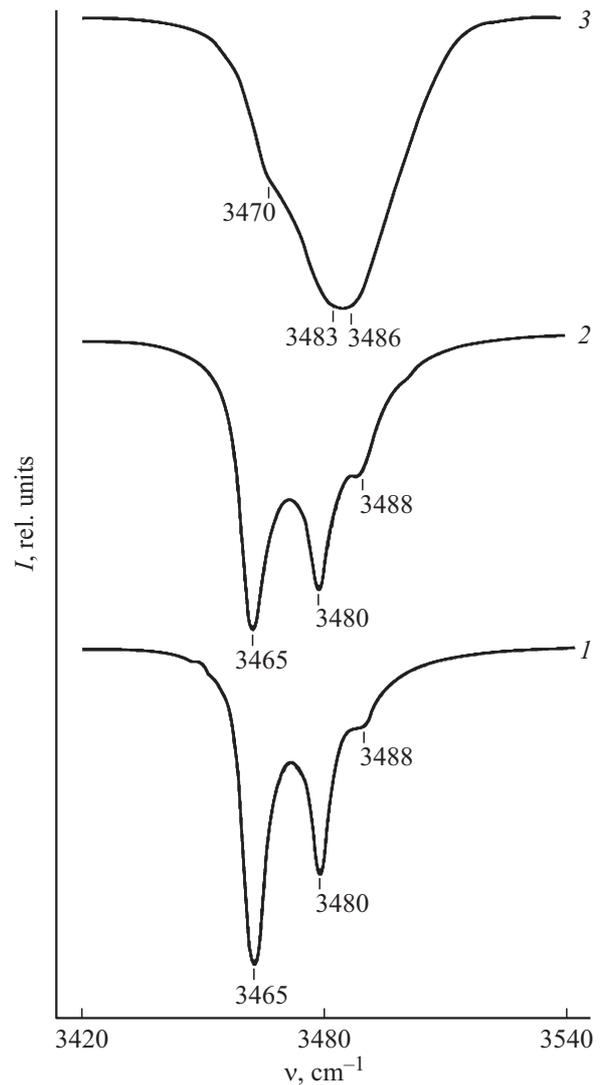
При освещении кристалла ниобата лития лазерным излучением имеют место два конкурирующих процесса. С одной стороны, при увеличении упорядочения структурных единиц катионной подрешетки при  $R \rightarrow 1$  в кристалле  $\text{LiNbO}_3$  уменьшается количество заряженных точечных дефектов и связанных с ними глубоких уровней захвата в запрещенной зоне. Одновременно увеличивается количество мелких ловушек („уровней прилипания“ в запрещенной зоне [23]) и соответственно увеличивается вероятность излучательной рекомби-

нации фотовозбужденных носителей. Основная часть фотоэлектронов захватывается имеющимися глубокими ловушками. Следовательно, больше становятся нескомпенсированные внутренние электрические поля, влияющие на показатель преломления и определяющие фоторефрактивные свойства кристалла. Этим, по-видимому, и объясняется большой эффект фоторефракции в более структурно совершенных кристаллах  $\text{LiNbO}_3$ stoich по сравнению с кристаллом  $\text{LiNbO}_3$ cong. Однако в данном объяснении не учитываются изменения, происходящие в комплексных дефектах, чувствительных к изменению кристаллического поля, к изменению величины  $R$ .

На оптические и электрические свойства кристаллов ниобата лития сильно влияет присутствие в структуре гидроксильных групп  $\text{OH}$ , которые занимают места ионов кислорода [1,12,24]. Образование водородной связи приводит не только к кардинальному изменению волновых функций внешних электронных орбиталей иона кислорода и параметров его электронной поляризуемости, но и к сильному искажению всего октаэдра  $\text{MeO}_6$  ( $\text{Me}$  — основные ( $\text{Li}$ ,  $\text{Nb}$ ) или примесные катионы), не исключая образования полярона  $\text{Nb}^{4+}$  [25]. При этом атомы водорода могут локализоваться в структуре номинально чистого кристалла в трех различных позициях в составе комплексных дефектов  $\text{Me}-\text{OH}$  и  $\text{Me}-\text{OH}-\text{Me}(\text{V}_{\text{Li}})$  ( $\text{Me}$  — примесный или основной катион) [24]. Наличие таких комплексных дефектов, содержащих в себе несколько центров свечения, может приводить к люминесценции в видимой и ближней ИК области спектра, а также к передаче энергии между центрами свечения, к изменению положения энергетических уровней, локализованных в запрещенной зоне.

В работах [1,26] для высокосовершенного стехиометрического кристалла  $\text{LiNbO}_3$ , выращенного методом НТТSSG, в котором существует только одна позиция атома водорода, авторы наблюдали только одну интенсивную широкую полосу люминесценции с максимумом при 443 нм. По мнению авторов [26], механизм излучения данной полосы связан с электронно-дырочной рекомбинацией между  $\text{Nb}^{4+}-\text{O}^-$ . При этом катион  $\text{Nb}^{5+}$  находится в своем октаэдре. В тоже время для стехиометрического кристалла  $\text{LiNbO}_3$ stoich (6.0 wt%  $\text{K}_2\text{O}$ ), также полученного методом НТТSSG, как и для кристалла  $\text{LiNbO}_3$ stoich, мы наблюдали 5 полос люминесценции с максимумами при 402–407, 510–527, 611–612, 650–667 и 698–700 нм, рис. 1, табл. 2. Отличие данных работы [26] и наших данных может быть обусловлено тем, что в исследованных нами кристаллах  $\text{LiNbO}_3$ stoich (6.0 wt%  $\text{K}_2\text{O}$ ) и  $\text{LiNbO}_3$ stoich, как и в кристалле  $\text{LiNbO}_3$ cong, атомы водорода занимают большее количество позиций, что приводит к большему числу активных центров свечения.

На рис. 3 приведены спектры ИК поглощения в области валентных колебаний водородных связей монокристаллов  $\text{LiNbO}_3$ stoich,  $\text{LiNbO}_3$ cong и  $\text{LiNbO}_3$ stoich (6.0 wt%  $\text{K}_2\text{O}$ ). В спектрах всех исследованных кристаллов в



**Рис. 3.** ИК спектры поглощения в области валентных колебаний  $\text{OH}$ -групп номинально чистых монокристаллов ниобата лития разного состава: 1 —  $\text{LiNbO}_3$ stoich, 2 —  $\text{LiNbO}_3$ stoich (6.0 wt%  $\text{K}_2\text{O}$ ), 3 —  $\text{LiNbO}_3$ cong.

области 3420–3540  $\text{cm}^{-1}$  проявляются три интенсивные полосы поглощения с частотами 3465–3470 ( $\nu_1$ ), 3480–3483 ( $\nu_2$ ), 3486–3488 ( $\nu_3$ )  $\text{cm}^{-1}$ , что свидетельствует о наличии трех позиций атомов водорода в структуре кристалла. Различия в частотах полос поглощения для всех кристаллов незначительные, что свидетельствует о практически одинаковых значениях квазиупругих постоянных связей  $\text{O}-\text{H}$ . Однако интенсивности и ширины полос поглощения для кристалла  $\text{LiNbO}_3$ cong значительно отличаются от таковых для кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ stoich и  $\text{LiNbO}_3$ stoich (6.0 wt%  $\text{K}_2\text{O}$ ), рис. 3, что указывает на разную концентрацию  $\text{OH}$ -групп в разных позициях в структуре исследованных кристаллов, а также на разную степень упорядочения  $\text{OH}$ -связей. Более узкие полосы поглощения в ИК спектре кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ stoich и  $\text{LiNbO}_3$ stoich (6.0 wt%  $\text{K}_2\text{O}$ ),

рис. 3, указывают на больший порядок в расположении соответствующих ОН-групп в структуре кристаллов по сравнению с кристаллом  $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ . Концентрация ОН-групп в исследованных кристаллах была рассчитана из спектра ИК поглощения по методу Клавира [27]. Результаты расчета представлены в табл. 3. Полученные результаты показывают, что в кристалле  $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$  концентрация ОН-групп максимальная, а количество ОН-групп в кристалле  $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$  (6.0 wt%  $\text{K}_2\text{O}$ ) является промежуточным между кристаллами  $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$  и  $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$ , табл. 3.

Природа малоинтенсивных центров свечения в областях при  $\lambda \sim 380\text{--}400$  и  $> 650$  nm, рис. 1, табл. 2, остается пока не ясной. Возможно, в объеме кристалла могут активироваться центры свечения, связанные с вакансиями по литию и ниобию, либо происходить нарушение анионной подрешетки с образованием кислородных вакансий. Максимум вблизи  $\sim 650$  nm, табл. 2, может быть обусловлен генерацией второй гармоники лазерного излучения в фотолюминесцентных спектрах исследуемых образцов.

## Заключение

Исследования спектров фотолюминесценции кристаллов  $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ ,  $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$  (6.0 wt%  $\text{K}_2\text{O}$ ) и  $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$ , полученных при возбуждении линией 325 nm с объема кристалла, показывают, что фотолюминесценция неоднозначно зависит от стехиометрии и технологии получения кристалла. В кристалле  $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$  доминирующими центрами свечения с максимумами при 511 и 613 nm являются центры в виде дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ , являющихся наиболее глубокими электронными ловушками. В кристаллах  $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$  (6.0 wt%  $\text{K}_2\text{O}$ ) и  $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$  практически отсутствуют точечные дефекты  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ , но люминесценция соответствующих центров свечения с максимумами при 510–527 nm достаточно интенсивная, особенно для кристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$  (6.0 wt%  $\text{K}_2\text{O}$ ). Согласно проведенным расчетам, в структуре кристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$  (6.0 wt%  $\text{K}_2\text{O}$ ) наблюдается повышенное содержание ОН-групп по сравнению с кристаллом  $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$ . Этот факт позволяет сделать предположение, что вклад в люминесценцию могут вносить не только основные типы центров свечения в виде точечных дефектов (когда основные и примесные катионы расположены не в своих позициях), но центры свечения в виде комплексных дефектов с участием атомов водорода. В длинноволновой области спектра, вследствие рассеяния энергии на колебаниях кристаллической решетки, имеет место более сильное тушение всех центров люминесценции в кристалле  $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$  по сравнению с кристаллами  $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$  и  $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$  (6.0 wt%  $\text{K}_2\text{O}$ ).

## Благодарность

Авторы выражают благодарность В.Б. Пикулеву за помощь в постановке физического эксперимента и обсуждение экспериментальных данных.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Lengyel K., Peter A., Kovacs L., Corradi G., Palfalvi L., Hebling J., Unferdorben M., Dravecz G., Hajdara I., Szaller Zs., Polgar K. // *Appl. Phys. Rev.* 2015. V. 2. P. 040601-1. doi 10.1063/1.4929917
- [2] Сидоров Н.В., Волк Т.Р., Маврин Б.Н., Калинин В.Т. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны. М.: Наука, 2003. 255 с.
- [3] Кузьминов Ю.С. Электрооптический и нелинейнооптический кристалл ниобата лития. М.: Наука, 1987. 262 с.
- [4] Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Макарова О.В., Бирюкова И.В. Фундаментальные аспекты технологии сильно легированных кристаллов ниобата лития. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2017. 241 с.
- [5] Палатников М.Н., Макарова О.В., Сидоров Н.В. Ростовые и технологические дефекты кристаллов ниобата лития различного генезиса. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2018. 89 с.
- [6] Palatnikov M.N., Sidorov N.V. Oxide Electronics and Functional Properties of Transition Metal Oxides. USA: NOVA Science Publishers, 2014. P. 31–168.
- [7] Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Теплякова Н.А., Союз А.В., Киле Е.О., Штарев Д.С. // Неорг. матер. 2018. Т. 54. № 6. С. 611. doi 10.7868/S0002337X18060106; Sidorov N.V., Palatnikov M.N., Teplyakova N.A., Syuy A.V., Kile E.O., Shtarev D.S. // *Inorg. Mater.* 2018. V. 54. N 6. P. 581. doi 10.1134/S0020168518060134
- [8] Shur V.Ya., Akhmatkhanov A.R., Baturin I.S. // *Appl. Phys. Rew.* 2015. V. 2. N 4. P. 040604. doi 10.1063/1.4928591
- [9] Polgar K., Peter A., Kovacs L., Corradi G., Szaller Zs. // *J. Cryst. Growth.* 1997. V. 177. N 3–4. P. 211. doi 10.1016/S0022-0248(96)01098-6
- [10] Бирюкова И.В., Габриелян В.Т., Калинин В.Т., Палатников М.Н. // Тезисы докладов IX Национальной конференции по росту кристаллов. М., 2000. С. 443.
- [11] Баласанян Р.Н., Вартамян Э.С., Габриелян В.Т., Казарян Л.М. Авт. свидетельство № 845506, 06.03.1981.
- [12] Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Бобрева Л.А. // *Журн. структ. хим.* 2019. Т. 60. № 9. С. 1434. doi 10.26902/JSC\_id46180; Sidorov N.V., Palatnikov M.N., Bobreva L.A. // *J. Struct. Chem.* 2019. V. 60. P. 1434. doi 10.26902/JSC\_id46180
- [13] Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Бобрева Л.А., Климин С.А. // Неорг. матер. 2019. Т. 55. № 4. С. 395. doi 10.1134/S0002337X19040134; Sidorov N.V., Palatnikov M.N., Bobreva L.A., Klimin S.A. // *Inorg. Mater.* 2019. V. 55. N 4. P. 365. doi 10.1134/S0020168519040137
- [14] Теплякова Н.А., Сидоров Н.В., Палатников М.Н. // Персп. матер. 2016. № 4. С. 19.
- [15] Palatnikov M.N., Biryukova I.V., Sidorov N.V., Denisov A.V., Kalinnikov V.T., Smith P.G.R., Shur V.Ya. // *J. Cryst. Growth.* 2006. V. 291. P. 390. doi 10.1016/j.jcrysgro.2006.03.022

- [16] Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Бирюкова И.В., Шербина О.Е., Калинин В.Т. // Персп. Матер. 2011. № 2. С. 93.
- [17] Emond M.H.J., Wiegel M., Blasse G., Feigelson R. // Mat. Res. Bull. 1993. V. 28. N 10. P. 1025. doi 10.1016/0025-5408(93)90140-9
- [18] Krol D.M., Blasse G., Powell R.C. // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. N 1. P. 163. doi 10.1063/1.439901
- [19] Volk T., Wöhlecke M. Lithium Niobate. Defects, Photorefractive and Ferroelectric Switching. Berlin: Springer, 2008. 250 p.
- [20] Саллум М.И., Грунский О.С., Маньшина А.А., Тверьянович А.С., Тверьянович Ю.С. // Изв. РАН. Сер. хим. 2009. Т. 73. № 11. С. 2162; Salloum M.Y., Grunsky O.S., Manshina A.A., Tveryanovich A.S., Tveryanovich Yu.S. // Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 2009. V. 58. P. 2228.
- [21] Ахмадуллин И.Ш., Голенищев-Кутузов В.А., Мигачев С.А. // ФТТ. 1998. Т. 40. № 6. С. 1109; Akhmadullin I.Sh., Golenishchev-Kutuzov V.A., Migachev S.A. // Phys. Sol. St. 1998. V. 40. N 6. P. 1012. doi 10.1134/1.1130478
- [22] Schürmer O.F., Thiemann O., Wöhlecke M. // J. Phys. Chem. Sol. 1991. V. 52. N 1. P. 185. doi 10.1016/0022-3697(91)90064-7
- [23] Блистанов А.А., Любченко В.М., Горюнова А.Н. // Кристаллогр. 1998. Т. 43. № 1. С. 86.
- [24] Cabrera J.M., Olivares J., Carrascosa M., Rams J., Müller R. & Diéguez E. // Adv. Phys. 1996. V. 45. N 5. P. 349. doi 10.1080/00018739600101517
- [25] Евдокимов С.В., Яценко А.В. // Кристаллогр. 2003. Т. 48. № 4. С. 594; Yevdokimov S.V., Yatsenko A.V. // Cryst. Rep. 2003. V. 48. N 4. P. 542. doi 10.1134/1.1595175
- [26] Fischer C., Wöhlecke M., Volk T., Rubinina N. // Phys. stat. sol. (A). 1993. V. 137. P. 247. doi 10.1002/pssa.2211370122
- [27] Klauer S., Wöhlecke M., Kapphan S. // Phys. Rev. B. 1992. V. 45. P. 2786. doi 10.1103/PhysRevB.45.2786