

Люминесцентные свойства нестехиометрических кристаллов ниобата лития различного состава и генезиса (обзор)

© М.В. Смирнов, 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 Апатиты, Россия
e-mail: m.smirnov@ksc.ru

Поступила в редакцию 09.06.2021 г.

В окончательной редакции 20.09.2021 г.

Принята к публикации 24.09.2021 г.

Дан краткий обзор особенностей дефектной структуры и исследований люминесцентных свойств нелинейно-оптических кристаллов ниобата лития различного состава и генезиса. Установлено, что электронно-дырочная пара $Nb_{Nb^{4+}}-O^-$ в кислородно-октаэдрическом кластере NbO_6 люминесцирует в коротковолновой области видимого спектра (400–500 nm), в то время как точечные дефекты с участием V_{Li} и биполярные пары $Nb_{Nb^{4+}}-Nb_{Li^{4+}}$ — в длинноволновой области (500–620 nm). При соотношении $[Li]/[Nb] \approx 1$ благодаря уменьшению собственных центров свечения происходит тушение люминесценции в видимой области спектра. Показано, что наличие поляронной люминесценции в ближней ИК области (700–1050 nm) обусловлено поляронами малого радиуса $Nb_{Li^{4+}}$ и примесных ионов Cr^{3+} , локализуемых в литиевых и ниобиевых октаэдрах. Обнаружен перенос энергии между центрами свечения в видимой и ближней ИК областях спектра. При этом излучательная рекомбинация преобладает в ближней ИК области. Легирование кристаллов цинком и магнием $LiNbO_3$ при концентрациях $[ZnO] < 4.46 \text{ mol\%}$ и $[MgO] < 5.29 \text{ mol\%}$ приводит к подавлению излучательной рекомбинации собственных дефектов (V_{Li} , $Nb_{Nb^{4+}}-Nb_{Li^{4+}}$). Однако при более высоких концентрациях наблюдается увеличение вклада коротковолновой составляющей спектра за счет вытеснения легирующими примесями Zn и Mg ионов Nb, находящихся в основных позициях.

Ключевые слова: монокристалл ниобат лития, точечные дефекты, люминесценция, центры свечения.

DOI: 10.21883/OS.2022.01.51905.14-21

Введение

Монокристалл ниобата лития ($LiNbO_3$) является важным функциональным оптическим материалом, широко применяемым в телекоммуникационном оборудовании, в интегральной оптике и лазерной технике. Ниобат лития представляет собой глубоко дефектную кислородно-октаэдрическую фазу переменного состава с широкой областью гомогенности на фазовой диаграмме, что позволяет изменять стехиометрию кристалла (отношение $[Li]/[Nb]$), а также вводить в структуру легирующие добавки, изменяя тем самым состояние дефектности и физические характеристики кристалла [1,2]. Номинально чистые кристаллы $LiNbO_3$ конгруэнтного ($[Li]/[Nb] = 0.946$) и стехиометрического составов ($[Li]/[Nb] = 1$) отличаются существенно разными по величине напряженностью коэрцитивного поля порядка ~ 21 и $\sim 5 \text{ kV/mm}$ соответственно. Но стехиометрические кристаллы, выращенные из расплава с 58.6 mol% Li_2O , характеризуются намного более сильным эффектом фоторефракции [3–6]. Легирование кристаллов магнием или цинком позволяет снизить эффект фоторефракции и уменьшить величину коэрцитивного поля (до 4.6 и 1.4 kV/mm для Mg и Zn соответственно [7,8]),

что важно для создания материалов для преобразования лазерного излучения на периодически поляризованных доменах микронных и субмикронных размеров [9–14]. При этом лимитирующим фактором является наличие люминесценции.

Идеальный стехиометрический кристалл имеет окно прозрачности в области 320–5000 nm [15]. В идеальном стехиометрическом кристалле не должно быть центров люминесценции. Однако в реальных кристаллах $LiNbO_3$ всегда присутствуют точечные дефекты Nb_{Li} — катионы ниобия, расположенные в позициях катионов лития идеальной структуры. Особенно велика концентрация таких дефектов в кристаллах, выращенных из расплава с избытком ниобия ($[Li]/[Nb] < 1$). Так, в конгруэнтном кристалле концентрация точечных дефектов Nb_{Li} составляет $\approx 6 \text{ at\%}$ [16] или 1 mol% [17]. Наличие дефектов Nb_{Li} вследствие сохранения зарядовой электронейтральности кристалла, в свою очередь, приводит к образованию в кристалле целого спектра точечных и комплексных дефектов, которые выступают в качестве дырочных и электронных ловушек захвата. Роль дефектов в виде мелких и глубоких электронных ловушек в запрещенной зоне, а также дефектов, изменяющих поляризуемость кислородно-октаэдрических кластеров

MeO_6 ($\text{Me}=\text{Li}^+$, Nb^{5+} , легирующий катион) и упорядочение структурных единиц катионной подрешетки вдоль полярной оси является определяющей в формировании практически значимых физических свойств, в частности, люминесценции, фоторефракции, спонтанной поляризации и коэрцитивного поля. Поэтому для создания материалов на основе кристалла LiNbO_3 для генерации и преобразования лазерного излучения помимо уменьшения фоторефрактивных свойств необходимо уменьшить в кристалле количество дефектов, отвечающих за спонтанную излучательную рекомбинацию в оптической области спектра.

В настоящей работе выполнен краткий обзор исследований дефектной структуры кристаллов ниобата лития разного состава и генезиса с целью установления влияния дефектов различного вида на люминесцентные характеристики номинально чистых кристаллов LiNbO_3 , а также кристаллов, легированных магнием и цинком. В обзоре затрагиваются только проблемы излучательной рекомбинации центров свечения матрицы кристалла LiNbO_3 , но не рассматриваются внутриконфигурационные $4f^n-4f^n$ -переходы редкоземельных элементов (РЗЭ) и сопутствующие механизмы люминесценции (урконверсия, перенос энергии „матрица-РЗЭ“ или „РЗЭ-РЗЭ“, нелинейное оптическое усиление), которые подробно освещены в работах [18–21]. Акцент сделан на исследованиях и анализе литературных данных по собственному свечению матрицы кристалла ниобата лития в зависимости от стехиометрии, типа легирующей примеси и ее концентрации, условий отжига и т.д. и сравнении их с нашими экспериментальными данными по фотолюминесценции кристаллов LiNbO_3 различного состава и генезиса. Статья имеет материалovedческий характер. Цель работы — не интерпретация спектров люминесценции (это уже сделано в литературе [19,20,22]), а исследование люминесценции кристаллической матрицы с целью получения оптических материалов для преобразования оптического излучения с максимально низкой фотолюминесценцией. Работа состоит из трех разделов. В первом разделе описаны методы приготовления образцов и техника измерений. Во втором представлена информация об основных точечных дефектах, образующихся в кристалле LiNbO_3 при изменении стехиометрии и легировании различными концентрациями катионов Mg^{2+} и Zn^{2+} . В третьем разделе представлена информация о люминесцентных свойствах исследованных кристаллов LiNbO_3 и дана характеристика основных центров свечения матрицы.

1. Материалы и методы

Все кристаллы были выращены в воздушной атмосфере методом Чохральского из гранулированной шихты метаниобата лития, синтезированной на основе методики ИХТРЭМС КНЦ РАН [23]. Конгруэнтные кристаллы ($\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$) выращивались из конгруэнтного

расплава ($[\text{Li}]/[\text{Nb}] = 0.946$). Кристаллы LiNbO_3 стехиометрического состава были получены двумя способами: из расплава с 58.6 mol% Li_2O ($\text{LiNbO}_{3\text{st}}$) и методом НТТССГ (High temperature top seeded solution growth) из расплава конгруэнтного состава с добавлением щелочного флюса $\text{K}_2\text{O} \approx 6.0$ mol% ($\text{LiNbO}_{3\text{st}}:\text{K}_2\text{O}$). Кристаллы LiNbO_3 , легированные Zn с концентрацией 0.07, 1.19, 2.01, 4.46, 5.50 и 6.50 mol% ZnO и легированные Mg с концентрацией 0.19, 1.65, 2.13, 3.02, 5.29, 5.91 mol%, были получены с использованием метода прямого легирования расплава. Более подробная информация по выращиванию кристаллов LiNbO_3 различного состава и генезиса представлена в работах [2,24]. Концентрация следовых количеств неконтролируемых примесей в кристаллах не превышает $1 \cdot 10^{-3}$ для Mo, Fe, Ti, Si, Pb, Ni, Cr, Co и $5 \cdot 10^{-4}$ wt% для Al, Cu, Mn, V, Mg, Sn.

Монодоменизация кристаллов осуществлялась методом высокотемпературного электродиффузионного отжига при охлаждении образцов со скоростью $20^\circ/\text{h}$ в температурном интервале от $\sim 1240-890^\circ\text{C}$ в условиях приложения электрического напряжения [23]. Контроль степени монодоменичности осуществлялся методом импедансной спектроскопии и измерения величины статического пьезомодуля ($d_{333\text{ст}}$) кристаллической були. Исследуемые образцы, вырезанные из кристаллической були, представляли собой прямоугольные параллелепипеды с размерами $\sim 8 \times 7 \times 6 \text{ mm}^3$, ребра которых совпадали с направлениями кристаллографических осей X, Y, Z (Z — полярная ось кристалла).

Измерение спектров фотолюминесценции проводилось с поверхностных макродефектов и объема исследуемых кристаллов LiNbO_3 с помощью спектрографа SOL SL-100M с ПЗС-детектором FLI ML 1107 BlackIlluminated (Hamamatsu) в двух диапазонах длин волн: 380–800 и 600–1050 nm, в нормальных условиях. ПЗС-матрица в рабочем режиме охлаждалась элементом Пельтье до -30°C . Ширина входной щели монохроматора составляла 0.25 mm для измерений с поверхности кристалла LiNbO_3 и 1.00 mm для измерений с объема исследуемых кристаллов. В качестве источника возбуждения люминесценции использовался непрерывный He–Cd-лазер ($\lambda_{\text{ex}} = 325 \text{ nm}$, 15 mW). Каждый спектр фотолюминесценции нормировался на фоновый сигнал.

2. Дефектная структура кристалла LiNbO_3

Структура кристалла LiNbO_3 любого состава в пределах области гомогенности описывается пространственной группой симметрии $R3c$ с двумя формульными единицами в элементарной ячейке. Кристалл состоит из чередующихся кислородных октаэдров O_6 , каждый из которых повернут друг относительно друга на 120° . Две трети октаэдров O_6 содержат ионы Nb и Li, а треть октаэдров остаются вакантными, так что вдоль полярной оси кристалла образуется цепочка

... —Nb—Li—□—Nb—Li—□—Nb—Li—□—... (□ — пустой октаэдр) (рис. 1). В нормальных условиях кристалл ниобата лития находится в сегнетоэлектрической фазе благодаря смещению ионов Li и Nb из centrosymmetricного положения относительно кислородной плоскости вдоль направления полярной оси c на 0.44 и 0.26 Å соответственно [1,25].

В номинально чистых нестехиометрических кристаллах и в легированных кристаллах LiNbO_3 распределение основных (Li и Nb) и примесных катионов по октаэдрам вдоль полярной оси чрезвычайно сложное и трудно поддается математическому моделированию. Обычно это делается методом полнопрофильного рентгеноструктурного анализа (метод Ритвельда) с использованием вакансионных сплит-моделей [26]. Первоначально авторами работы [27] была предложена вакансионная модель, учитывающая одновременное образование вакансий по кислороду и литию, $[\text{Li}_{1-2x}\text{V}_{2x}][\text{Nb}][\text{O}_{3-x}\text{V}]$, и по мере увеличения стехиометрии (отношения $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$) доля таких дефектов уменьшается. Данная модель не согласуется с данными работ [28,29], в которых увеличение плотности кристалла происходит при уменьшении соотношения $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$. При этом избыточные атомы ниобия преимущественно внедряются в позиции лития (Nb_{Li}), так как размеры литиевого октаэдра больше, чем ниобиевого. Для сохранения электронейтральности кристалла эффективный избыточный заряд ниобия, $4|e|$, где e — заряд электрона, компенсируется четырьмя вакансиями по литию, V_{Li} (модель литиевых вакансий, $[\text{Li}_{1-5x}\text{Nb}_x\text{V}_{4x}][\text{Nb}][\text{O}_3]$) [28]. Модель литиевых вакансий хорошо согласуется с данными рентгеноструктурного анализа [30]. Кроме того, образование вакансий по кислороду энергетически невыгодно [31].

Увеличение плотности кристалла с уменьшением стехиометрии можно объяснить и с точки зрения образования ниобиевых вакансий (V_{Nb}). Так, при тщательном исследовании ЯМР ^{96}Nb [32] кристалла LiNbO_3 была предложена другая вакансионная модель: модель ниобиевых вакансий, $[\text{Li}_{1-5x}\text{Nb}_{5x}][\text{Nb}_{1-4x}\text{V}_{4x}][\text{O}_3]$, в которой ниобий находится в позиции лития и вблизи него образуется вакансия по ниобию, V_{Nb} . Модель развинули авторы работы [16] на основе рентгеноструктурных исследований кристалла LiNbO_3 .

Сравнение моделей литиевых и ниобиевых вакансий представлено в работах [30,31,33,34]. Модель литиевых вакансий описывает дефектную структуру лучше по данным нейтронографии и рентгенографии в отличие от модели ниобиевых вакансий [30] для кристаллов LiNbO_3 с соотношением $[\text{Li}]/[\text{Nb}] = 0.992, 0.942, 0.887$. С увеличением концентрации ионов Nb в кристаллической структуре ниобата лития ионы Nb^{5+} в основном октаэдре стремятся к centrosymmetricному положению, а ионы Li^+ при этом, наоборот, стремятся сместиться вдоль полярной оси z из центра октаэдра к ближайшей кислородной плоскости [30]. На основе расчетов частоты мягкой моды и температуры Кюри дефектная структура

кристалла LiNbO_3 лучше описывается в рамках модели литиевых вакансий [33]. Кроме того, компьютерное моделирование показало, что модель литиевых вакансий более энергетически выгодна по сравнению с моделью ниобиевых вакансий [31,34]. Однако на основе анализа частотной зависимости $E(\text{TO}_1)$ - и $A_1(\text{TO}_{1-4})$ -фононов кристаллической решетки от состава кристалла установлено, что дефектную структуру кристалла LiNbO_3 разного состава можно описывать в рамках сплит-модели, объединяющей модели ниобиевых и литиевых вакансий, причем последняя доминирует с конгруэнтным составом $[\text{Li}]/[\text{Nb}] \geq 0.946$ [35].

В работе [36] распределение основных катионов (Nb, Li) и вакансий (□) вдоль полярной оси кристалла LiNbO_3 исследовалось в рамках структуры псевдоильменита (рис. 1). Компьютерное моделирование кластеров в структуре кристалла ниобата лития [31] показывает, что возможны и стабильны две модификации структуры псевдоильменита. При этом энергия кристаллической решетки, приходящаяся на элементарную ячейку в структуре обеих модификаций, отличается лишь на 0.3%. Периоды элементарной ячейки при этом увеличиваются в среднем на 2% по сравнению со структурой псевдоильменита [37]. В этой связи авторы предполагают, что возможно одновременное сосуществование кластеров обеих модификаций в структуре кристалла LiNbO_3 , что позволяет расширить уже имеющиеся дефектные модели. Факт одновременного сосуществования кластеров двух модификаций может подтверждать наличие „лишних“ малоинтенсивных линий (не соответствующих фундаментальным колебаниям решетки) в спектре комбинационного рассеяния света (КРС) [25]. При этом количество „лишних“ линий приблизительно равно количеству линий, соответствующих фундаментальным колебаниям решетки. В работе [36] предложено, что наличие дефектов V_{Nb} в структуре псевдоильменита кристалла LiNbO_3 можно, как и в структуре ильменита, интерпретировать на основе модели литиевых вакансий. Авторы работы [37] утверждают, что в спектре КРС слабый максимум при 738 cm^{-1} соответствует фону в структуре ильменитовой упаковки кристалла LiNbO_3 . В спектре КРС кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ (в отличие от спектра $\text{LiNbO}_{3\text{st}}$) в 180° геометрии рассеяния в поляризациях ((YX), (XY), (YY), (XX)) данный максимум уверенно проявляется при возбуждении спектров как в видимой, так и ближней ИК области [38].

Для легированных кристаллов модель дефектной структуры и механизм вхождения легирующей примеси в решетку кристалла будет зависеть от вида и концентрации легирующей примеси. При этом вхождение легирующих элементов имеет явно выраженный пороговый характер. В определенных концентрационных диапазонах физические характеристики (температура Кюри, периоды кристаллической решетки, проводимость и т.д.) меняются скачкообразно [2,25]. Воздействие легирующих „нефоторефрактивных“ катионов Zn^{2+} , Mg^{2+}

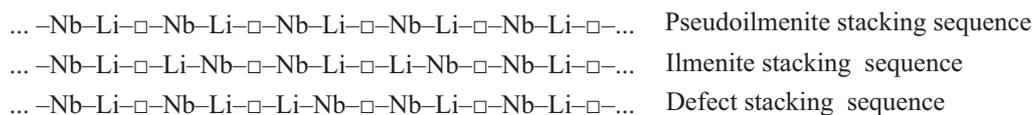


Рис. 1. Расположение катионов вдоль полярной оси c в псевдоильменитовой и ильменитовой структурах и предполагаемая сплит-структура кристалла LiNbO_3 [25,31].

идр. на оптические свойства и композиционную однородность кристалла LiNbO_3 сводится в основном к изменению порядка чередования вдоль полярной оси основных катионов (Li^+ и Nb^{5+}), концентрации следовых количеств примесных катионов и собственных точечных и комплексных дефектов. При этом существенным технологическим преимуществом кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ является то, что при изменении концентрации Zn в кристалле происходит более плавное изменение состояния дефектности и его физических характеристик, чем при изменении концентрации Mg [2]. Описание дефектной структуры в легированных кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ в данной работе будет строиться на основе модели литиевых вакансий, так как она играет доминирующую роль по сравнению с моделью ниобиевых вакансий.

Из-за большего размера литиевого октаэдра относительно ниобиевого расстояния между ионами Li^+ и ближайшими ионами O^- составляют 2.072 и 2.273 Å, тогда как для иона Nb^{5+} — 1.885 и 2.102 Å [39]. Соответственно механизм вхождения при малой концентрации легирующей примеси цинка и магния в решетку кристалла LiNbO_3 преимущественно начинается с внедрения в литиевые позиции. При легировании малыми концентрациями Mg и Zn механизм вхождения определяется внедрением в позиции лития с одновременным уменьшением количества дефектов Nb_{Li} [40]. Полное вытеснение ионов Nb ионами Mg наблюдается при концентрации 3 mol% [37]. При более высоких концентрациях Mg входит в структуру как в литиевые, так и ниобиевые позиции [40]. Если учитывать дефекты упаковки, то увеличение концентрации Mg должно сопровождаться уменьшением в спектре КРС интенсивности линии с частотой 738 cm^{-1} . Полное исчезновение этой линии из спектра наблюдается в области между 2.0 до 4.0 mol% MgO . Авторы [37] на основе данных по КРС спектроскопии заключают, что это соответствует полному отсутствию кластеров со структурой ильменита в структуре кристалла ниобата лития. Аналогичные закономерности наблюдаются при легировании атомами In^{3+} и Ti^{4+} [37]. Благодаря более плавному вхождению Zn в кристаллическую решетку LiNbO_3 с увеличением концентрации будет наблюдаться несколько промежуточных этапов по сравнению с кристаллами $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$. При концентрациях $0 < [\text{Zn}] < 2.87\text{ at\%}$ происходит плавное вытеснение дефектов Nb_{Li} и Li с незначительным увеличением количества дефектов V_{Li} [41,42]. При концентрациях $2.87 < [\text{Zn}] < 5.2\text{ at\%}$ отсутствуют дефекты Nb_{Li}

и V_{Li} , выше $[\text{Zn}] > 5.2\text{ at\%}$ происходит внедрение цинка уже в ниобиевые позиции с образованием дефектов V_{Nb} [39,42,43].

Таким образом, в номинально чистых кристаллах LiNbO_3 и легированных кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(\text{Zn})$ дефектная структура может описываться в рамках вакансионных сплит-моделей, за исключением модели кислородных вакансий. Преобладающей вакансионной моделью является модель литиевых вакансий, в которой на один избыточный атом ниобия (дефект Nb_{Li}) приходится четыре дефекта V_{Li} . Однако наиболее целесообразно рассматривать аддитивное действие обеих вакансионных моделей и учитывать роль не только V_{Li} , но и V_{Nb} с учетом дефекта упаковки чередования основных катионов металлов вдоль полярной оси c . В легированных кристаллах при низких концентрациях легирующая примесь (Zn^{2+} , Mg^{2+}) внедряется в позиции Li , при пороговых значениях — в основные позиции Nb .

3. Люминесцентные свойства кристалла LiNbO_3

В современном оптическом материаловедении кристаллы LiNbO_3 различного состава и генезиса можно применять для голографической записи информации, а также для нелинейного преобразования частоты лазерного излучения. Возможность записи голограммы зависит напрямую от фоторефрактивных свойств кристалла LiNbO_3 . В процессе записи происходит фотовозбуждение носителей заряда с глубоких уровней энергии (ловушек), и затем под действием диффузии и дрейфа они перемещаются из освещенной лазерным излучением области в неосвещенную область с последующим захватом на ловушках. При этом происходит запись голограммы за счет наведения поля пространственного заряда и соответственно изменение оптических свойств кристалла. Проблема заключается в чтении голограммы, так как происходит повторное воздействие лазерного излучения, что приводит к перераспределению заряда и тем самым стирается голографическая информация [44]. Частичное решение проблемы неразрушающего оптического считывания голограммы заключается, например, в двухступенчатой записи через промежуточное состояние с временем жизни, достаточным для создания необходимой заселенности этого уровня [25,45,46], или считывании голограммы во внешнем магнитном поле за счет аномально высокого холловского фототока [47].

С другой стороны, фотоиндуцированное изменение показателей преломления приводит к искажениям фронта световой волны и нарушению генерации лазерного излучения в твердотельных лазерах на основе кристаллов ниобата лития, легированных редкоземельными элементами [48]. Далее рассмотрим процессы релаксации свободных носителей заряда с точки зрения исследований люминесцентных свойств кристаллов ниобата лития.

Согласно литературным источникам [49–52], люминесценция кристалла LiNbO_3 наблюдается в видимой и ближней ИК областях оптического спектра. Спектральное распределение интенсивности свечения зависит от многих факторов, таких как стехиометрия [52,53], тип и концентрация легирующей примеси [53–56], условия отжига [57,58], воздействие ионизирующего излучения [59,60], места возбуждения люминесценции [50,61], что изменяет механизмы дефектообразования, их распределение в решетке и зарядовое состояние некоторых переходных металлов без изменения их концентрации в кристалле LiNbO_3 и, как следствие, каналы излучательной рекомбинации матрицы.

В работе [49] представлены некоторые качественные выводы относительно люминесценции кристаллов LiNbO_3 . Выявлено, что эмиссия в ближней ИК области спектра с максимумом при 840 nm ($\Delta\lambda = 200$ nm) не зависит от ориентации кристалла относительно падающего излучения (рубиновый лазер, $\lambda_{\text{ex}} = 696$ nm, возбуждение происходит с примесных уровней энергии и дислокаций), и интенсивность находится в прямой зависимости от длины кристалла [49]. Обнаружено, что при увеличении температуры от 294 до 526 K интенсивность люминесценции убывает по экспоненциальному закону. Энергия активации соответственно равна $E_a = 0.28 \pm 0.03$ eV. При этом ширина максимума не зависит от увеличения температуры. Выше $T > 448$ K люминесценция становится очень слабой. Предполагается, что центры свечения, участвующие в излучательной рекомбинации, ответственны и за фото-рефрактивные свойства, а характерное время затухания соответствует времени, за которое фотоэлектрон будет повторно захвачен на ловушке.

Дальнейшее развитие исследований люминесценции дано в работе [62]. В спектрах люминесценции кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Eu}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$ наблюдаются два широких максимума при 500 и 820 nm ($\Delta\lambda = 200$ и 150 nm). Природа первого максимума соответствует излучению матрицы, а природа второго — ${}^4T_2 - {}^4A_2$ -переходами (R-линии) ионам Cr^{3+} . С увеличением времени воздействия лазерного излучения (N_2 -лазер, $\lambda_{\text{ex}} = 337$ nm) происходит перенос энергии между данными максимумами с преобладанием интенсивности в ближней ИК области спектра, при этом в переносе энергии не участвуют ионы Eu^{3+} [62] (рис. 2, a). Ионы Cr^{3+} размещаются в литиевых позициях, образуя Cr_{Li} -центр [55,63,64]. Данные центры зависят от локальных возмущений, которые создают V_{Li} ($\beta\text{-Cr}_{\text{Li}}$), Nb_{Li} ($\alpha\text{-Cr}_{\text{Li}}$), а у $\gamma\text{-Cr}_{\text{Li}}$ -центра в координационном окружении отсутствуют дефекты.

Характерная люминесценция в $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}$ наблюдается при 13690, 13620 и 13540 cm^{-1} (730, 734 и 739 nm) для $\beta\text{-Cr}_{\text{Li}}$, $\alpha\text{-Cr}_{\text{Li}}$ центров и 0–0-электронного перехода [55]. Последний наблюдается только в кристалле LiNbO_3 , состав которого близок к стехиометрическому. В конгруэнтном кристалле происходит уширение R-линий Cr^{3+} в 2–2.5 раза относительно кристалла, полученном по VTE (Vapour Transport Equilibrium)-технологии [65]. Однако люминесценция Cr^{3+} -центров ($E < 13650$ cm^{-1}) подвергается температурному тушению вплоть до $T = 60$ K [55]. В работе [63,64] проведен тщательный анализ кинетико-люминесцентных характеристик градиентно-активированных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}:\text{Mg}^{2+}$ (концентрация Cr^{3+} 0.05 at%) и установлено, что оптические центры Cr^{3+} могут встраиваться как в позиции лития, так и в позиции ниобия, при этом излучательные переходы в нормальных условиях ($T = 300$ K) наблюдаются при 11363 и 10869 cm^{-1} (880 и 920 nm) для Cr_{Li} и Cr_{Nb} (рис. 2, b). Легирование MgO приводит к „красному“ смещению широких полос поглощения ${}^4A_2 - {}^4T_2$ и ${}^4A_2 - {}^4T_1$ Cr^{3+} , и увеличение концентрации Mg с 1 до 3 at% уменьшает поглощение ${}^4A_2 - {}^4T_2$ -полосы [55,64]. В спектре люминесценции наблюдаются помимо центров Cr_{Li} полосы излучения при 13510 и 13565 cm^{-1} (740 и 737 nm), природа которых связана с Cr_{Nb} -центрами. Наличие дефекта Mg_{Li} приводит к смещению пика люминесценции центра $\alpha\text{-Cr}_{\text{Li}}$, что говорит об изменении кристаллического поля (замена Nb_{Li} на Mg_{Li}) [55]. Интересное предположение сделано в работе [64], при концентрации $[\text{Mg}] > 2$ at%, помимо локализации атомов Mg в позициях ниобия, происходит стимулирование излучательной рекомбинации центра Cr_{Nb} за счет внедрения атома Mg в междоузлие.

Наши спектры фотолюминесценции номинально чистых кристаллов LiNbO_3 показывают схожее люминесцентное гало в ближней ИК области спектра с более явными максимумами люминесценции при 763, 840, 920 и 996 nm (рис. 3). Обычно в данной области наблюдается широкая люминесцентная полоса с двумя перекрывающимися максимумами при 1.3 и 1.5 eV (954 и 827 nm) [51]. Кроме того, провал при 823 nm (*) может говорить о поглощении энергии другими центрами свечения. Аналогичные спектры фотолюминесценции получаются в кристаллах LiNbO_3 , легированных Zn или Mg (рис. 4). Возможно, что в процессе излучательной рекомбинации участвуют дополнительные центры свечения в виде поляронов малого радиуса, люминесценция которых также находится в ближней ИК области спектра. В другой работе [57] показано, что захват электрона с зоны проводимости дефектом Nb_{Li} сопровождается излучением в ближней ИК области с максимумом при 850 nm. В другой работе [66] пик люминесценции при 1.57 eV (790 nm) связан поляронной люминесценцией $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$, и его интенсивность пропорциональна концентрации Nb_{Li} в кристалле LiNbO_3 . При этом исследование магнитного кругового дихроизма полосы поглощения при 1.6 eV (776 nm) показало, что ее природа связана

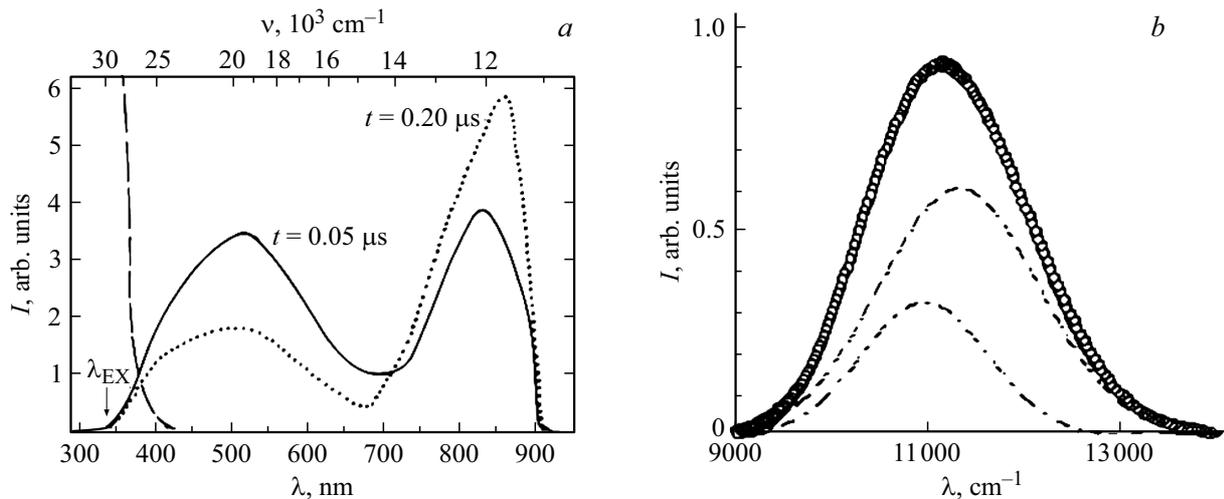


Рис. 2. *a* — спектр поглощения (штриховая кривая) и спектры флуоресценции кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Eu}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$ при воздействии лазерного излучения (337 nm) в течении 0.05 и $0.20 \mu\text{s}$ (сплошная, пунктирная кривые) при $T = 300 \text{ K}$ [42]; *b* — спектр люминесценции кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}, \text{Mg}$ после разложения на две гауссовы составляющие: 11363 и 10869 cm^{-1} для Cr_{Li} и Cr_{Nb} [47].

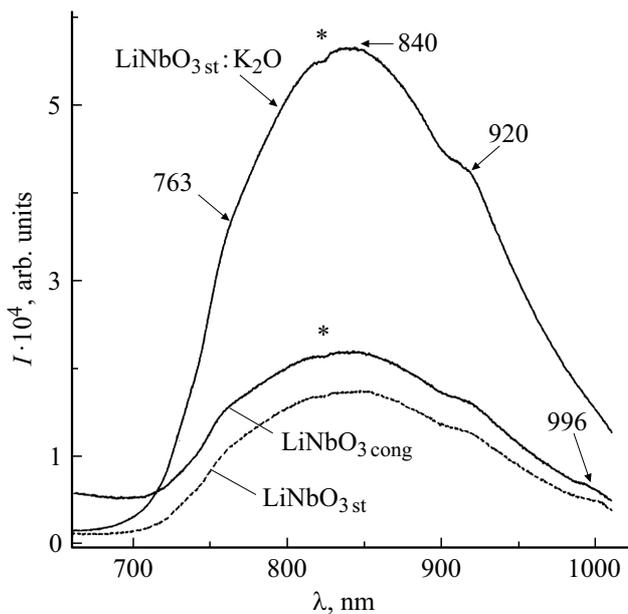


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции номинально чистых кристаллов LiNbO_3 в ближней ИК области спектра, $\lambda_{\text{ex}} = 325 \text{ nm}$ и $T = 300 \text{ K}$.

с поляроном малого радиуса $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ [67]. Действительно, уменьшение интенсивности максимума при 763 nm (рис. 3) наблюдается в спектре кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{st}}$ относительно $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$, что соответствует меньшему количеству точечных дефектов Nb_{Li} в стехиометрическом кристалле. Вклад поляронной люминесценции $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ в общий люминесцентный сигнал снижается при легировании Mg (5.29 и $5.91 \text{ mol}\%$) или Zn (0.07 – 2.01 и $6.50 \text{ mol}\%$) кристаллов LiNbO_3 (рис. 4).

Кроме того, термическая обработка в воздушной атмосфере приводит к обогащению приповерхностной области кристалла дефектами Nb_{Li} , что усиливает поляронную люминесценцию [57]. При легировании поверхности кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ происходит тушение поляронной люминесценции, так как происходит вытеснение из позиций лития избыточных катионов Nb^{5+} [57,66]. При $[\text{Fe}] = 1 \text{ at}\%$ в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ интегральная интенсивность поляронной люминесценции Nb_{Li} падает на 50% [66]. Ионы Fe^{2+} представляют донорные центры, и их характерная полоса поглощения наблюдается при 2.66 eV (467 nm), интенсивность которой пропорциональна концентрации $[\text{Fe}^{2+}]$ [56,68]. После фотовозбуждения ионов Fe^{2+} электрон может быть повторно захвачен на Fe^{3+} или локализоваться на дефекте Nb_{Li} с образованием полярона малого радиуса, что приводит к увеличению поляронной люминесценции Nb_{Li} [56]. Однако в исследуемых кристаллах LiNbO_3 примесь Fe^{2+} находится в следовых количествах ($10^{-3} \text{ mol}\%$), что затрудняет анализ его влияния на процессы релаксации электронных возбуждений, и ее влияние минимально.

По аналогии со схожими механизмами излучательной рекомбинации в кристаллах CaWO_4 и YVO_4 можно предположить, что люминесценция кристаллов LiNbO_3 в видимом диапазоне связана с кислородно-октаэдрическими кластерами NbO_6 . Тщательный анализ ЭПР данных [69] показал, что электроны локализуются на ионах Nb^{5+} в основных позициях с образованием полярона малого радиуса („free polaron“) — $\text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}$, а дырки претерпевают захват на акцепторных центрах, предположительно, на ионах O^- („free hole polaron“). В процессе возбуждения электрон переходит из молекулярной орбитали $2p$ – O на молекулярную орбиталь t_{2g} иона Nb^{5+} [62]. Стоксов сдвиг равен 15700 cm^{-1}

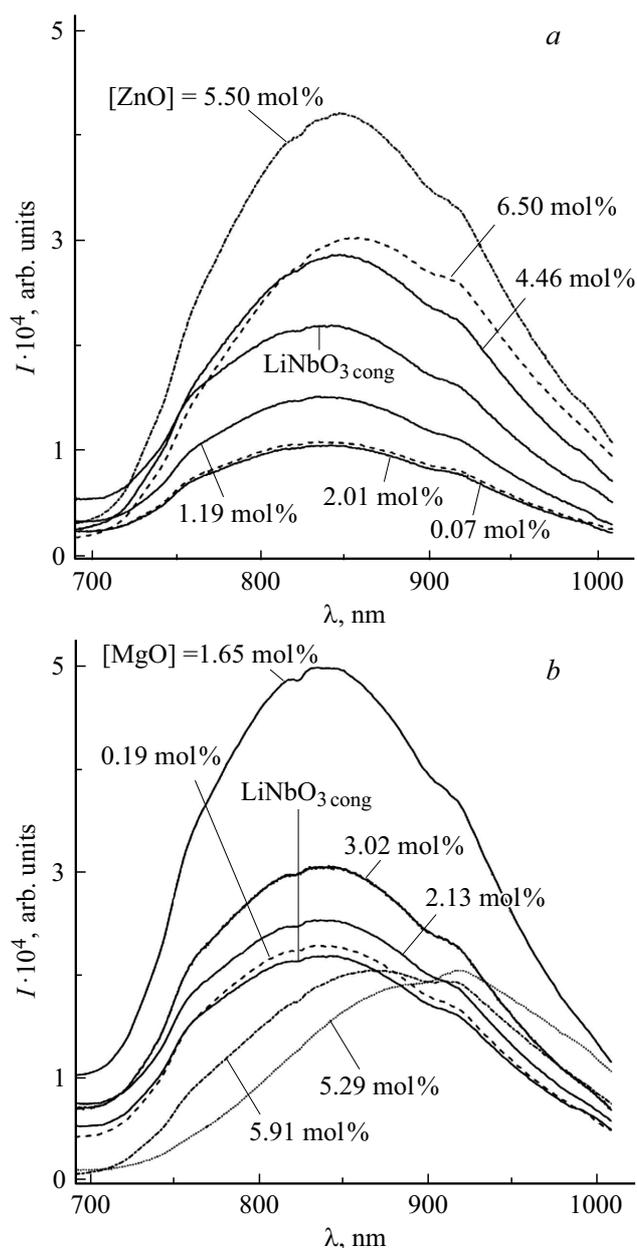


Рис. 4. Спектры фотолюминесценции кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (a) и $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (b) в ближней ИК области спектра, $\lambda_{\text{ex}} = 325 \text{ nm}$ и $T = 300 \text{ K}$.

для максимума при 500 nm [70,71]. При этом время затухания не зависит от температуры ($T = 14\text{--}300 \text{ K}$) и составляет $0.22 \mu\text{s}$, что указывает на глубокую электронную ловушку. Образование дырочных центров захвата O^- , которые находятся вблизи литиевых вакансий („bound hole polaron“), сопровождается увеличением коэффициента поглощения в видимой области при 2.5 eV (496 nm) [72,73]. При комнатной температуре или под действием интенсивного освещения наблюдается слабое поглощение данного центра, что, возможно, обусловлено рекомбинационными процессами с поляронами малого радиуса [74,75]. В работах [59,76,77] электронно-

дырочная рекомбинация между $\text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}$ и O^- наблюдается при $2.82\text{--}2.6 \text{ eV}$ ($440\text{--}477 \text{ nm}$).

Исследование эволюции спектра фотолюминесценции кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ ($[\text{Mg}] = 3$ и $7 \text{ mol}\%$) во времени (time-resolved photoelectron spectroscopy), показывает распределение интенсивности свечения $I(t, \lambda)$ с максимумом при 2.62 eV (474 nm) в спектральном диапазоне от 400 до 650 nm и в диапазоне с временным разрешением от 10^{-9} до $6 \cdot 10^{-6} \text{ s}$ при $T = 150 \text{ K}$ [78]. Авторы предполагают, что фотолюминесценция при 2.62 eV является результатом поляронной рекомбинации $\text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}$ и O^- . При этом кинетика затухания данной полосы излучения описывается двумя экспоненциальными функциями. Для кристалла LiNbO_3 с $[\text{Mg}] = 7 \text{ mol}\%$ величины длительности свечения $\tau_1 = 12 \mu\text{s}$ и $\tau_2 = 1.1 \text{ s}$, а с $[\text{Mg}] = 3 \text{ mol}\%$ — $\tau_1 = 2 \mu\text{s}$ и $\tau_2 = 0.1 \text{ ms}$ [78]. Рекомбинация с перескоком в одном месте (с одного узла кристаллической решетки на другой) дает быструю релаксацию, тогда как медленная релаксация может быть объяснена насыщением ловушек, что приводит к прыжковой проводимости поляронов („hopping“). Разница между длительностями свечения в зависимости от концентрации Mg обусловлена локальными искажениями кристаллической решетки дефектами Mg_{Nb} в кристалле LiNbO_3 ($[\text{Mg}] = 7 \text{ mol}\%$) и изменением поляронной проводимости [78]. В другой работе [52] выявлены две отчетливые компоненты затухания люминесценции в пикосекундном диапазоне. Изменение состава кристалла (стехиометрии и/или концентрации легирующей примеси Mg) в значительной степени влияет на более продолжительную компоненту длительности свечения. Так, близкий к стехиометрическому составу кристалл ($[\text{Li}]/[\text{Nb}] \approx 1$), полученный по технологии NTTSSG, и кристалл, легированный $1 \text{ mol}\%$ Mg, имеют сопоставимые по величине длительности свечения. В конгруэнтном кристалле преобладает короткая компонента затухания, а легирование Mg приводит к увеличению продолжительной компоненты длительности свечения. Наличие обеих компонент затухания обсуждается авторами на основе модели автолокализованных экситонов [52,79]. Предложено, что короткая компонента обусловлена синглетным состоянием экситонов, которые не могут мигрировать через кристаллическую решетку из-за очень короткого собственного времени жизни, а продолжительная компонента обусловлена триплетным состоянием экситонов, рекомбинация которых наблюдается вблизи дефектных центров.

Стоит отметить, что положение максимума люминесценции матрицы в видимой области спектра зависит от стехиометрии и состояния образца. Так, керамика на основе смеси Nb_2O_5 и Li_2CO_3 с избытком последнего в $2 \text{ mol}\%$ показывает интенсивную люминесценцию в видимой области спектра при 440 nm при $T = 5 \text{ K}$ и не зависит от длины волны источника возбуждения [59,77]. По мере уменьшения температуры окружающей среды интенсивность люминесценции увеличивается, при комнатной температуре она практически полностью тушится. С избытком Nb_2O_5 в $2 \text{ mol}\%$ в спектре наблюдается

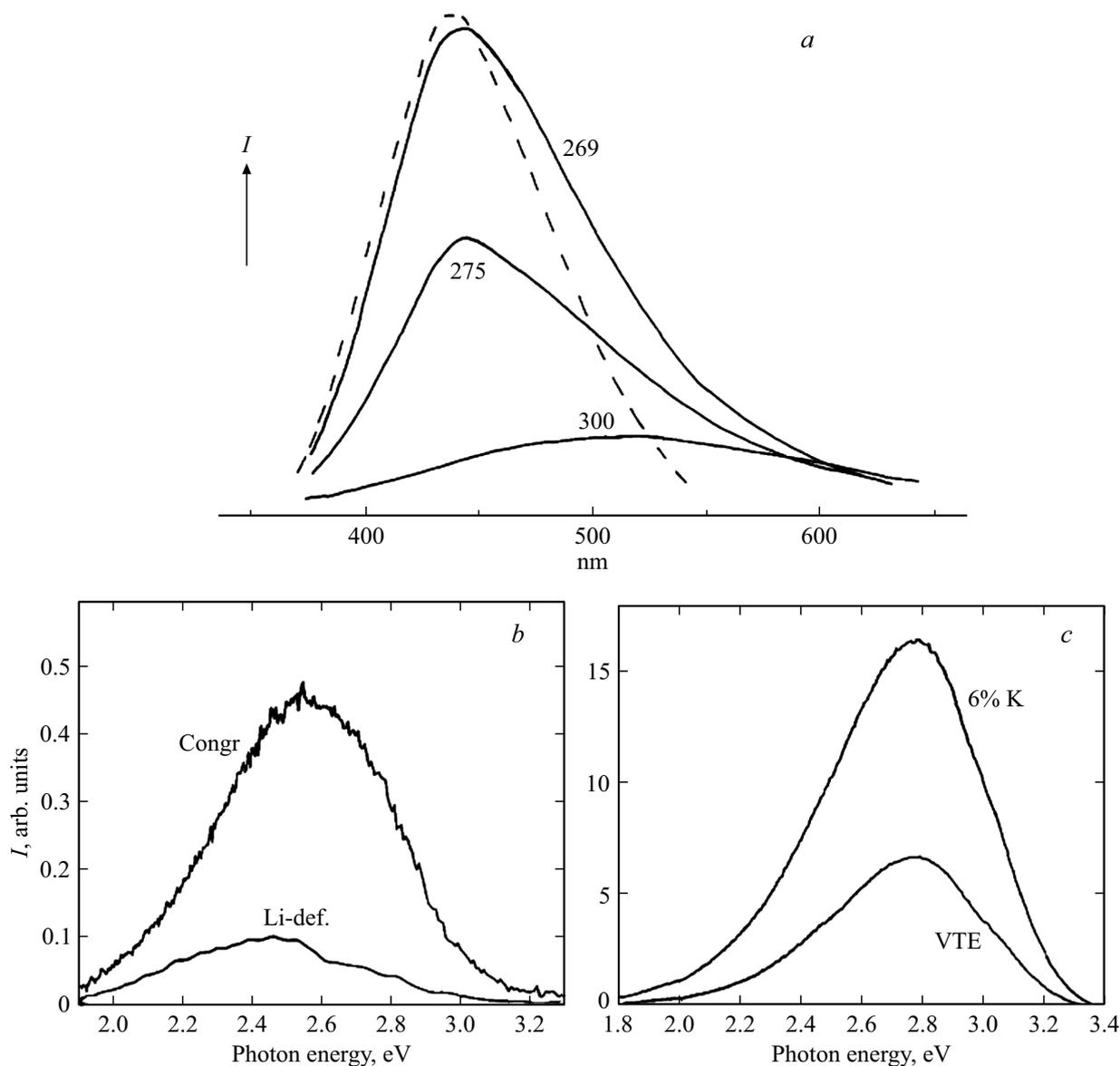


Рис. 5. *a* — спектры фотолюминесценции кристалла LiNbO_{3st} при $T = 4.2$ K при возбуждающем излучении $\lambda_{ex} = 269, 275$ и 300 nm в сравнении со спектром порошкового LiNbO_{3st} (штриховая линия) [51]; *b, c* — спектры фотолюминесценции кристаллов LiNbO_{3cong} , LiNbO_3 , выращенных из расплава с 47 mol% Li_2O (Li-def), и LiNbO_{3st} , полученного по технологии VTE (vapor transport equilibration), и кристалла $\text{LiNbO}_{3st}:\text{K}_2\text{O}$ при $\lambda_{ex} = 270$ nm и $T = 80$ K [52].

два максимума при 440 и 520 nm, причем последний наблюдается только при возбуждении с $\lambda_{ex} = 320$ nm. В кристалле LiNbO_{3cong} в поликристаллическом состоянии наблюдается только одна широкая полоса люминесценции при 520 nm. Максимум при 440 nm связывают с излучательной рекомбинацией между Nb_{Nb}^{4+} и O^- в основном ниобиевом октаэдре, так как время затухания совпадает с характеристическими временами для ниобиевой группы в других соединениях [59]. Максимум при 520 nm авторы связывают с наличием дефектов Nb_{Li} с временем затухания порядка $0.08 \mu\text{s}$. В работе [80] представлено сравнение спектра фотолюминесценции кристалла LiNbO_{3st} в поликристаллическом состоянии со

спектром самого кристалла и исследована зависимость интенсивности последнего от параметров возбуждающего излучения (рис. 5, *a*). Отличие заключается лишь в наличии дополнительной излучательной рекомбинации в длинноволновой области спектра. Увеличение λ_{ex} с 269 до 300 nm приводит к смещению люминесцентного гало с 440 на 520 nm, что говорит о наличии двух центров свечения: $\text{Nb}_{Nb}^{4+}-\text{O}^-$ и $\text{Nb}_{Li}^{4+}-\text{O}^-$ (рис. 5, *a*). Схожие выводы получены в работе [53]: увеличение стехиометрии приводит к смещению люминесценции в коротковолновую область спектра (рис. 5, *b, c*). Кроме того, при $\lambda_{ex} = 320$ nm благодаря большей проникающей способности происходит возбуждение люминесценции с

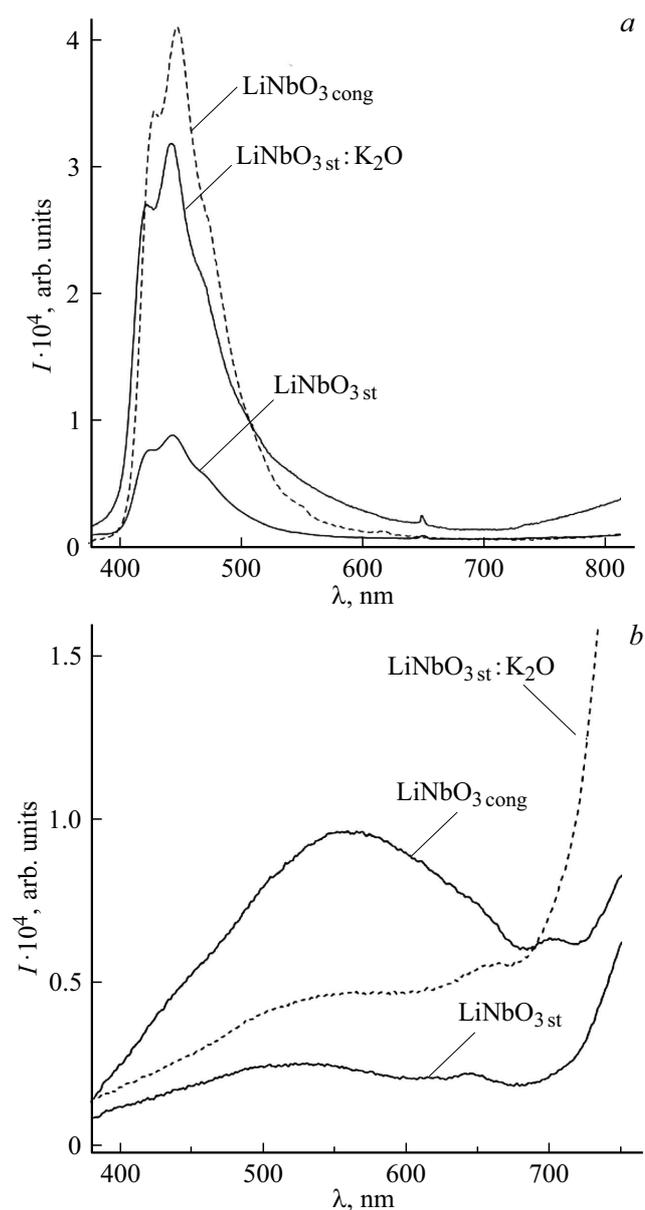


Рис. 6. Спектры фотолюминесценции с поверхности (а) и объема (b) номинально чистых кристаллов LiNbO_3 в видимой области спектра, $\lambda_{\text{ex}} = 325 \text{ nm}$ и $T = 300 \text{ K}$.

объема кристалла. На рис. 6 представлены экспериментальные спектры фотолюминесценции объема и поверхностных дефектов в виде трещин, сколов кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$, $\text{LiNbO}_{3\text{st}}$, $\text{LiNbO}_{3\text{st}}:\text{K}_2\text{O}$. В работе [81] показано, что на поверхности кристалла доминирующие центры свечения при 423 и 443 nm связаны с излучательной рекомбинацией между электронно-дырочными парами $\text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}-\text{O}^-$ в основном NbO_6 , так как, возможно, происходит снятие вырождения $5d$ -уровней Nb за счет наличия двух различных расстояний между центральным ионам Nb и окружающими его кислородами (1.879 и 2.126 Å). Такая особенность может приводить к расщеплению энергетических уровней Nb в кристаллическом

поле искаженного кислородно-октаэдрического кластера NbO_6 подобно ян-теллеровскому иону Fe^{2+} в лигандном окружении в виде октаэдров ионов O^{2-} [56,82]. Кроме того, изменение поляризуемости кластеров NbO_6 также должно влиять на изменение уровней энергии дефектов Nb_{Li} . Центры люминесценции с участием точечных дефектов V_{Li} и Nb_{Li} излучают при 495 и 532 nm на основании данных по [80,83]. При этом в окрестности дефекта V_{Li} образуется связанный полярон малого радиуса O^- [72]. Согласно модели литиевых вакансий и отношения интенсивности полос излучения, на поверхности кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ присутствуют одновременно дефекты V_{Li} и V_{Nb} , а в кристалле $\text{LiNbO}_{3\text{st}}$ в основных позициях лития, кроме того, присутствуют дополнительные неактивные примесные ионы, которые увеличивают избыток дефектов V_{Li} [81]. Квантово-механический расчет электронной структуры ниобата лития показал, что возможно существование дефекта в виде стабильной биполярной пары $\text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}-\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$, оптические переходы которой находятся в видимой области спектра при 2.3 и 2.0 eV (540 и 620 nm) [84]. В спектре восстановленного кристалла LiNbO_3 наблюдается широкая полоса поглощения при 2.5 eV (500 nm), которая обусловлена образованием стабильной биполярной пары $\text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}-\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ [56,85]. По мере увеличения температуры ($T = 122-575 \text{ K}$) происходит постепенная термическая диссоциация биполярных пар на отдельные поляроны малого радиуса (при повторном захвате электронов) $\text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}$ и $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$. Поглощение последнего наблюдается в области 1.6 eV (760 nm) [85]. Роль объемных дефектов (рис. 5, b) описана в работе [50]. На основании литературных данных было проведено разложение спектра на составляющие с точки зрения точечных дефектов, являющихся центрами свечения, и было установлено, что в объеме кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ доминирующими центрами свечения являются центры с участием дефектов Nb_{Li} , в то время как в объеме кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{st}}$ и $\text{LiNbO}_{3\text{st}}:\text{K}_2\text{O}$ практически отсутствует люминесценция данных центров свечения.

При возбуждении люминесценции рентгеновским излучением в кристалле $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ в отличие от работы [59] авторы работы [77] наблюдали максимум при 425 nm, который, по их мнению, связан с кластером NbO_6 . Кроме того, при 520 nm наблюдается очень слабая излучательная рекомбинация, что объясняется более сильным проникновением рентгеновских лучей в объем кристалла по сравнению УФ излучением. Исследования катодолуминесценции в кристалле LiNbO_3 после термической обработки в атмосфере водорода при 1173 K в течение 45 h показывают в спектре три явных максимума при 410, 525 и 580 nm, интенсивность которых изменяется в ряде $I_{525} > I_{580} > I_{410}$. Природу максимума при 525 nm сравнивают с сильным нарушением стехиометрии на поверхности кристалла из-за десорбции Li_2O в процессе термообработки. Кроме того, в месте механического воздействия после вдавливания наблюдается

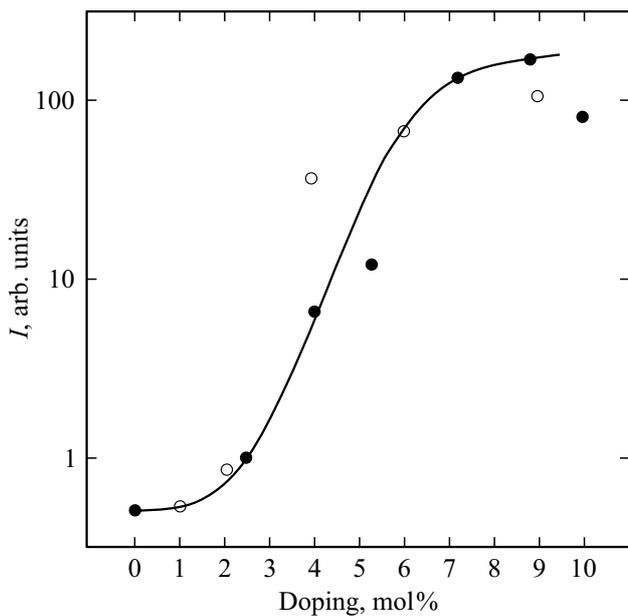


Рис. 7. Зависимость интегральной интенсивности спектра фотолюминесценции от концентрации легирующей примеси: Zn (●) и Mg (○) при $\lambda_{\text{ex}} = 270$ nm и $T = 80$ K [52].

интенсивная катодолюминесценция с максимумом при 800 nm в ближнем ИК диапазоне [60].

Вакуумный отжиг ($> 700^\circ\text{C}$) приводит к возникновению кислородных вакансий, которые ответственны за полосу поглощения в видимой области спектра и черную окраску кристалла LiNbO_3 [58]. Воздействие излучения ксеноновой лампы мощностью 150 W при 80 K на восстановленный кристалл LiNbO_3 приводит к смещению максимума поглощения от 500 к 760 nm в ближней ИК области. Это происходит из-за отрыва электрона от F -центра и последующего захвата на d -уровни Nb^{4+} . Последующее поглощение при 760 nm обусловлено F^+ -центрами. Нагрев до комнатной температуры ведет к „стиранию“ полосы поглощения при 760 nm и сигнала от Nb^{4+} в спектре ЭПР [54]. Облучение потоком электронов при 77 K приводит к образованию дырочных центров захвата в виде O^- , и спектр поглощения совпадает со спектром поглощения F -центра.

В легированных кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ наблюдается увеличение интегральной интенсивности свечения в видимой области по мере увеличения концентрации легирующей примеси [53,54] (рис. 7). Разложения спектров на низкоэнергетическую и высокоэнергетическую компоненты с максимумами при 2.3 и 2.7 eV (540 и 460 nm) позволило установить, что по мере увеличения концентрации легирующей примеси происходит увеличение интенсивности высокоэнергетической компоненты, что соответствует увеличению отношения $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ [53]. При этом дополнительных полос излучения не наблюдается во всем концентрационном диапазоне легирующих примесей [53,54,86]. В наших кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ в аналогичных спектрах фотолю-

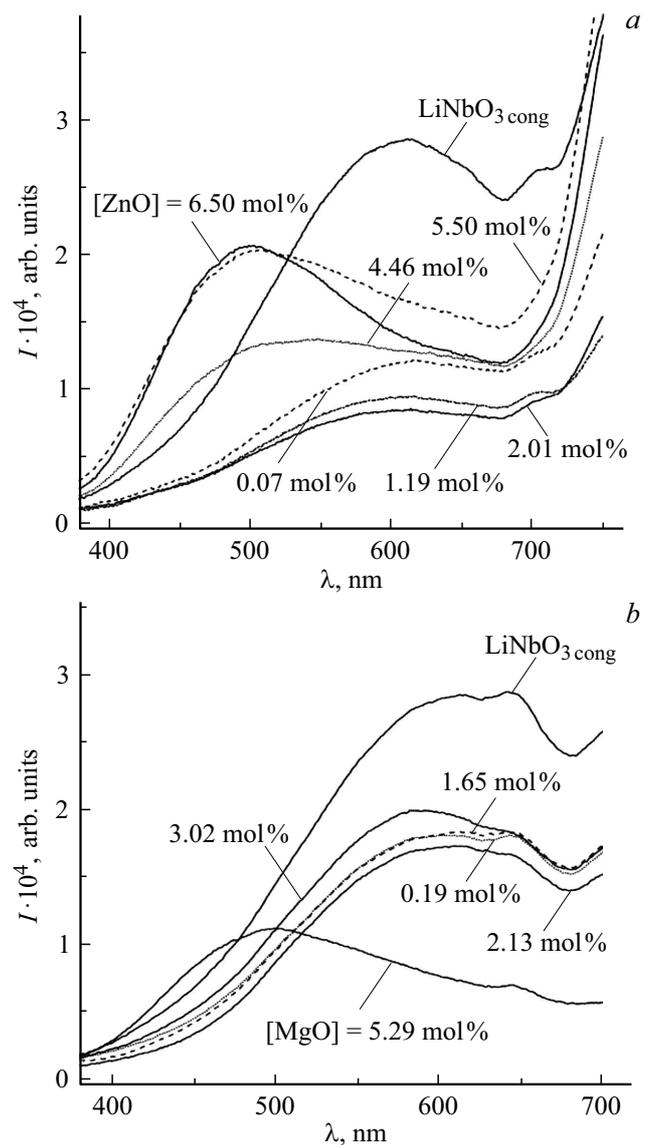


Рис. 8. Спектры фотолюминесценции кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (a) и $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (b) в видимой области спектра, $\lambda_{\text{ex}} = 325$ nm и $T = 300$ K.

минесценции нет дополнительных полос излучения при концентрации $[\text{ZnO}] < 4.46$ mol% и $[\text{MgO}] < 5.29$ mol% (рис. 8). Обнаружено, что с увеличением концентрации цинка от 0.07 до 2.01 mol% ZnO наблюдается уменьшение интенсивности полос люминесценции, обусловленных собственными дефектами, за счет вытеснения дефектов Nb_{Li} и уменьшения при этом концентрации дефектов V_{Li} , что говорит об увеличении соотношения $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$. Так как в нашем случае фотолюминесцирует объем кристаллов, то доминирующая полоса в высокоинтенсивной части спектра не наблюдается. С приближением состава кристалла ко второму концентрационному порогу (≈ 7.0 mol% ZnO) происходит смещение люминесцентного гало на ≈ 0.41 eV в высокоэнергетическую область спектра и увеличение интенсивности

центров свечения с максимумами при 2.66 и 2.26 eV (466 и 549 nm), обусловленные возможным появлением точечных дефектов Zn_{Nb} [42]. Эффект смещения можно также объяснить с точки зрения зонных представлений сегнетополупроводников [87]. По мере увеличения концентрации Zn растет концентрация дефектов Zn_{Li} , которые, согласно работе [88] и нашим исследованиям [61], выступают в качестве мелких донорных уровней энергии. При высоких концентрациях Zn должно происходить заполнение энергетических зон вблизи дна зоны проводимости (эффект Бурштейна-Мосса [89]), тем самым увеличивается ширина запрещенной зоны и спектры люминесценции должны претерпевать „синее“ смещение. Из-за схожего механизма вхождения легирующих примесей Zn и Mg можно предположить схожее поведение фотолюминесценции в спектрах исследуемых кристаллах. Так, легирование Mg приводит к снижению интенсивности излучательной рекомбинации в видимой области спектра (рис. 4) за счет внедрения в позиции Li и уменьшения числа дефектов Nb_{Li} . При $[MgO] = 0.89 \text{ mol\%}$ люминесцентное гало смещается в „синюю“ область спектра, что может говорить о достижении порогового значения, при котором Mg встраивается в основные позиции Nb. Стоит отметить, что смещение наблюдается в ближней ИК области спектра при $[ZnO] > 4.46 \text{ mol\%}$ и $[MgO] > 5.29 \text{ mol\%}$ только в длинноволновую область спектра (рис. 3).

Заключение

Таким образом, благодаря многофакторному воздействию на люминесцентные свойства кристаллов $LiNbO_3$ различного состава и генезиса, характеризующихся сложным спектром дефектов, наличием в структуре кристалла искаженных кислородно-октаэдрических кластеров различного вида (MeO_6 , $Me = Nb, Li$, примесный катион), происходит перекрытие спектров люминесценции от различных точечных дефектов. При этом происходят электрон-фононные взаимодействия, перенос энергии и изменяется влияние кристаллического поля на люминесценцию. Такая многофакторность усложняет выделение центров свечения и выявление их природы. Несомненно, что люминесценцию в кристалле ниобата лития можно разделить на три области: коротковолновую (400–500 nm) и длинноволновую (500–620 nm) области в видимом диапазоне и ближнюю ИК области. В коротковолновой области спектра люминесцируют преимущественно электронно-дырочные пары $Nb_{Nb}^{4+} - O^-$, в длинноволновой области спектра активны центры свечения, связанные с нарушением стехиометрии вследствие наличия точечных Nb_{Li} и V_{Li} и комплексных дефектов. Природа поляронных дефектов, люминесцирующих в ближней ИК области спектра, обусловлена несколькими центрами свечения: точечными дефектами Cr_{Nb} и Cr_{Li} в следовых количествах и поляронами малого радиуса Nb_{Li} . Слабая люминесценция с объема

кристаллов в видимой области спектра по сравнению с поляронной люминесценцией в ближней ИК области обусловлена за счет переноса энергии между центрами свечения. В легированных кристаллах $LiNbO_3:Zn$ и $LiNbO_3:Mg$ люминесценция зависит от концентрации легирующей примеси и с увеличением концентрации ZnO до 4.46 mol% и MgO до 5.29 mol% происходит тушение свечения собственных дефектов (Nb_{Li} , V_{Li} , $Nb_{Nb} - Nb_{Li}$). Дальнейшее повышение концентрации легирующей примеси приводит к смещению люминесцентного гало в „синюю“ область спектра за счет изменения механизма вхождения легирующей примеси в решетку кристалла.

Благодарность

Авторы выражают благодарность В.Б. Пикуну за помощь в постановке эксперимента по фотолюминесценции и обсуждение экспериментальных данных.

Финансирование работы

Работа была выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (тема № 0226-2018-0004, регистрационный номер АААА-А18-118022190125-2) и при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант „Аспиранты“ № 20-33-90078).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Ю.С. Кузьминов. *Электрооптический и нелинейно-оптический кристалл ниобата лития* (Наука, М., 1987), с. 9–24.
- [2] М.Н. Палатников, Н.В. Сидоров, О.В. Макарова, И.В. Бирюкова. *Фундаментальные аспекты технологии сильно легированных кристаллов ниобата лития* (Апатиты: КНЦ РАН, 2017).
- [3] Venkatraman Gopalan, T.E. Mitchell, Y. Furukawa, K. Kitamura. *Appl. Phys. Lett.*, **72** (16), 1981 (1998). DOI: 10.1063/1.121491
- [4] Н.В. Сидоров, Н.А. Теплякова, Л.А. Бобрева, М.Н. Палатников. *ЖСХ*, **60** (11), 1837(2019). DOI: 10.26902/JSC_id49954 [N.V. Sidorov, N.A. Teplyakova, L.A. Bobreva, M.N. Palatnikov. *J. Struct. Chem.*, **60** (11), 1765 (2019). DOI: 10.1134/S002247661911009X]
- [5] Н.В. Сидоров, О.Ю. Пикун, А.А. Крук, Н.А. Теплякова, А.А. Яничев, М.Н. Палатников. *Опт. и спектр.*, **118** (2), 273 (2015). DOI: 10.7868/S0030403415020178 [N.V. Sidorov, A.A. Kruk, N.A. Teplyakova, A.A. Yanichev, M.N. Palatnikov, O.Y. Pikoul. *Opt. Spectr.*, **118** (2), 259 (2015). DOI: 10.1134/S0030400X15020174]
- [6] Н.А. Теплякова, Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников. *Перспективные материалы*, **4**, 19 (2016).

- [7] Yulin Chen, Weiguo Yan, Juan Guo, Shaolin Chen, Guangyin Zhang. Appl. Phys. Lett., **87** (21), 212904 (2005). DOI: 10.1063/1.2135389
- [8] S. Kumaragurubaran, S. Takekawa, M. Nakamura, S. Ganesamoorthy, K. Terabe, K. Kitamura. In: Conference on Lasers and Electro-Optics/Quantum Electronics and Laser Science and Photonic Applications Systems Technologies, Technical Digest (CD) (Optical Society of America, 2005), p. 393.
- [9] В.Я. Шур, Е.Л. Румянцев, Р.Г. Бачко, Г.Д. Миллер, М.М. Фейер, Р.Л. Байер. ФТТ, **41** (10), 1831 (1999).
- [10] Donghwa Lee, Venkatraman Gopalan, S.R. Phillipot. Appl. Phys. Lett., **109** (8), 082905 (2016). DOI: 10.1063/1.4961614
- [11] V. Kemlin, D. Jegouso, J. Debray, E. Boursier, P. Segonds, B. Boulanger, H. Ishizuki, T. Taira, G. Mennerat, J.-M. Melkonian, A. Godard. Opt. Express, **21** (23), 28886 (2013). DOI: 10.1364/OE.21.028886
- [12] Kaili Zhai, Shuanggen Zhang, Xiurong Ma, Youjian Song, Minglie Hu, Qingyue Wang, Kailiang Zhang. IEEE Photonics J., **8** (2), 7802307 (2016). DOI: 10.1109/JPHOT.2016.2536364
- [13] Dong Zhou Wang, De Hui Sun, Xue Liang Kang, Yuan Hua Sang, Bo Xia Yan, Hong Liu, Yong Bi. Opt. Express, **23** (14), 17727 (2015). DOI: 10.1364/OE.23.017727
- [14] T.R. Volk, L.S. Kokhanchik, R.V. Gainutdinov, Y.V. Bodnarchuk, S.D. Lavrov. J. Adv. Dielect., **8** (2), 1830001 (2018). DOI: 10.1142/S2010135X18300013
- [15] L. Arizmendi. Phys. Stat. Sol. A, **20** (2), 253 (2004). DOI: 10.1002/pssa.200303911
- [16] S.C. Abrahams, P. Marsh. Acta. Cryst., **B42**, 61 (1986). DOI: 10.1107/S0108768186098567
- [17] A.P. Wilkinson, A.K. Cheerham, R.H. Jarman. J. Appl. Phys., **74** (5), 3080 (1993). DOI: 10.1063/1.354572
- [18] G. Dominiak-Dzik, W. Ryba-Romanowski, M.N. Palatnikov, N.V. Sidorov, V.T. Kalinnikov. J. Mol. Struct., **704** (1), 139 (2004). DOI: 10.1016/j.molstruc.2004.01.063
- [19] W. Ryba-Romanowski, I. Sokolska, G. Dominiak-Dzik, S. Golab. J. Alloys and Compounds, **300** (2), 152 (2000). DOI: 10.1016/S0925-8388(99)00715-X
- [20] W. Ryba-Romanowski, S. Golab, G. Dominiak-Dzik, M.N. Palatnikov, N.V. Sidorov. Appl. Phys. Lett., **78** (23), 3610 (2001). DOI: 10.1063/1.1376660
- [21] R. Lisiecki, B. Macalik, R. Kowalski, J. Komar, W. Ryba-Romanowski. Crystals, **10**, (11), 1034 (2020). DOI: 10.3390/cryst10111034
- [22] Li Dai, Shunxiang Yang, Ruirun Chen, Chunrui Liu, Xianbo Han, Yu Shao. J. Luminescence, **217**, 116773 (2020). DOI: 10.1016/j.jlumin.2019.116773
- [23] М.Н. Палатников, Н.В. Сидоров, И.В. Бирюкова, О.Б. Щербина, В.Т. Калинин. Перспективные материалы, **2**, 93 (2011).
- [24] Н.В. Сидоров, А.А. Яничев, М.Н. Палатников, А.А. Габаин. Опт. и спектр., **116** (2), 306 (2014). DOI: 10.7868/S0030403414010206 [N.V. Sidorov, A.A. Yanichev, M.N. Palatnikov, A.A. Gabain. Opt. Spectr., **116** (2), 281 (2014). DOI: 10.1134/S0030400X14010202]
- [25] Н.В. Сидоров, Т.Р. Волк, Б.Н. Маврин, В.Т. Калинин. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны (Наука, М., 2003).
- [26] N. Zotov, H. Boysen, F. Frey, T. Metzger, E. Born. J. Phys. Chem. Solids, **55** (2), 145 (1994). DOI: 10.1016/0022-3697(94)90071-X
- [27] Homer Fay, W.J. Alford, H.D. Dess. Appl. Phys. Lett., **12** (3), 89 (1968). DOI: 10.1063/1.1651911
- [28] P. Lerner, C. Legras, J.P. Dumas. J. Cryst. Growth, **3** (4), 231 (1968). DOI: 10.1016/0022-0248(68)90139-5
- [29] L. Kovacs, K. Polgar. Cryst. Res. Technol., **21** (6), K101 (1986).
- [30] N. Iyi, K. Kitamura, F. Izumi, J.K. Yamamoto, T. Hayashi, H. Asano, S. Kimura. J. Sol. Stat. Chem., **101** (2), 340 (1992). DOI: 10.1016/0022-4596(92)90189-3
- [31] H.J. Donnerberg, S.M. Tomlinson, C.R.A. Catlow. J. Phys. Chem. Solids, **52** (1), 201 (1991). DOI: 10.1016/0022-3697(91)90065-8
- [32] G.E. Peterson, A. Carnevale. J. Chemical Physics, **56** (10), 4848 (1972). DOI: 10.1063/1.1676960
- [33] F.P. Safaryan, R.S. Feigelson, A.M. Petrosyan. J. Appl. Phys., **85** (12), 8079 (1999). DOI: 10.1063/1.370645
- [34] R.M. Araujo, K. Lengyel, R.A. Jackson, L. Kovacs, M.E.G. Valerio. J. Phys.: Condens. Matter, **19**, 046211 (2007). DOI: 10.1088/0953-8984/19/4/046211
- [35] F. Abdi, M.D. Fontana, M. Aillerie, P. Bourson. Appl. Phys. A, **83**, 427 (2006). DOI: 10.1007/s00339-006-3565-5
- [36] K. Maaidar, N. Masaif, A. Khalil. Indian J. Phys., **95**, 275 (2021). DOI: 10.1007/s12648-020-01696-5
- [37] Yongfa Kong, Jingjun Xu, Xiaojun Chen, Cunzhou Zhang, Wanlin Zhang, Guangyin Zhang. J. Appl. Phys., **87** (9), 4410 (2000). DOI: 10.1063/1.373085
- [38] Н.В. Сидоров, Б.Н. Маврин, П.Г. Чуфырев, М.Н. Палатников. Фононные спектры монокристаллов ниобата лития (Издательство Кольского научного центра РАН, Апатиты, 2012).
- [39] Н.В. Сидоров, Н.А. Теплякова, А.А. Яничев, М.Н. Палатников, О.В. Макарова, Л.А. Алёшина, А.В. Кадетова. Неорганические материалы, **53** (5), 491 (2017). DOI: 10.7868/S0002337X17050177 [N.V. Sidorov, N.A. Teplyakova, A.A. Yanichev, M.N. Palatnikov, O.V. Makarova, L.A. Aleshina, A.V. Kadetova. Inorganic materials, **53** (5), 489 (2017). DOI: 10.1134/S002016851705017X].
- [40] K. Lengyel, A. Peter, L. Kovacs, G. Corradi, L. Palfavi, J. Hebling, M. Unferdorben, G. Dravec, I. Hajdara, Zs. Szaller, K. Polgar. Appl. Phys. Rev., **2** (4), 040601 (2015).
- [41] F. Abdi, M. Aillerie, M. Fontana, P. Bourson, T. Volk, B. Maximov, S. Sulyanov, N. Rubinina, M. Wohlecke. Appl. Phys. B, **68**, 795 (1999). DOI: 10.1007/s003409901469
- [42] T. Volk, B. Maximov, T. Chernaya, N. Rubinina, M. Wohlecke, V. Simonov. Appl. Phys. B, **72** (6), 647 (2001). DOI: 10.1007/s003400100548
- [43] А.В. Кадетова. Влияние легирования на структурные особенности ниобата лития: дис. ... магистра по направлению „Электроника и нанoeлектроника“ (ПетрГУ, Петрозаводск, 2018).
- [44] J.J. Amodei, D.L. Staebler. Appl. Phys. Lett., **18**, 540 (1971). DOI: 10.1063/1.1653530
- [45] D. von der Linde, A.M. Glass, K.F. Rodgers. Appl. Phys. Lett., **25** (3), 155 (1974). DOI: 10.1063/1.1655420
- [46] Ye Ming, E. Kratzig, R. Orlowski. Phys. Stat. Sol. A, **92** (1), 221 (1985). DOI: 10.1002/pssa.2210920121
- [47] L. Tsarukyan, R. Hovsepian, R. Drampyan. Photonics and Nanostructures — Fundamentals and Applications, **40**, 100793 (2020). DOI: 10.1016/j.photonics.2020.100793
- [48] J.E. Midwinter, J. Warner. J. Appl. Phys., **38** (2), 519 (1967). DOI: 10.1063/1.1709367

- [49] A. Hordvik, H. Schlossberg. Appl. Phys. Lett., **20** (5), 197 (1972). DOI: 10.1063/1.1654106
- [50] Н.В. Сидоров, М.В. Смирнов, М.Н. Палатников. ЖПС, **87**(2), 194 (2020). [N.V. Sidorov, M.V. Smirnov, M.N. Palatnikov. J. Appl. Spectrosc., **87**(2), 212 (2020). DOI: 10.1007/s10812-020-00986-4]
- [51] A. Harhira, L. Guilbert, P. Bourson, H. Rinnert. Phys. Stat. Sol. C, **4** (3), 926 (2007). DOI: 10.1002/pssc.200673755
- [52] A. Krampf, S. Messerschmidt, M. Imlau. Scientific Reports, **10**, 11397 (2020). DOI: 10.1038/s41598-020-68376-6
- [53] C. Fischer, M. Wöhlecke, T. Volk, N. Rubinina. Phys. Stat. Sol. A, **137** (1), 247 (1993). DOI: 10.1002/pssa.2211370122
- [54] F. Klose, M. Wohlecke, S. Kapphan. Ferroelectrics, **92** (1), 181 (1989). DOI: 10.1080/00150198908211324
- [55] T.P.J. Han, F. Jaque, V. Bermudez, E. Diefuez. Chem. Phys. Lett., **369** (5–6), 519 (2003). DOI: 10.1016/S0009-2614(02)02028-6
- [56] M.G. Clark, F.J. DiSalvo, A.M. Glass, G.E. Peterson. J. Chem. Phys., **59** (12), 6209 (1973). DOI: 10.1063/1.1680000
- [57] M.V. Ciampolillo, M. Bazzan, C. Sada, N. Argiolas, A. Zaltron, E. Cattaruzza, S. Mignoni, P. Bourson, M.D. Fontana, M. Bianconi. Ferroelectrics, **389** (1), 142 (2009). DOI: 10.1080/00150190902993275
- [58] L.E. Halliburton, K.L. Sweeney, C.Y. Chen. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, **1** (2–3), 344 (1984). DOI: 10.1016/0168-583X(84)90090-9
- [59] D.M. Krol, G. Blasse, R.C. Powell. J. Chem. Phys., **73** (1), 163 (1980). DOI: 10.1063/1.439901
- [60] J. Llopis, C. Ballesteros, R. Gonzalez, Y. Chen. J. Appl. Phys., **56** (2), 460 (1984). DOI: 10.1063/1.333932
- [61] Н.В. Сидоров, М.В. Смирнов, М.Н. Палатников, В.Б. Пикулев. Опт. и спектр., **129**(5), 634 (2021). DOI: 10.21883/OS.2021.05.50891.248-20
- [62] Richard C. Powell, Edwin E. Freed. J. Chem. Phys., **70**(10), 4681 (1979). DOI: 10.1063/1.437253
- [63] Е.В. Строганова. *Исследование, синтез и выращивание оптических градиентно-активированных кристаллов на основе ниобата лития*. Автореф. докт. дис. (ФГБОУ ВО „Кубанский государственный университет“, Краснодар, 2017).
URL: <http://docspace.kubsu.ru/docspace/handle/1/1059>
- [64] В.В. Галуцкий, Е.В. Строганова, Н.А. Яковенко. Опт. и спектр., **110** (3), 436 (2011). [V.V. Galutskii, E.V. Stroganov, N.A. Yakovenko. Opt. Spectrosc. **110** (3), 401 (2011). DOI: 10.1134/S0030400X10061049]
- [65] V. Trepakov, A. Skvortsov, S. Kapphan, L. Jastrabik, V. Vorlíček. Ferroelectrics, **239** (1), 297 (2000). DOI: 10.1080/00150190008213335
- [66] P. Bourson, M. Aillerie, M. Cochez, M. Ferriol, Y. Zhang, L. Guilbert. Optical Materials, **24** (1–2), 111 (2003). DOI: 10.1016/S0925-3467(03)00113-7
- [67] H.-J. Reyher, R. Schulz, O. Thiemann. Phys. Rev. B, **50** (6), 3609 (1994). DOI: 10.1103/PhysRevB.50.3609
- [68] H. Kurz, E. Kratzig, W. Keune, H. Engelmann, U. Gonser, B. Dischler, A. Rauber. Appl. Phys., **12** 355 (1977). DOI: 10.1007/BF00886038
- [69] O.F. Schirmer, D. von der Linde. Appl. Phys. Lett., **33**, 35 (1978). DOI: 10.1063/1.90181
- [70] G. Blasse, A. Bril. J. Electrochem. Soc., **115**(10), 1067 (1968). DOI: 10.1149/1.2410880
- [71] G. Blasse, L.G.J. De Haart. Materials Chemistry and Physics, **14** (5), 481 (1986). DOI: 10.1016/0254-0584(86)90050-7
- [72] O.F. Schirmer. J. Phys.: Condens. Matter, **18**, R667 (2006). DOI: 10.1088/0953-8984/18/43/R01
- [73] O.F. Schirmer, O. Thiemann, M. Wohlecke. J. Phys. Chem. Solids, **52** (1), 185 (1991). DOI: 10.1016/0022-3697(91)90064-7
- [74] P. Reichenbach, T. Kämpfe, A. Haußmann, A. Thiessen, T. Woike, R. Steudtner, L. Kocsor, Z. Szaller, L. Kovács, Lukas M. Eng. Crystals, **8** (5), 214 (2018). DOI: 10.3390/cryst8050214
- [75] L. Arizmendi, J.M. Cabrera, F. Agullo-Lopez. J. Phys. C: Solid State Phys., **17**, 515 (1984). DOI: 10.1088/0022-3719/17/3/021
- [76] P. Reichenbach, T. Kämpfe, A. Thiessen, M. Schroder, A. Haußmann, T. Woike, L.M. Eng. J. Appl. Phys., **115** (21), 213509 (2014). DOI: 10.1063/1.4881496
- [77] L. Arizmendi, J.M. Cabrera, F. Agullo-Lopez. Solid State Commun., **40** (5), 583 (1981). DOI: 10.1016/0038-1098(81)90579-2
- [78] T. Kämpfe, A. Haußmann, L.M. Eng. Phys. Rev. B, **93** (17), 174116 (2016). DOI: 10.1103/PhysRevB.93.174116
- [79] S. Messerschmidt, A. Krampf, F. Freytag, M. Imlau, L. Vittadello, M. Bazzan, G. Corradi. J. Phys.: Condens. Matter, **31** (6), 065701 (2018). DOI: 10.1088/1361-648X/aaf4df
- [80] M.H.J. Emond, M. Wiegel, G. Blasse, R. Feigelson. Mat. Res. Bull., **28**(10), 1025 (1993). DOI: 10.1016/0025-5408(93)90140-9
- [81] М.В. Смирнов, Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников, В.Б. Пикулев. Труды Кольского научного центра, **10** (3), 323 (2019).
- [82] В.А. Голенищев-Кутузов, А.В. Голенищев-Кутузов, Р.И. Калимуллин, А.В. Семенников, В.А. Уланов. Известия РАН. Серия физическая, **84** (12), 1754 (2020). DOI: 10.31857/S0367676520120212
- [83] В.Ю. Яковлев, Е.В. Кабанова, Т. Вебер, П. Пауфлер. ФТТ, **43** (8), 1520 (2001).
- [84] И.Ш. Ахмадуллин, В.А. Голенищев-Кутузов, С.А. Мигачев. ФТТ, **40** (6), 1109 (1998).
- [85] J. Koppitz, O.F. Schirmer, A.I. Kuznetsov. Europhys. Lett., **4** (9), 1055 (1987). DOI: 10.1209/0295-5075/4/9/017
- [86] J.G. Murillo, G. Herrera, A. Vega-Rios, S. Flores-Gallardo, A. Duarte-Moller, J. Castillo-Torres. Optical materials, **62**, 639 (2016). DOI: 10.1016/j.optmat.2016.10.059
- [87] В.М. Фридкин. *Сегнетоэлектрики — полупроводники* (Наука, М., 1976).
- [88] Yanli Li, Lili Li, Xiufeng Cheng, Xian Zhao. J. Phys. Chem. C, **121** (16), 8969 (2017). DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b01274
- [89] Т. Мосс, Г. Баррел, Б. Эллис. *Полупроводниковая оптоэлектроника*, перевод с английского А.А. Гиппиуса, А.Н. Ковалева, под ред. С.А. Медведева. (Мир, М., 1976).