

10 Особенности фотолюминесценции в кристаллах ниобата лития, легированных цинком в широком диапазоне концентраций

© Н.В. Сидоров¹, М.В. Смирнов^{1*}, М.Н. Палатников¹, В.Б. Пикулев²

¹ 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

² Петрозаводский государственный университет, 185910 Петрозаводск, Россия

* e-mail: m.smirnov@ksc.ru

Поступила в редакцию 30.09.2020 г.

В окончательной редакции 15.01.2021 г.

Принята к публикации 15.01.2021 г.

Исследованы концентрационные изменения в спектрах фотолюминесценции кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (0.004–6.5 mol.% ZnO). Обнаружено, что с увеличением концентрации цинка от 0.004 до 1.42 mol.% ZnO наблюдается уменьшение интенсивности полос люминесценции, обусловленных дефектами V_{Li} , Nb_{Nb} , $\text{Nb}_{\text{Nb}}-\text{Nb}_{\text{Li}}$. 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, обусловленными возможным появлением точечных дефектов Zn_{Li} . Показано, что в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (4.69 mol.% ZnO), полученном по технологии гомогенного легирования, существует большее количество центров свечения разной природы, чем в конгруэнтном и в легированных цинком кристаллах, полученных по технологии прямого легирования расплава. В кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (4.52 mol.% ZnO) наблюдается тушение люминесценции основных дефектов (V_{Li} , Nb_{Nb} , Zn_{Li}) за счет увеличения доли безызлучательных переходов относительно других кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ в диапазоне концентрации $[\text{ZnO}] = 4.46\text{--}6.50$ mol.%.

Ключевые слова: монокристалл ниобат лития, прямое и гомогенное легирование, фотолюминесценция, центры свечения, дефекты.

DOI: 10.21883/OS.2021.05.50891.248-20

Введение

Использование нелинейно-оптического кристалла ниобата лития (LiNbO_3) как функционального материала нелинейной, поляризационной и интегральной оптики, лазерной техники и оптоэлектроники во многом определяется его структурными дефектами и люминесцентными свойствами. LiNbO_3 — сегнетоэлектрик с кислородно-октаэдрической структурой, с широкой областью гомогенности на фазовой диаграмме, с запрещенной зоной, существенно зависящей от состава, близкой по величине к широкозонным полупроводникам [1–7]. В кристалле LiNbO_3 существует сильная зависимость тонких особенностей структуры и многих физических свойств, определяемых точечными дефектами, от вида и концентрации нефоторефрактивной легирующей добавки. Путем легирования можно эффективно воздействовать на состояние ансамбля дефектов в структуре и регулировать, тем самым, люминесцентные и многие другие свойства кристалла. Воздействие легирующих нефоторефрактивных катионов Zn^{2+} , Mg^{2+} , Er^{3+} и др. на оптические свойства и композиционную однородность кристалла LiNbO_3 сводится в основном к „регулированию“ содержания в кристалле многочисленных точечных дефектов в виде неправильно

расположенных вдоль полярной оси основных (Li^+ и Nb^{5+}) и примесных катионов, а также вакансий [1–7]. Основными точечными дефектами в номинально чистом кристалле конгруэнтного состава ($R = \text{Li}/\text{Nb} = 0.946$) являются дефекты Nb_{Li} (катионы Nb^{5+} , расположенные в позициях катионов Li^+ идеальной структуры стехиометрического состава, $R = 1$), являющиеся наиболее глубокими электронными ловушками [2,4–6]. Легирование конгруэнтного кристалла нефоторефрактивными катионами приводит к изменению поляризуемости кислородно-октаэдрических кластеров MeO_6 (Me — Li^+ , Nb^{5+} , легирующий катион, вакансия) и параметров кристаллической решетки [4–6]. Оно оказывает существенное влияние на колебательный спектр, край фундаментального оптического поглощения, фоторефрактивные и люминесцентные характеристики кристалла [1,4–7]. Вхождение нефоторефрактивных катионов Mg^{2+} , Zn^{2+} , Er^{3+} и др. в структуру кристалла имеет скачкообразный (пороговый) характер [5].

Если кристаллы LiNbO_3 , легированные магнием ($\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$), уже нашли широкое применение для преобразования и модуляции лазерного излучения [8], то кристаллы, легированные цинком ($\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$), до сих пор не нашли коммерческого использования. Между тем кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ композиционно более однородны,

чем кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$, обладают низким значением напряженности коэрцитивного поля (2.7–3.5 kV/mm) и эффекта фоторефракции [4–7], что важно для создания материалов для преобразования частот лазерного излучения в режиме фазового квазисинхронизма на периодически поляризованных доменных структурах микронных и субмикронных размеров, формируемых в кристалле [9]. При этом существенным технологическим преимуществом кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ является то, что при изменении концентрации цинка в кристалле происходит более плавное изменение состояния дефектности и физических характеристик кристалла, чем при изменении концентрации магния. Мешающими факторами для преобразования лазерного излучения кристаллом LiNbO_3 являются эффект фоторефракции и фотолюминесценция, которая в отличие от эффекта фоторефракции в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ практически не исследовалась.

Исследование фотолюминесценции кристаллов LiNbO_3 , легированных цинком в широком диапазоне концентраций, включающем концентрационные пороги, даст важную информацию о центрах свечения и перераспределении поглощенной энергии между данными центрами при изменении концентрации цинка, позволит определить составы, обладающие наименьшей излучательной рекомбинацией в видимой области спектра, что является важным для создания функциональных материалов для генерации второй гармоники лазерного излучения в видимой области спектра.

В настоящей работе исследованы люминесцентные свойства с объема кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (0.004–6.50 mol.% ZnO) различного генезиса. Для сравнения использовался номинально чистый кристалл LiNbO_3 , выращенный из конгруэнтного расплава ($\text{Li}/\text{Nb} = 0.946$).

Методика эксперимента

Все кристаллы LiNbO_3 были выращены в воздушной атмосфере методом Чохральского на установке „Кристалл 2“. Использовалась шихта метаниобата лития, разработанная в ИХТРЭМС КНЦ РАН [10]. Кристаллы с концентрацией 0.004, 0.07, 1.19, 1.42, 2.00, 4.46, 4.52, 5.50 и 6.50 mol.% ZnO получены с использованием метода прямого легирования расплава: перед наплавлением тигля оксид цинка смешивали непосредственно с шихтой ниобата лития конгруэнтного состава. Кристалл $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (4.69 mol.% ZnO) был выращен из шихты, синтезированной с использованием прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Zn}$ по технологии, описанной в работе [11]. При выращивании кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ перед затравливанием с целью гомогенизации расплава производится его перегрев (на 150–200°C) относительно температуры плавления ниобата лития с выдержкой в течении

4–6 h [7]. Концентрация следовых количеств неконтролируемых примесей (Mn, V, Mg, Sn, Cu, Pb, Ni, Cr, Co, Mo, Si, Fe, Ti, Al, Ca) в исследованных кристаллах не превышала 10^{-4} – 10^{-3} wt.%.

Монодоменизация кристаллов осуществлялась методом высокотемпературного электродиффузионного отжига при охлаждении образцов со скоростью 20°C/h в температурном интервале от ~ 1240 – 890°C в условиях приложения электрического напряжения [11]. Контроль степени монодоменичности осуществлялся методом импедансной спектроскопии и измерения величины статического пьезомодуля ($d_{333\text{st}}$) кристаллической були. Исследуемые образцы, вырезанные из кристаллической були, представляли собой прямоугольные параллелепипеды с размерами $\sim 8 \times 7 \times 6$ mm, ребра которых совпадали с направлениями кристаллографических осей X, Y, Z (Z — полярная ось кристалла). Грани параллелепипедов тщательно полировались.

Измерение спектров фотолюминесценции проводилось с помощью спектрографа SOL SL-100M с ПЗС-детектором FLI ML 1107 Black Illuminated (Hamamatsu) в диапазоне длин волн 380–750 nm в нормальных условиях. ПЗС-матрица в рабочем режиме охлаждалась элементом Пельтье до -30°C . Ширина входной щели монохроматора составляла 1.00 mm. Максимальное значение люминесцентного сигнала нормировано на максимум чувствительности ПЗС-матрицы. В качестве источника возбуждения люминесценции использовался непрерывный He–Cd-лазер (325 nm, 15 mW). Спектры регистрировались в трех разных точках объема каждого исследуемого образца с последующим усреднением по интенсивности. Все спектры раскладывались на ряд индивидуальных полос люминесценции с помощью программы разделения контуров. Точность определения положений, ширин и интенсивностей индивидуальных полос свечения составляла ± 0.004 , 0.006 eV и 5% соответственно.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1, *a, b* представлены концентрационные изменения в спектрах фотолюминесценции двух серий кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (0.004–2.00 mol.% ZnO) и $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (4.46–6.50 mol.% ZnO), происходящие при приближении состава кристалла соответственно к первому (≈ 3.0 mol.% ZnO) и ко второму (≈ 7.0 mol.% ZnO) концентрационным порогам. Там же для сравнения приведен спектр номинально чистого кристалла LiNbO_3 . Все спектры получены с объема кристалла. Основные параметры полос люминесценции (I_m — интенсивность люминесценции в максимуме; w — полуширина пика на половине высоты; E — положение максимума пика люминесценции) представлены в таблице. На рис. 2 представлены зависимости I_m полос излучения при 1.99, 2.26, 2.50, 2.66 и 3.19 eV от концентрации цинка в исследуемых кристаллах LiNbO_3 .

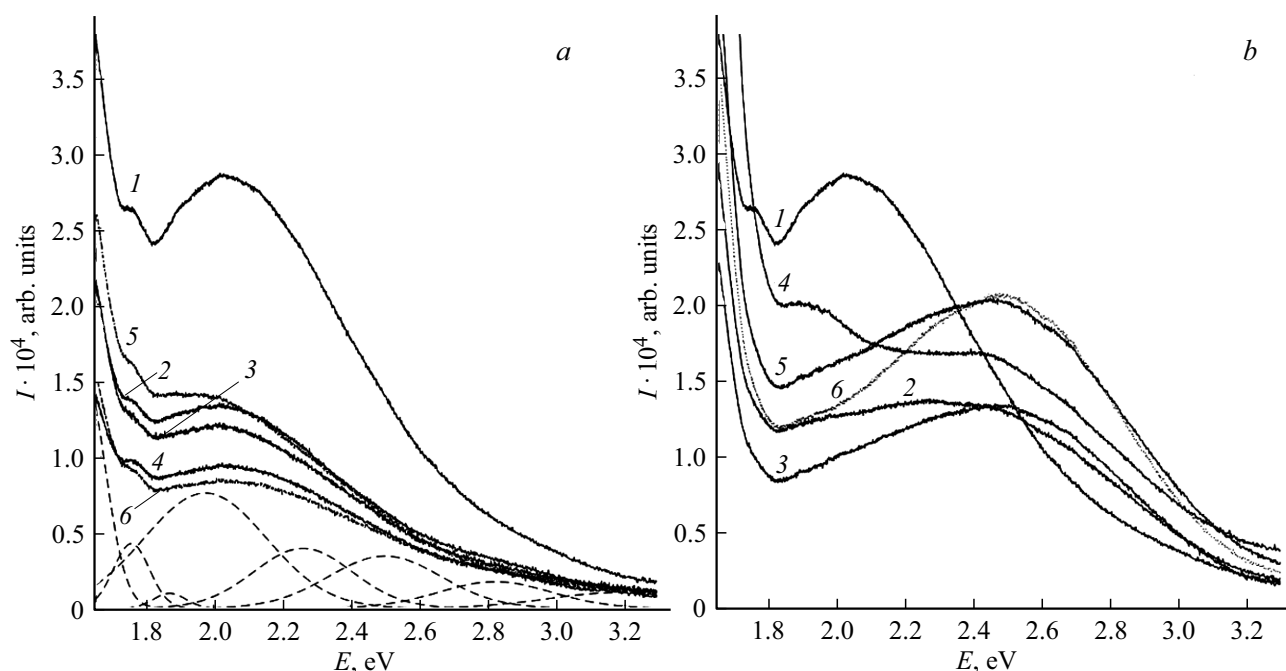


Рис. 1. Спектры фотолуминесценции кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ вблизи концентрационных порогов при ≈ 3.0 (a) и при ≈ 7.0 (b) mol.% ZnO: (a) 1 — 0 (конгруэнтный LiNbO_3), 2 — 0.004, 3 — 0.07, 4 — 1.19, 5 — 1.42, 6 — 2.00 mol.% ZnO. (b) 1 — 0 (конгруэнтный LiNbO_3), 2 — 4.46, 3 — 4.52, 4 — 4.69, 5 — 5.50, 6 — 6.50 mol.% ZnO.

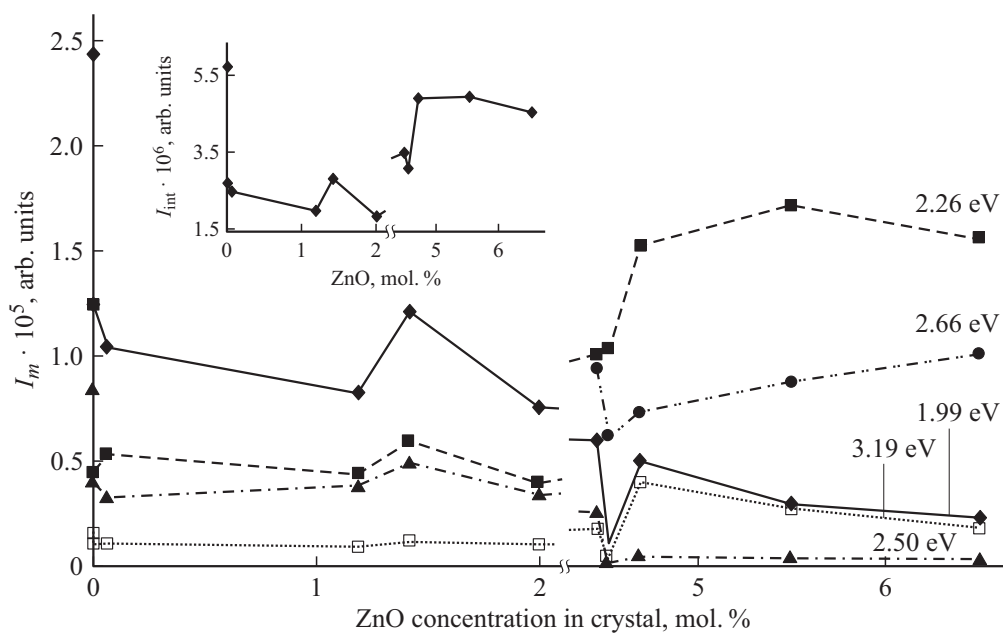


Рис. 2. Зависимость интенсивности I_m полос излучения при 1.99, 2.26, 2.50, 2.66 и 3.19 eV от концентрации Zn в кристалле LiNbO_3 . На вставке представлена зависимость интегральной интенсивности люминесцентного гало от концентрации Zn в кристалле LiNbO_3 .

Диапазон концентраций 0.004–2.00 mol.% ZnO вблизи первого концентрационного порога интересен тем, что внутри него обнаружена достаточно широкая (0.05–1.12 mol.% ZnO) область максимального упорядочения структурных единиц кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ [11]. В области 0.05–1.12 mol.% ZnO концентрационные за-

висимости ширин линий в спектре комбинационного рассеяния света (КРС), соответствующих $A_1(\text{TO})$ фундаментальным колебаниям внутритригональных ионов Nb^{5+} и Li^+ вдоль полярной оси и ионов кислорода октаэдров O_6 , испытывают минимум. Этот факт свидетельствует о повышении упорядочения структурных

Характеристики и отнесение полос люминесценции в спектрах кристаллов после разложения спектров на составляющие

Отнесение полосы		V _{Nb}	Nb _{Nb}	Zn _{Li}	V _{Li}	Nb _{Li}	Nb _{Nb} –Nb _{Li}	?*
конгруэнтный LiNbO ₃	<i>I_m</i> , arb. units	1590	3481	–	8472	12361	24354	6451
	<i>w</i> , eV	0.673	0.456	–	0.414	0.369	0.417	0.094
	<i>E</i> , eV	3.189	2.818	–	2.501	2.262	1.990	1.763
LiNbO ₃ :Zn (0.004 mol.% ZnO)	<i>I_m</i> , arb. units	993	2792	–	4031	4456	12450	4010
	<i>w</i> , eV	0.489	0.429	–	0.339	0.314	0.453	0.110
	<i>E</i> , eV	3.227	2.796	–	2.493	2.277	2.000	1.761
LiNbO ₃ :Zn (0.07 mol.% ZnO)	<i>I_m</i> , arb. units	1101	1540	–	3281	5312	10420	6979
	<i>w</i> , eV	0.586	0.433	–	0.464	0.393	0.420	0.149
	<i>E</i> , eV	3.181	2.819	–	2.499	2.272	1.979	1.745
LiNbO ₃ :Zn (1.19 mol.% ZnO)	<i>I_m</i> , arb. units	906	2048	–	3845	4324	8250	2235
	<i>w</i> , eV	0.365	0.370	–	0.373	0.333	0.401	0.089
	<i>E</i> , eV	3.180	2.820	–	2.480	2.244	1.979	1.772
LiNbO ₃ :Zn (1.42 mol.% ZnO)	<i>I_m</i> , arb. units	1201	1498	–	4936	5927	12111	6398
	<i>w</i> , eV	0.565	0.360	–	0.405	0.338	0.370	0.122
	<i>E</i> , eV	3.180	2.835	–	2.473	2.231	1.968	1.761
LiNbO ₃ :Zn (2.00 mol.% ZnO)	<i>I_m</i> , arb. units	1021	1726	–	3414	3922	7565	4237
	<i>w</i> , eV	0.477	0.384	–	0.387	0.338	0.421	0.123
	<i>E</i> , eV	3.180	2.820	–	2.498	2.259	1.974	1.759
LiNbO ₃ :Zn (4.46 mol.% ZnO)	<i>I_m</i> , arb. units	1718	–	9362	2596	10097	5978	5497
	<i>w</i> , eV	0.479	–	0.551	0.271	0.401	0.352	0.173
	<i>E</i> , eV	3.145	–	2.659	2.475	2.229	1.975	1.749
LiNbO ₃ :Zn (4.52 mol.% ZnO)	<i>I_m</i> , arb. units	522	–	6185	205	10352	1109	2263
	<i>w</i> , eV	0.538	–	0.653	0.102	0.879	0.225	0.090
	<i>E</i> , eV	3.22	–	2.678	2.496	2.232	1.976	1.762
LiNbO ₃ :Zn (4.69 mol.% ZnO)	<i>I_m</i> , arb. units	3992	–	7304	502	15252	4982	6199
	<i>w</i> , eV	0.648	–	0.528	0.146	0.722	0.258	0.148
	<i>E</i> , eV	3.091	–	2.661	2.448	2.206	1.978	1.763
LiNbO ₃ :Zn (5.50 mol.% ZnO)	<i>I_m</i> , arb. units	2750	–	8739	441	17178	2946	4770
	<i>w</i> , eV	0.791	–	0.566	0.147	0.772	0.268	0.101
	<i>E</i> , eV	3.100	–	2.688	2.480	2.243	1.945	1.763
LiNbO ₃ :Zn (6.50 mol.% ZnO)	<i>I_m</i> , arb. units	1815	–	10098	376	15582	2284	4108
	<i>w</i> , eV	0.606	–	0.583	0.125	0.768	0.213	0.098
	<i>E</i> , eV	3.171	–	2.670	2.488	2.268	1.939	1.767

Примечание. * Неизвестный центр свечения.

единиц катионной подрешетки вдоль полярной оси. При этом кислородно-октаэдрические кластеры MeO₆ (Me — основные, Li⁺, Nb⁵⁺ — примесные катионы или вакан-

сии), ответственные за нелинейно-оптические, сегнетоэлектрические и люминесцентные свойства кристалла, деформируются так, что кислородные октаэдры O₆ ста-

новятся более совершенными [11]. В области максимального упорядочения структурных единиц кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ наблюдается минимум в концентрационной зависимости параметра c элементарной ячейки [5], т.е. происходит „сжатие“ структуры вдоль полярной оси. В то время как параметр c должен увеличиваться, поскольку ионный радиус цинка (0.74 \AA) больше ионных радиусов лития (0.68 \AA) и ниобия (0.68 \AA). Интересно отметить и то, что коэффициенты линейного электрооптического эффекта в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ разного состава меньше, чем в конгруэнтном кристалле LiNbO_3 , и в их концентрационном поведении также наблюдается минимум при концентрации $\approx 2\text{--}3 \text{ mol.}\%$ ZnO и максимум в области второго концентрационного порога при $\approx 7 \text{ mol.}\%$ ZnO, где структура кристалла существенно разупорядочена [4,5]. Кроме того, при концентрациях до $3.0 \text{ mol.}\%$ ZnO происходит наибольшее подавление эффекта фоторефракции в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ [5]. В области концентраций $0\text{--}3.0 \text{ mol.}\%$ ZnO эффект фоторефракции уменьшается с $3.1 \cdot 10^2$ до $6.6 \cdot 10^2 \text{ W/cm}^2$, а в области концентраций $5\text{--}7 \text{ mol.}\%$ ZnO — с $7.1 \cdot 10^2$ до $9.8 \cdot 10^2 \text{ W/cm}^2$ [5]. Приведенные данные свидетельствуют о существенной перестройке подрешетки дефектов (вторичной структуры) с изменением концентрации ионов Zn^{2+} в кристалле LiNbO_3 , которые неизбежно должны проявиться в спектрах фотолюминесценции.

Из рис. 1, *a* видно, что экспериментально наблюдаемые спектры фотолюминесценции конгруэнтного кристалла LiNbO_3 и серии кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ ($0.004\text{--}2.00 \text{ mol.}\%$ ZnO) состоят из двух широких сложных полос с главными максимумами при ≈ 2.05 и $\approx 1.75 \text{ eV}$. Анализ полосы с основным максимумом при $\approx 2.05 \text{ eV}$ по программе разделения контуров показывает, что она состоит по крайней мере из 5 элементарных полос излучения гауссовой формы (таблица, рис. 1, *a*). Интегральная интенсивность и положение максимумов элементарных полос различны для кристаллов разного состава. Разложение сложной полосы с максимумом при $\approx 2.05 \text{ eV}$ на составляющие проводилось на основании литературных данных о полосах фотолюминесценции в кристалле LiNbO_3 в видимой области спектра [12–16]. При этом для лучшей аппроксимации профиля сложного реального контура вводились дополнительные элементарные полосы с максимумами при 1.91 eV и максимума в ближней ИК области спектра. Коэффициент детерминации (R^2) использовался в качестве критерия соответствия экспериментального и теоретического спектров. Для всех исследуемых спектров его значение в среднем составляло 0.9992.

Из рис. 1, *a* и таблицы видно, что интегральная интенсивность всех элементарных полос люминесценции с максимумами при $3.19, 2.82, 2.50, 2.26, 1.99$ и 1.76 eV в спектре кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ ($0.004\text{--}2.00 \text{ mol.}\%$ ZnO) существенно меньше, чем в спектре конгруэнтного кристалла LiNbO_3 . Увеличение концентрации Zn до $1.19 \text{ mol.}\%$ ZnO (т.е. в пределах области максимального упорядочения кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$) приводит

к уменьшению интегральной интенсивности люминесцентного гало и элементарных полос с максимумами при 2.26 и 1.99 eV (таблица, вставка на рис. 2), что свидетельствует об уменьшении концентрации дефектов, ответственных за соответствующие процессы излучательной рекомбинации. При концентрации $1.42 \text{ mol.}\%$ ZnO в кристалле происходит увеличение интегральной интенсивности всех полос люминесценции. Однако при концентрации $2.00 \text{ mol.}\%$ вновь наблюдается минимальная интенсивность свечения (таблица, рис. 2). Необходимо отметить и то, что для всех образцов наблюдается подъем интенсивности фотолюминесценции в ближней ИК области спектра ($\lambda > 750 \text{ nm}$) с увеличением концентрации цинка в кристалле.

Каждый отдельный спектр люминесценции (таблица, рис. 1), выделенный путем разложения сложной полосы на составляющие с максимумом при $\approx 2.05 \text{ eV}$, соответствует определенным центрам свечения, природа которых обусловлена излучательной рекомбинацией в кристалле дефектов определенного типа. При этом в связи с малым содержанием ($< 10^{-3} \text{ wt.}\%$) в кристалле LiNbO_3 точечных дефектов в виде следовых количеств многочисленных примесных катионов металлов [7] и их статистическим распределением в кристалле по кислородным октаэдрам проявление таких дефектов в общем спектре люминесценции происходит в виде „шума“, „размазанного“ по всему спектральному диапазону. Этим „шумом“ можно пренебречь при интерпретации спектров. Все остальные полосы в спектре люминесценции исследованных кристаллов LiNbO_3 можно интерпретировать следующим образом. Согласно литературным данным [13], в спектре фотолюминесценции конгруэнтного кристалла LiNbO_3 полоса с максимумом при 2.38 eV обусловлена дефектами Nb_{Li} . В спектрах исследованных нами кристаллов наиболее близкими к данной полосе являются полосы с максимумами при 2.50 и 2.26 eV (таблица, рис. 1). На основании данных по катодолюминесценции авторы работы [16] предполагают, что максимумы при 2.5 и 3.3 eV обусловлены дефектами V_{Li} и V_{Nb} , находящимися в основных ниобиевом и литиевом мотивах. В работе [15] на основании квантово-механических расчетов в кристалле LiNbO_3 оптических переходов для дефектов в виде биполярона $\text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+} - \text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ показано, что часть рассчитанных значений переходов лежит в видимой области спектра при 2.0 и 2.3 eV . В конгруэнтном кристалле LiNbO_3 на один дефект Nb_{Li} приходится четыре дефекта V_{Li} [5]. Следовательно, количество пар $\text{Nb}_{\text{Nb}} - \text{Nb}_{\text{Li}}$ преобладает в кристалле над другими дефектами, поэтому пары $\text{Nb}_{\text{Nb}} - \text{Nb}_{\text{Li}}$ вносят наибольший вклад в люминесцентный сигнал в видимой области спектра. На основании вышеизложенного полосы излучения в спектрах исследованных нами кристаллов LiNbO_3 с максимумами при $3.19, 2.50, 2.26$ и 1.99 eV следует соответственно отнести к излучательной рекомбинации с участием точечных дефектов V_{Nb} , V_{Li} , Nb_{Li} и пар $\text{Nb}_{\text{Nb}} - \text{Nb}_{\text{Li}}$. Полоса люминесценции при 2.82 eV соответствует паре $\text{Nb}^{4+} - \text{O}^-$, при этом ион

Nb^{5+} находится в основной позиции [13]. Уместно отметить, что данный центр свечения доминирует в спектрах люминесценции от приповерхностного слоя кристалла LiNbO_3 и в спектрах керамических твердых растворов на основе ниобатов-танталатов щелочных и редкоземельных металлов [17,18]. Для корректного разложения спектров кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (4.46–6.50 mol.% ZnO) на составляющие совместно с ранее упомянутыми максимумами пришлось ввести дополнительный пик при 2.66 eV, который не проявлялся в спектрах кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (0.004–2.00 mol.% ZnO).

При концентрациях выше 1.42 mol.% ZnO в исследованных кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ происходит тушение люминесценции от всех центров свечения (рис. 1). При этом в спектрах серии кристаллов LiNbO_3 (0.004–2.00 mol.% ZnO) не возникает дополнительных полос излучения, связанных с дефектами, обусловленными наличием примесных ионов Zn^{2+} в структуре кристалла (таблица). Этот факт можно объяснить особенностями механизма вхождения ионов Zn^{2+} в структуру кристалла LiNbO_3 . Как известно, с повышением концентрации до первого концентрационного порога (3 mol.% ZnO) ионы Zn^{2+} преимущественно и плавно вытесняют точечные дефекты Nb_{Li} [5]. При этом уменьшается количество акцепторных точечных дефектов V_{Li} и V_{Nb} и происходит разрушение биполярных пар $\text{Nb}_{\text{Nb}}-\text{Nb}_{\text{Li}}$ вплоть до концентрации 2.00 mol.% ZnO. Из рис. 2 видно, что увеличение концентрации ионов Zn^{2+} в кристалле приводит к уменьшению интенсивности полос люминесценции с максимумами при 2.50, 2.26 и 1.99 eV. Путем экстраполяции данных полос излучения получаем, что полное отсутствие центров свечения, обусловленных дефектами V_{Li} , Nb_{Nb} , $\text{Nb}_{\text{Nb}}-\text{Nb}_{\text{Li}}$, должно соответственно наблюдаться при концентрациях 6.32, 4.28 и 3.79 mol.% ZnO. Расчеты хорошо согласуются с пороговыми значениями (≈ 3.0 и ≈ 7.0 mol.% ZnO) концентраций ионов Zn^{2+} в кристалле LiNbO_3 . Так, полное вытеснение точечных дефектов Nb_{Li} в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ наблюдается при концентрации ≈ 5 mol.% ZnO, а исчезновение точечных дефектов V_{Li} — при концентрации ≈ 7.00 mol.% ZnO [5,19].

При малых концентрациях „нефоторефрактивные“ катионы Zn^{2+} , Mg^{2+} и др. способны в структуре кристалла LiNbO_3 образовывать мелкие электронные ловушки вблизи дна зоны проводимости, названные в работе [20] „уровнями прилипания“. Уместно отметить, что эффекты влияния ионов Zn^{2+} и Mg^{2+} на оптические свойства кристалла LiNbO_3 очень похожи, что можно объяснить их схожим влиянием на состояние дефектной структуры кристалла [5]. Так, ион Mg^{2+} образует „комплекс Mg^+ “, который представляет собой ион Mg^+ с делокализованным на ряде окружающих ионов электроном, находящийся в позиции иона Li^+ идеальной стехиометрической структуры [3,5]. При этом заметно снижается эффект фоторефракции вследствие повышения эффективной излучательной рекомбинации

фото возбужденных электронов, без их захвата глубокими электронными ловушками типа дефектов Nb_{Li} или ионов Fe^{3+} . В работе [21] с использованием метода функционала плотности (DFT-метод) выполнены расчеты электронной структуры гексагональной суперячейки, состоящей из 120 атомов, кристалла LiNbO_3 , легированного магнием. Результаты работы [21] показали, что с увеличением в кристалле концентрации ионов Mg^{2+} с 0.83 до 3.33 atom.% (с 4.16 до 16.6 mol.%) локальные уровни магния образуются преимущественно около дна зоны проводимости без образования глубоких уровней энергии в запрещенной зоне кристалла LiNbO_3 . По аналогии можно предположить, что локальные уровни энергии, обусловленные наличием точечного дефекта Zn_{Li} , также должны образовываться вблизи дна зоны проводимости в виде мелких донорных уровней энергии в запрещенной зоне, поскольку механизмы вхождения малых количеств ионов Zn^{2+} и Mg^{2+} в структуру кристалла LiNbO_3 одинаковы. А именно, малые количества ионов Zn^{2+} и Mg^{2+} локализуются в структуре в позициях ионов Li^+ идеальной стехиометрической структуры, образуя точечные дефекты Zn_{Li} , Mg_{Li} [5,22]. При этом происходит повышение упорядочения катионной подрешетки, и поляризуемость кислородных кластеров MeO_6 ($\text{Me} = \text{Zn}, \text{Mg}$) изменяется так, что форма октаэдров O_6 становится более правильной, более приближенной к форме октаэдров O_6 стехиометрического кристалла [23]. Необходимо отметить, что в идеальном стехиометрическом кристалле (для которого $R = \text{Li}/\text{Nb} = 1$ и в котором отсутствуют точечные дефекты в виде рядом стоящих одноименных катионов и вакансий) нет активных центров свечения. По этой причине в реальных стехиометрических кристаллах интенсивность спектра люминесценции должна быть малой, что и подтверждается данными работы [17]. Кроме того, из рис. 1, а видно, что с повышением концентрации $[\text{ZnO}]$ до 2.00 mol.% излучение происходит с одних и тех же уровней энергии, что также подтверждает наличие мелких уровней, образованных атомами Zn_{Li} , у дна зоны проводимости.

На рис. 1, б представлены спектры фотолюминесценции конгруэнтного кристалла LiNbO_3 и серии кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (4.46–6.50 mol.% ZnO). В отличие от спектров фотолюминесценции кристаллов LiNbO_3 , легированных Zn с концентрацией меньше первого порогового значения (рис. 1, а), наблюдается сложное люминесцентное гало, состоящее в основном из двух широких полос излучения с главным максимумом при ≈ 2.50 и побочным максимумом при ≈ 1.90 eV. Размытое люминесцентное гало смещается в высокоэнергетическую область спектра при концентрациях $[\text{ZnO}] \geq 4.46$ mol.% примерно на $\Delta E = 0.41$ eV относительно главного максимума в конгруэнтном LiNbO_3 . Смещение можно связать с двумя факторами: изменением края фундаментального поглощения кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (4.46–6.50 mol.% ZnO) и образованием новых каналов рекомбинации с участием „новых/старых“ центров свечения. Причем изменение

ширины запрещенной зоны ($\Delta E = \pm 0.1$ eV) практически не меняется от концентрации Zn в диапазоне 5.00–9.00 mol.% и наибольшее смещение ($\Delta E = 0.30$ eV) наблюдается для образцов конгруэнтного LiNbO_3 и $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (9.0 mol.% ZnO) [24]. Из рис. 1, *b* видно, что от образца к образцу гало смещается незначительно и немонотонно в зеленой области спектра, кроме спектра кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (4.6 mol.% ZnO), где максимальная интенсивность свечения распределена в области от 1.91 до 2.48 eV. Изменения в спектрах люминесценции с приближением концентрации цинка ко второму концентрационному порогу могут быть обусловлены существенным изменением дефектного состояния кристаллов, т.е. появлением новых центров свечения, при вхождении катионов Zn^{2+} в диапазоне концентраций 4.46–6.50 mol.%. Разделение контуров спектральных линий показывает, что интенсивность полосы люминесценции с максимумом при 2.50 eV мала (рис. 2, таблица) в спектрах сильно легированных кристаллов, что свидетельствует о практически полном отсутствии в них вакантных позиции лития. В то же время вакантные позиции лития частично занимают атомы ниобия и атомы цинка, излучение которых уверенно присутствует при 2.26 и 2.66 eV. Кроме того, присутствует незначительное количество центров свечения, связанных с вакансиями по ниобию при 3.19 eV. Результаты, полученные нами, хорошо согласуются с результатами, полученными в работе [25] для серии кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (3.43–5.84 mol.% ZnO) методом рентгеноструктурного анализа. В работе [25] было показано, что в образцах $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ в области высоких концентраций цинка дефектность кристаллов описывается следующей моделью: все вакантные позиции лития заняты, во всех образцах стабильно наблюдаются дефекты Nb_{Li} , атомы цинка также занимают вакантные позиции лития, а также наблюдаются вакантные позиции ниобия.

Как видно из рис. 2, в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (4.46–6.5 mol.% ZnO) доминирует свечение, обусловленное дефектами Nb_{Li} . Возможны две причины для объяснения этого факта. Во-первых, это может быть обусловлено наличием других центров свечения, которые участвуют в процессе переноса возбужденной энергии совместно с дефектами Nb_{Li} , которые являются глубокими электронными ловушками. Подтверждением тому является доминирующая полоса излучения при 2.26 eV (таблица), интенсивность которой растет с увеличением концентрации Zn в кристалле. Стоит отметить, что излучательная рекомбинация центров свечения (вакансий и междоузельных атомов как кислорода, так и цинка) индивидуального соединения ZnO преобладает в зеленой области спектра [26]. Возможно, образуется парный (комплексный) дефект при внедрении атомов Zn в структуру кристаллической решетки LiNbO_3 . Кроме того, интенсивность дополнительного максимума при 2.66 eV увеличивается с увеличением концентрации Zn. Во-вторых, в

кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (4.46–6.5 mol.% ZnO) все-таки присутствуют дефекты Nb_{Li} . При этом сохранение электронейтральности можно объяснить в рамках модели ниобиевых вакансий [2]. Феноменологичность второго случая указывает на разные механизмы компенсации заряда при легировании кристаллов LiNbO_3 катионами цинка в слабо и в сильно легированных кристаллах. На эти механизмы могут также влиять особенности технологий шихты и кристаллов. Полученные нами данные подтверждают это. На рис. 1, *b* (кривая 4) в спектре кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (4.69 mol.% ZnO), выращенного из шихты, синтезированной с использованием прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Zn}$ (технология гомогенного легирования), наблюдается равномерное распределение интенсивности свечения от разных центров с преобладанием свечения в длинноволновой области спектра. В то же время спектры остальных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, полученных методом прямого легирования расплава, таких особенностей не имеют. Таким образом, кристалл $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (4.69 mol.% ZnO), полученный по технологии гомогенного легирования, обладает большим количеством дефектных центров, чем другие исследованные кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, выращенные путем непосредственного введения оксида цинка в шихту ниобата лития перед наплавлением тигля.

Из рис. 2 видно, что в $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (4.52 mol.% ZnO) наблюдается резкое падение интенсивности полос излучения при 3.19, 2.66, 2.50 и 1.99 eV. Такая особенность может указывать на тушение излучательной рекомбинации за счет сильного электрон-фононного взаимодействия между центрами захвата и атомами в узлах кристаллической решетки, т.е. должны появляться множественные безызлучательные переходы. Так, в работе [7] в спектрах КРС кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ при легировании расплава $[\text{ZnO}] = 5.38\text{--}6.76$ mol.% ширина спектральных полос, обусловленных колебаниями катионов ($200\text{--}300$ cm^{-1}), находящихся в кислородных октаэдрах MeO_6 , и колебаниями кислородных октаэдров ($500\text{--}900$ cm^{-1}), увеличивается, что указывает на анизотропное расширение кислородных октаэдров преимущественно вдоль полярной оси за счет внедрения атомов Zn в позиции основных катионов металлов (Nb, Li). Кроме того, данные по фотоиндуцированному рассеянию света (ФИРС) [7] показывают, что в образце $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (4.54 mol.% ZnO) фоторефрактивный отклик отсутствует, и наблюдается почти идеальное круговое рассеяние на статических структурных дефектах.

Заключение

Исследованы концентрационные изменения в спектрах фотолюминесценции двух серий кристаллов LiNbO_3 (0.004–2.00 mol.% ZnO) и $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (4.46–6.50 mol.% ZnO). Показано, что дефекты Zn_{Li} создают мелкие уровни энергии

у дна зоны проводимости. С приближением состава кристалла к первому ($\approx 3.0 \text{ mol.}\% \text{ ZnO}$) концентрационному порогу наблюдается уменьшение интенсивности полос люминесценции с максимумами при 2.50, 2.26 и 1.99 eV, обусловленных дефектами V_{Li} , Nb_{Li} , $Nb_{\text{Nb}}-Nb_{\text{Li}}$. В спектрах кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (4.46–6.5 mol.% ZnO) обнаружено аномальное поведение интенсивности полос люминесценции с приближением их состава ко второму концентрационному порогу при $\approx 7.0 \text{ mol.}\% \text{ ZnO}$. А именно, происходит смещение люминесцентного гало на $\approx 0.41 \text{ eV}$ в высокоэнергетическую область спектра, и в кристалле увеличивается интенсивность центров свечения при 2.66 и 2.26 eV с увеличением концентрации Zn. Показано, что это может быть обусловлено изменением механизма сохранения электронейтральности кристалла при высоких (близких ко второму концентрационному порогу) концентрациях ионов Zn^{2+} в нем. Показано, что в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (4.69 mol.% ZnO), полученном по технологии гомогенного легирования, существует большее количество центров свечения разной природы, чем в конгруэнтном кристалле и в легированных цинком кристаллах, полученных по технологии прямого легирования расплава. В кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (4.52 mol.% ZnO) имеет место концентрационное тушение люминесценции, обусловленной дефектами V_{Li} , Nb_{Nb} , Zn_{Li} , за счет сильного электрон-фононного взаимодействия между центрами свечения и атомами кристаллической решетки, что обуславливает его наилучшие фоторефрактивные свойства в серии кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (4.46–6.50 mol.% ZnO).

Финансирование работы

Исследования выполнены при частичной финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90078.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] *Abrahams S.C.* Properties of Lithium Niobate. NY., 1989. 234 p.
- [2] *Abrahams S.C., Marsh P.* // Acta. Cryst. 1986. V. B42. P. 61. doi 10.1107/S0108768186098567
- [3] *Wong K.K.* Properties of Lithium Niobate. INSPEC-The institution of Electrical Engineers. London, UK, 2002. 143 p.
- [4] *Prokhorov A.M., Kuz'minov Yu.S.* Physics and Chemistry of Crystalline Lithium Niobate. NY.: Adam Hilger, 1990. 237 p.
- [5] *Сидоров Н.В., Волк Т.Р., Маврин Б.Н., Калинин В.Т.* Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны. М.: Наука, 2003. 255 с.
- [6] *Volk T., Wohlecke M.* Lithium Niobate. Defects, Photorefraction, and Ferroelectric Switching. Berlin: Springer, 2008. 250 p.
- [7] *Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Макарова О.В., Бирюкова И.В.* Фундаментальные аспекты технологии сильно легированных кристаллов ниобата лития. Апатиты: КНЦ РАН, 2017. 241 с.
- [8] *Kemlin V., Jegouso D., Debray J., Boursier E., Segonds P., Boulanger B., Ishizuki H., Taira T., Mennerat G., Melkonian J.-M., Godard A.* // Opt. Express. 2013. V. 21. N 23. P. 28886. doi 10.1364/OE.21.028886
- [9] *Shur V.Ya., Akhmatkhanov A.R., Baturin I.S.* // Appl. Phys. Rew. 2015. V. 2. P. 040604-1. doi 10.1063/1.4928591
- [10] *Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Бирюкова И.В., Щербина О.Б., Калинин В.Т.* // Перспективные материалы. 2011. № 2. С. 93.
- [11] *Сидоров Н.В., Яничев А.А., Палатников М.Н., Габайн А.А.* // Опт. и спектр. 2014. Т. 116. № 2. С. 306; *Sidorov N.V., Yanichev A.A., Palatnikov M.N., Gabain A.A.* // Opt. Spectrosc. 2014. V. 116. N 2. P. 281.
- [12] *Emond M.H.J., Wiegel M., Blasse G., Feigelson R.* // Mat. Res. Bull. 1993. V. 28. P. 1025. doi 10.1016/0025-5408(93)90140-9
- [13] *Krol D.M., Blasse G., Powell R.C.* // J. Chem. Phys. 1980. V. 73(1). P. 163. doi 10.1063/1.439901
- [14] *Fischer C., Wöhlecke M., Volk T., Rubinina N.* // Phys. Stat. Sol. (a). 1993. V. 137. P. 247. doi 10.1002/pssa.2211370122
- [15] *Ахмадуллин И.Ш., Голенцев-Кутузов В.А., Мугачев С.А.* // ФТТ. 1998. Т. 40. № 6. С. 1109.
- [16] *Яковлев В.Ю., Кабанова Е.В., Вебер Т., Пауфлер П.* // ФТТ. 2001. Т. 43. № 8. С. 1520.
- [17] *Смирнов М.В., Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Пикуль В.Б.* // Труды Кольского научного центра. 2019. Т. 10. № 3. С. 323.
- [18] *Voloshyna O., Boiaryntseva I., Spassky D., Sidletski O.* // Solid State Phenomena. 2015. V. 230. P. 172. doi 10.4028/www.scientific.net/SSP.230.172
- [19] *Glass A.M., Peterson G.E., Negran T.J.* // Laser Induced Damage in Opt. Materials. NBS Spec. Publ. 1972. N 372. P. 15.
- [20] *Блистанов А.А., Любченко В.М., Горюнова А.Н.* // Кристаллография. 1998. Т. 43. № 1. С. 86.
- [21] *Yanl Li, Lili Li, Xiufeng Cheng, Xian Zhao.* // J. Phys. Chem. C. 2017. V. 121. P. 8969. doi 10.1021/acs.jpcc.7b01274
- [22] *Donnerberg H.J., Tomlinson S.M., Catlow C.R.A.* // J. Phys. Chem. Solids. 1991. V. 52. N 1. P. 201. doi 10.1016/0022-3697(91)90065-8
- [23] *Сидоров Н.В., Яничев А.А., Палатников М.Н., Габайн А.А., Пикуль О.Ю.* // Опт. и спектр. 2014. Т. 117. № 1. С. 76; *Sidorov N.V., Yanichev A.A., Palatnikov M.N., Gabain A.A., Pikoul O.Y.* // Opt. Spectrosc. 2014. V. 117. N 1. P. 72.
- [24] *Castillo-Torres J.* // Opt. Commun. 2013. V. 290. P. 107.
- [25] *Кадетова А.В.* Влияние легирования на структурные особенности ниобата лития. Автореф. дис. магистра по направлению „Электроника и нанoeлектроника“. Петрозаводск: ПетрГУ, 2018.
- [26] *Cheol Hyoun Ahn, Young Yi Kim, Dong Chan Kim, Sanjay Kumar Mohanta, Hyung Koun Cho* // J. Appl. Phys. 2009. V. 105. P. 013502-1.