02

Спектры и кинетика люминесценции конгруэнтных кристаллов $LiNbO_3$:Er в интервале температур 80−420 K

© А.П. Скворцов, А.А. Дукин, А.Б. Певцов, А.Н. Старухин, А.Н. Резницкий

ФТИ им. А.Ф. Иоффе,
Санкт-Петербург, Россия

e-mail: a.skvortsov@mail.ioffe.ru

Поступила в редакцию 30.04.2025 г.
В окончательной редакции 02.07.2025 г.
Принята к публикации 24.10.2025 г.

В интервале температур 80−420 K исследованы спектры и кинетика фотолюминесценции (ФЛ) конгруэнтных кристаллов $LiNbO_3$: Er при возбуждении лазером с $\lambda = 405$ nm. Спектр ФЛ кристалла $LiNbO_3$: Er в видимом диапазоне длин волн включает четыре мультиплета, максимумы которых расположены при 413, 526, 551, 660 nm. Обнаружено, что при $T = 300$ K время затухания люминесценции (τ_{PL} на длинах волн 526 и 551 nm составляет $\sim 27\,\mu$s, а полоса с максимумом 413 nm затухает быстрее $1\,\mu$s, что коррелирует с многочисленными литературными данными. В то же время τ_{PL} в области 660 nm оказалось равным $33\,\mu$s, что почти в 30 раз больше значений, опубликованных ранее. Обсуждаются возможные причины наблюдаемого различия.

Ключевые слова: спектроскопия, люминесценция, ниобат лития, эрбий.

DOI: 10.61011/OS.2025.11.62155.7960-25

1. Введение

Метаниобат лития ($LiNbO_3$) сочетает в себе уникальные электрооптические, акустооптические и нелинейно-оптические свойства кристаллической матрицы и возможность ее легирования ионами редкоземельных и переходных металлов. Введение этих примесей существенно изменяет физические свойства $LiNbO_3$, такие как показатель преломления, доменная структура, электрооптические коэффициенты и оптическое поглощение [1]. Метаниобат лития может быть использован как непосредственно в форме монокристаллов, так и как основной элемент волноводов с малыми потерями в составе твердотельных структур. Как чистые, так и легированные кристаллы $LiNbO_3$ рассматриваются как перспективные материалы для современной нанофотоники [2,3], в том числе для создания наноразмерных высокочувствительных люминесцентных термометров, принцип действия которых основан на использовании оптических параметров, зависящих от температуры, таких как время жизни, интенсивность, спектральное положение и т. п. [4,5]. Многочисленные практические применения кристаллов ниобата лития обусловливают необходимость всестороннего изучения их свойств. В настоящей работе исследованы спектры и кинетика фотолюминесценции (ФЛ) конгруэнтных (дефицитных по содержанию лития) кристаллов $LiNbO_3$, легированных Er, при непрерывном и импульсном лазерном возбуждении. Отметим, что стехиометрический состав является, естественно, более желательным для формирования оптимальных оптических свойств. Однако технологические трудности выращивания бездефектных монокристаллов ниобата лития приводят к тому, что в большинстве работ, посвященных исследованию этого материала, используются конгруэнтные кристаллы [6,7].

2. Детали эксперимента

2.1. Образцы

В настоящей работе исследованы спектры и кинетика ФЛ конгруэнтных кристаллов $LiNbO_3$ (отношение Li/Nb ~ 0.94), легированных Er при непрерывном и импульсном возбуждении полупроводниковыми лазерами с длинами волн излучения $\lambda_{exc} = 405$ или 457 nm. Образцы были выращены из расплава методом Чохральского, легирующие компоненты добавляли в расплав в виде оксидов Er_2O_3. Монодоменизация проводилась в печи после роста до охлаждения током 5 mA. Концентрация ионов Er^{3+} составляла около 0.25% по массе. Ориентированные ($\sim 1 \times 5 \times 10$) mm пластинки вырезали из объемных кристаллов таким образом, чтобы кристаллографическая ось c была перпендикулярна основной поверхности (z-ориентация). Следует отметить, что, хотя конгруэнтные кристаллы имеют менее упорядоченную структуру по сравнению со стехиометрическими, но этот беспорядок не приводит к исчезновению структуры эрбиевых спектров [8]. В то же время конгруэнтные кристаллы ниобата лития, как уже отмечалось, являются наиболее технологичными для выращивания [9].

2.2. Экспериментальные методы

Спектры поглощения были измерены в диапазоне 330−875 nm (с шагом 0.8 nm) с использованием спек-

трофотометра Varian Cary 5000. Фотолюминесценция кристаллов $LiNbO_3:Er^{3+}$ в непрерывном и импульсном режимах возбуждалась полупроводниковыми лазерами с длиной волны 405 и 457 nm. Кинетика нарастания и затухания ФЛ детектировалась при возбуждении прямоугольными импульсами лазера с длительностью 250 μs и частотой повторения 500 Hz с разрешением 0.5μs и регистрировалась с помощью цифрового осциллографа, сопряженного с компьютером. Полученные при возбуждении ФЛ разными длинами волн результаты были идентичными (там, где их можно сопоставлять), поэтому в дальнейшем приведены экспериментальные данные, полученные при возбуждении образцов светом с $\lambda_{exc} = 405$ nm, если иное не отмечается специально. Для исследования температурного поведения ФЛ образцы ниобата лития помещались в оптический термостат, поддерживающий заданную температуру в интервале 300–420 K с погрешностью до 1 K. Изменение температуры достигалось с помощью электронагревателя с терморегулятором. Спектры ФЛ регистрировались с помощью дифракционных спектрометров. В качестве фотоприемника использовались фотоэлектронный умножитель ФЭУ 79, а также ПЗС-матрица.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Спектр оптического поглощения монокристалла $LiNbO_3:Er^{3+}$ при комнатной температуре в диапазоне длин волн (330–875 nm) представлен на рис. 1. Он состоит из большого количества линий различной интенсивности, связанных с переходами из основного состояния $^4I_{15/2}$ в отмеченные на этом рисунке возбужденные состояния конфигурации $4f^{11}$ иона Er^{3+}.

Как видно из рис. 1, длина волны 405 nm, используемая для возбуждения ФЛ, соответствует коротковолновому крылу полосы поглощения $^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{9/2}$. В этой же спектральной области (рис. 1) наблюдается подъем в спектре поглощения, связанный с „хвостом“ плотности состояний в спектре собственного поглощения кристалла $LiNbO_3$. Это означает, что поглощение в области 405 nm охватывает не только резонансное возбуждение состояний $4f^{11}$ ионов Er^{3+}, но включает также процессы переноса возбуждения от матрицы к ионам Er^{3+} [10].

На рис. 2, *a* приведен спектр ФЛ при возбуждении 405 nm при изменении температур от 300 до 420 K. Обращает на себя внимание, что в этом спектре в области 420–520 nm отсутствует излучение из состояний $^4F_{3/2}$, $^4F_{5/2}$ и $^4F_{7/2}$, что прямо указывает на то, что распад этих состояний носит в основном безызлучательный характер. Важно также отметить, что интенсивность излучения в областях 415–425 nm и 660–670 nm практически не зависит от температуры образца в отличие от спектральной области 520–580 nm (рис. 2, *b*), в которой устанавливается термодинамическое равновесие между компонентами $^2H_{11/2}$ и $^4S_{3/2}$. Действительно, на рис. 2, *c*

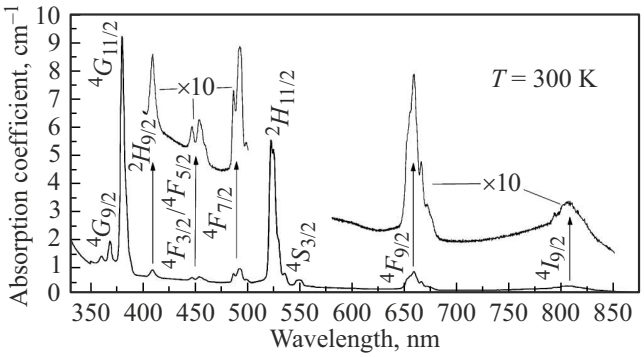

Рис. 1. Спектр поглощения образца $LiNbO_3:Er$ в интервале 330–875 nm при $T = 300$ K.

в полулогарифмическом масштабе приведена зависимость отношения интегральной интенсивности компонент ФЛ, соответствующих переходам $^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (спектральный интервал 515–540 nm) и $^4S_{3/2}-{}^4I_{15/2}$ (спектральный интервал 540–575 nm), от обратной температуры, которая подтверждает этот вывод. Отметим, что эта зависимость соответствует сделанному в ряде работ заключению о термической связанности таких уровней и возможности использовать такие переходы в качестве температурных датчиков [11].

С целью дальнейшей, более глубокой, характеризации переходов в спектре системы $LiNbO_3:Er^{3+}$ была изучена временная кинетика нарастания и затухания импульсов ФЛ при импульсном возбуждении в область 405 nm при нескольких температурах в интервале от 100 до 420 K. Компоненты мультиплета $^2H_{9/2}$ (410–420 nm) затухают быстрее 1 μs, в то время как время жизни ФЛ в зеленой области 525–550 nm имеет порядок 20–30 μs. Оба результата совпадают с многочисленными литературными данными [12–18]. Наиболее удивительный результат заключается в том, что время затухания ФЛ в красной области (660 nm) оказалось равным 33 μs, что, насколько нам известно, почти в 30 раз больше значений, опубликованных ранее [12,14,15,17]. Эти результаты для переходов в зеленой и красной областях спектра систематизированы в таблице и обсуждаются ниже. Данные, приведенные в таблице, позволяют выделить следующие результаты, характеризующие переходы в „зеленой“ (525–550 nm) и „красной“(660–675 nm) областях спектра.

1) Времена нарастания импульсов ФЛ для $T = 300$ K могут быть удовлетворительно описаны моноэкспоненциальной зависимостью $I(t) = I_0[1 - \exp(-t/a)]$ с параметром a, равным (49 ± 1) и (34 ± 1) μs соответственно.

2) Времена затухания импульсов ФЛ, как правило, включают две компоненты — быструю (fast) и медленную (slow) с заметно отличающимися параметрами a. При этом первая охватывает примерно один натуральный порядок изменения интенсивности ФЛ, а вторая — более двух десятичных порядков.

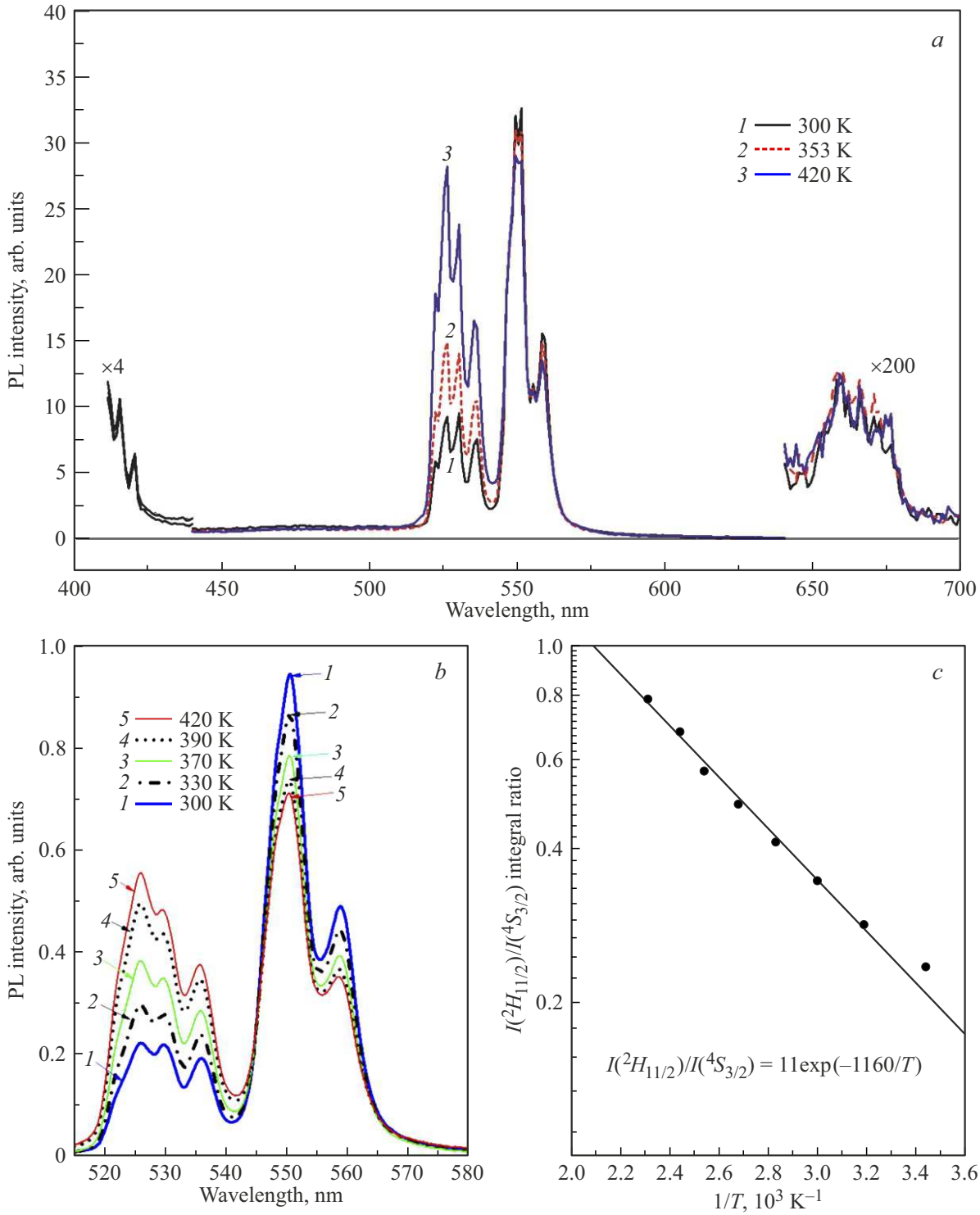

Рис. 2. (*a*) Спектры ФЛ при возбуждении в область 405 nm, измеренные при трёх температурах: 300 (*1*), 353 (*2*), 420 K (*3*). (*b*) Участки спектров ФЛ в области перехода между компонентами $^2H_{11/2}$ и $^4S_{3/2}$ более подробно при $T = 300$ K (*1*), 330 K (*2*), 370 K (*3*), 390 K (*4*), 420 K (*5*). (*c*) Полулогарифмическая зависимость отношения интегральной интенсивности полос „зеленой“ ФЛ $I(^2H_{11/2})/I(^4S_{3/2})$ от обратной температуры.

3) Параметры a заметно уменьшаются с ростом температуры, что отражает, очевидно, рост вероятности безызлучательной рекомбинации с увеличением температуры.

Отметим, что все перечисленные в п.п. 1)–3) характеристики кинетики ФЛ в „зеленой“ области спектра с хорошей точностью совпадают при возбуждении в областях как 405 nm, так и 457 nm и, как уже отме-

Кинетика разгорания и затухания полос зеленой и красной ФЛ в кристалле $LiNbO_3$:Er^{3+} при разных температурах

T, K	$^4S_{3/2} \to {}^4I_{1.5/2}$			$^4F_{9/2} \to {}^4I_{1.5/2}$		
	λ, nm nm	Время разгорания, μs	Время затухания (fast/slow), μs	λ, nm	Время разгорания, μs	Время затухания (fast/slow), μs
100	551	72	24/36	666 675	48 48.0	−/37 30/39
300	549	49	24/28	660	34	16/33
353	526 551	43 45	23/26 21/25	660 674	31 32	−/20 −/23
420	526 551	43 43	18/21 17/21	660	31	−/16

чалось выше, согласуются со всеми опубликованными результатами. В то же время во всех известных нам работах время жизни перехода $^4F_{9/2} \to {}^4I_{15/2}$ описывающего излучение в „красной“ (660 nm) области спектра, характеризуется величиной порядка 1 μs, что более чем в 30 раз отличается от полученных нами значений, приведенных в таблице. Причины обнаруженного в спектре ФЛ исследованного образца аномально длинного времени затухания τ_{PL} (таблица) в области 660 nm в настоящее время неизвестны и их выяснение требует дополнительного исследования. При этом в качестве возможного объяснения наблюдаемого значения τ_{PL} можно выдвинуть, например, следующие соображения.

(i) В ряде работ [19] было показано, что ион Er^{3+} в решетке $LiNbO_3$ занимает по крайней мере 11 неэквивалентных положений. Как пространственная реализация этих положений и в стехиометрических, и в конгруэнтных образцах $LiNbO_3$, так и влияние кристаллического окружения на время жизни переходов в электронном спектре иона Er^{3+} могут быть различны.

(ii) Время жизни исследованного нами перехода $^4F_{9/2} \to {}^4I_{15/2}$ определяется скоростью релаксации из состояния $^4F_{9/2}$ в ближайшее нижерасположенное состояние ($^4I_{9/2}$ в рассматриваемом случае), а это, в свою очередь, зависит от спектра фононов, участвующих в релаксации энергии, и может заметно ускоряться, если в зависящий от кристаллического окружения иона эрбия интервал энергий ΔE, разделяющий уровни $^4F_{9/2}$ и $^4I_{9/2}$, укладывается целое число актуальных фононов, и существенно замедляться в противном случае (так называемое „phonon bottleneck“).

Таким образом, время жизни возбуждений на уровнях энергий иона Er^{3+} в матрице $LiNbO_3$ может существенно меняться в зависимости как от условий роста, так и от последующей термообработки, что означает необходимость привязки свойств отдельных переходов в спектре редкоземельных ионов к конкретным условиям синтеза кристаллов. Этот вывод подтверждается многочисленными данными, приведенными в недавнем обзоре [6], в котором убедительно показано, что дефектность кристалла $LiNbO_3$ любого состава и соответственно его оптические свойства кардинальным образом зависят от условий его выращивания и термической предыстории.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] O. Sánchez-Dena, C.D. Fierro-Ruiz, S.D. Villalobos-Mendoza, D.M. Carrillo Flores, J.T. Elizalde-Galindo, R. Farías. Crystals, **10** (11), 973 (2020). DOI: 10.3390/cryst10110973

[2] C. Wang, M. Zhang, X. Chen, M. Bertrand, A. Shams-Ansari, S. Chandrasekhar, P. Winzer, M. Lončar. Nature, **562**, 101–104 (2018). DOI: 10.1038/s41586-018-0551-y

[3] S. Wang, L. Yang, R. Cheng, Y. Xu, M. Shen, R.L. Cone, C.W. Thiel, H.X. Tang. Appl. Phys. Lett., **116**, 151103 (2020). DOI: 10.1063/1.5142631

[4] C. Wang, Y. Jin, R. Zhang, Q. Yao, Y. Hu. J. of Alloys and Compounds, **894**, 162494 (2022). DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.162494

[5] M.D. Chambers, D.R. Clarke. Annu. Rev. Mater. Res., **39**, 325 (2009). DOI: 10.1146/annurev-matsci-112408-125237

[6] X. Wu, C. Zhou, W.R. Huang, F. Ahr, F.X. Kärtner. Opt. Express, **23** (23), 29729–29737 (2015). DOI: 10.1364/OE.23.029729

[7] Н.В. Сидоров, Н.А. Теплякова, М.Н. Палатников. УФН, **195** (3), 260–275 (2025). DOI: 10.3367/UFNr.2024.11.039806 [N.V. Sidorov, N.A. Teplyakova, M.N. Palatnikov. Physics — Uspekhi, **68** (3) 260–275 (2025). DOI: 10.3367/UFNe.2024.11.039806].

[8] А.П. Скворцов, М.М. Воронов, А.Б. Певцов, А.Н. Старухин, А.Н. Резницкий, K. Polgar. Опт. и спектр., **131** (11), 1468–1470 (2023). DOI: 10.61011/OS.2023.11.57003.5190-23 A.P. Skvortsov, M.M. Voronov, A.B. Pevtsov, A.N. Starukhin, A.N. Reznitsky, K. Polgar. Opt. Spectros., **131** (11), 1394–1396 (2023). DOI: 10.61011/OS.2023.11.57003.5190-23

[9] N.A. Teplyakova, N.V. Sidorov, M.N. Palatnikov, A.V. Syuy, D.S. Shtarev. Inorganic Materials, **53**, 1189–1194 (2017). DOI: 10.1134/S0020168517110139
[10] E. Alvarez, R. Sosa, I. Földv'ari, K. Polgár, Á. P'eter, A. Muñoz. Phys. Stat. Sol. (c), **2** (1), 175–179 (2005). DOI: 10.1002/pssc.200460139
[11] M. Suta, A. Meijerink. Adv. Theory Simul., 2000176, 1–32 (2020). DOI: 10.1002/adts.202000176
[12] L. Núñez, G. Lifante, F. Cuss., Appl. Phys. B, **62**, 485–491 (1996). DOI: 10.1007/BF01081048
[13] A. Li, L. Sun, Z. Zheng, Q. L., W. Wu, W. Liu, Y. Yang, T. Lü. Appl. Phys. B, **90**, 29–34 (2008). DOI: 10.1007/s00340-007-2818-0
[14] G. Dominiak-Dzik, S. Go..b, I. Pracka, W. Ryba-Romanowski. Appl. Phys. A, **58**, 551–555 (1994). DOI: 10.1007/BF00348165
[15] J. Amin, B. Dussardier, T. Schweizer, M. Hempstead. J. Luminescence, **69** (1), 17–26 (1996). DOI: 10.1016/0022-2313(96)00063-4
[16] Ai-Hua Li, Zhi-Ren Zheng, Tian-Quan Lü, Qiang Lü., Wei-Long Liu. Optics Express, **17** (5), 3878–3883 (2009). DOI: 10.1364/OE.17.003878
[17] De-Long Zhang, Li Qi, Ping-Rang Hua, Dao-Yin Yu. J. Mater. Res., **26** (10), 1316–1325 (2011). DOI: 10.1557/jmr.2011.53
[18] E. Cantelar, R.E. Di Paolo, F. Cuss., R. Nevado, G. Lifante, W. Sohler, H. Suche. J. Alloy. Comp., **323–324**, 348–350 (2001). DOI: 10.1016/S0925-8388(01)01065-9
[19] V. Dierolf, M. Koerdt. Phys. Rev. B, **61**, 8043 (2000). DOI: 10.1103/PhysRevB.61.8043