

## Спектры и кинетика люминесценции конгруэнтных кристаллов LiNbO<sub>3</sub>:Er в интервале температур 80–420 К

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

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

е-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 К исследованы спектры и кинетика фотолюминесценции (ФЛ) конгруэнтных кристаллов LiNbO<sub>3</sub>:Er при возбуждении лазером с  $\lambda = 405$  нм. Спектр ФЛ кристалла LiNbO<sub>3</sub>:Er в видимом диапазоне длин волн включает четыре мультиплета, максимумы которых расположены при 413, 526, 551, 660 нм. Обнаружено, что при  $T = 300$  К время затухания люминесценции ( $\tau_{PL}$ ) на длинах волн 526 и 551 нм составляет  $\sim 27\ \mu\text{s}$ , а полоса с максимумом 413 нм затухает быстрее  $1\ \mu\text{s}$ , что коррелирует с многочисленными литературными данными. В то же время  $\tau_{PL}$  в области 660 нм оказалось равным  $33\ \mu\text{s}$ , 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<sub>3</sub>) 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<sub>3</sub>, 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<sub>3</sub> 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<sub>3</sub>, 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<sub>3</sub> (отношение Li/Nb  $\sim 0.94$ ), легированных Er при непрерывном и импульсном возбуждении полупроводниковыми лазерами с длинами волн излучения  $\lambda_{exc} = 405$  или 457 нм. Образцы были выращены из расплава методом Чохральского, легирующие компоненты добавляли в расплав в виде оксидов Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Монодоменизация проводилась в печи после роста до охлаждения током 5 mA. Концентрация ионов Er<sup>3+</sup> составляла около 0.25% по массе. Ориентированные ( $\sim 1 \times 5 \times 10$ ) мм 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 эрбьевых 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 нм (с шагом 0.8 нм) 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  $\mu$ s и частотой повторения 500 Hz с разрешением 0.5  $\mu$ s 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

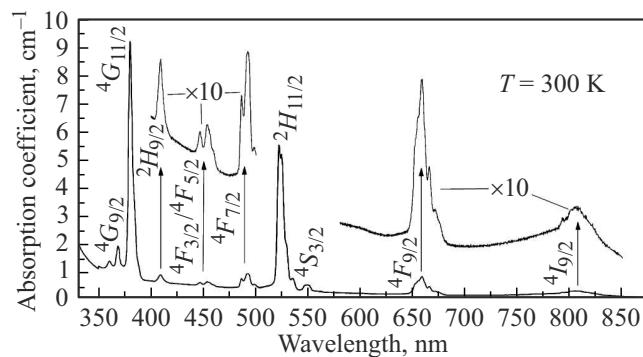


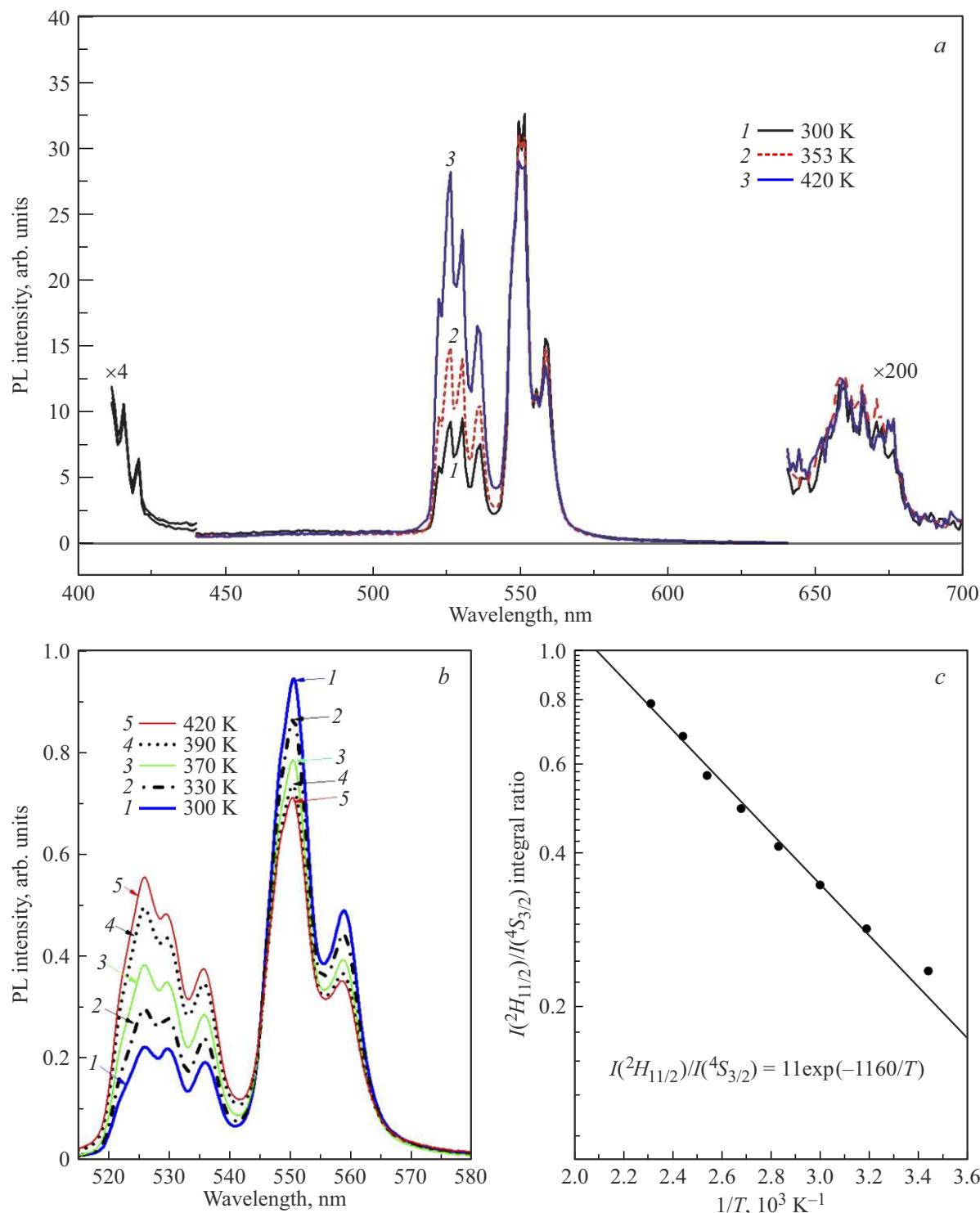
Рис. 1. Спектр поглощения образца  $LiNbO_3:Er$  в интервале 330–875 nm при  $T = 300$  K.

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  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  (спектральный интервал 540–575 nm), от обратной температуры, которая подтверждает этот вывод. Отметим, что эта зависимость соответствует сделанному в ряде работ заключению о термической связности 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  $\mu$ s, в то время как время жизни ФЛ в зеленой области 525–550 nm имеет порядок 20–30  $\mu$ s. 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  $\mu$ s, 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  $(49 \pm 1)$  и  $(34 \pm 1)$   $\mu$ s 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  $\text{LiNbO}_3:\text{Er}^{3+}$  при разных температурах

T, K	$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$			$^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$		
	$\lambda$ , nm nm	Время разгорания, $\mu\text{s}$	Время затухания (fast/slow), $\mu\text{s}$	$\lambda$ , nm	Время разгорания, $\mu\text{s}$	Время затухания (fast/slow), $\mu\text{s}$
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  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  описываемого излучение в „красной“ (660 nm) области спектра, характеризуется величиной порядка 1  $\mu\text{s}$ , 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  $\tau_{\text{PL}}$  (таблица) в области 660 nm в настоящее время неизвестны и их выяснение требует дополнительного исследования. При этом в качестве возможного объяснения наблюдаемого значения  $\tau_{\text{PL}}$  можно выдвинуть, например, следующие соображения.

(i) В ряде работ [19] было показано, что ион  $\text{Er}^{3+}$  в решетке  $\text{LiNbO}_3$  занимает по крайней мере 11 неэквивалентных положений. Как пространственная реализация этих положений и в стехиометрических, и в конгруэнтных образцах  $\text{LiNbO}_3$ , так и влияние кристаллического окружения на время жизни переходов в электронном спектре иона  $\text{Er}^{3+}$  могут быть различны.

(ii) Время жизни исследованного нами перехода  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  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  $\Delta E$ , 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  $\text{Er}^{3+}$  в матрице  $\text{LiNbO}_3$  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 много-

численными данными, приведенными в недавнем обзоре [6], в котором убедительно показано, что дефектность кристалла  $\text{LiNbO}_3$  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. Fariás. *Crystals*, **10** (11), 973 (2020). DOI: 10.3390/crust10110973
- [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. Сквортцов, М.М. Воронов, А.Б. Певцов, А.Н. Старухин, А.Н. Резницкий, К. Полгар. 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. Suché. *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