

Лазерно-индуцированные явления и комплексные дефекты в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$

© М.В. Смирнов, Л.А. Бобрева, Н.А. Теплякова, Р.А. Титов, Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников, И.В. Бирюкова

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева — Федерального исследовательского центра „Кольский научный РАН“,
184209 Апатиты, Мурманская обл., Россия
e-mail: m.smirnov@ksc.ru

Поступило в Редакцию 29 декабря 2025 г.

В окончательной редакции 27 марта 2026 г.

Принято к публикации 4 апреля 2026 г.

Методами фотоиндуцированного рассеяния света, лазерной коноскопии, ИК-спектроскопии и фотолюминесцентного анализа выполнены сравнительные исследования оптической однородности вдоль оси роста, дефектной структуры, фоторефрактивных и люминесцентных свойств „допорогового“ кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ (0.97 wt.%) и „послепорогового“ кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ (3.10 wt.%). Установлено, что в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ (0.97 wt.% и 3.10 wt.%) эффект фоторефракции мал. Спекл-структура индикатрисы фотоиндуцированного рассеяния света раскрывается незначительно ($< 3^\circ$) даже при мощности возбуждающего лазерного излучения 160 mW. Показано, что кристалл $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ (0.97 wt.%) обладает аномальной оптической двуосностью. Обнаружено уменьшение объемной концентрации гидроксильных групп OH^- в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ (0.97 wt.% и 3.10 wt.%) относительно конгруэнтного кристалла LiNbO_3 . При этом происходит смещение полосы в ИК-спектре поглощения, соответствующей валентным колебаниям OH^- -групп, в сторону больших частот вследствие образования в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ (3.10 wt.%) дефектной пары $\text{Er}_v-(\text{V}_{\text{Nb}}-\text{OH})$. В спектре фотолюминесценции кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ (3.10 wt.%) относительно спектра кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ (0.97 wt.%) впервые обнаружено „исчезновение“ полосы при 528 nm в области перехода ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ и перераспределение интенсивности люминесценции между подуровнями перехода ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ с усилением излучения полосы при 558 nm. Это связано с изменением кристаллического поля катиона Er^{3+} из-за появления дефекта Er_v .

Ключевые слова: ниобат лития, эрбий, структурные дефекты, фотоиндуцированное рассеяние света, лазерная коноскопия, ИК-спектроскопия, антистоксовая люминесценция.

DOI: 10.61011/JTF.2026.07.63131.354-25

Введение

Сегнетоэлектрический кристалл ниобат лития (LiNbO_3) является функциональным материалом для разработки и создания передовых фотонных и квантовых устройств, интегральных оптических элементов за счет уникального набора его физических свойств. Наличие окна прозрачности в диапазоне от 320 nm до $5\ \mu\text{m}$ [1], высокие нелинейно-оптические коэффициенты ($d_{33}/d_{36}^{\text{KDP}} = -72.4$, $d_{31}/d_{36}^{\text{KDP}} = -11.6$, $d_{22}/d_{36}^{\text{KDP}} = 5.6$ [2]), развитая дефектная структура [3], наличие разновалентного изоморфизма [4,5] объясняют широкий спектр фундаментальных и прикладных исследований, посвященных кристаллам ниобата лития разного состава. Вопрос применения ниобата лития исчерпывающе раскрыт в работах [1,2,6,7]. Легирование нелинейно-оптического кристалла LiNbO_3 металлическими элементами с недостроенной $4f^n$ -орбиталью (Eu, Tb, Er и др.) позволяет сформировать активную оптическую среду с перестраиваемой частотой излучательных переходов редкоземельного элемента (РЗЭ), а также реализовать трансфер энергии между центрами люминесценции в кристаллах LiNbO_3 двойного легирования [8].

Наиболее интересным и перспективным легирующим элементом в оптоволоконной и лазерной технике является ион Er^{3+} . Благодаря особенному расположению его энергетических уровней излучательный переход ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ используется для передачи сигнала в волоконно-оптических усилителях [9]. При диодной накачке из УФ- или ИК-области иона Er^{3+} за счет внутренней конверсии по метастабильным состояниям становится возможным получить излучение видимого диапазона, что перспективно в разработке оптических преобразователей и активной среды для квантовых оптических генераторов, а также в области термометрии.

Фотоиндуцированные процессы, такие как эффект фоторефракции, явление „темнового трека“ и спонтанная излучательная рекомбинация ограничивают применение кристалла LiNbO_3 в качестве стабильных и устойчивых оптических элементов в лазерной технике и оптоэлектронике. Одним из ответственных за эффект фоторефракции дефектов структуры является точечный дефект Nb_{Li} , который является глубокой ловушкой электронов [10]. Регулировка содержания данного дефекта в ниобате лития успешно достигается изменением концентрации и типа нефоторефрактивной легирующей

примеси, состава кристалла, применением модифицированных методов выращивания монокристаллов (метод двухтигельного роста кристалла) и методов легирования [8,10,11]. Изменение концентрации дефекта Nb_{Li} в кристалле можно добиться путем его легирования различной концентрацией Er. При этом элемент Er может встраиваться в позиции лития и в позиции структурной вакансии [12], а в некоторых случаях занимать базовые позиции ниобия [13,14]. Применяется также двойное легирование совместно с элементом, который наиболее эффективно подавляет эффект фоторефракции [15,16]. Необходимо отметить, что во всех случаях как одинарного, так и двойного легирования, в структуре кристалла $LiNbO_3$, выращенного в воздушной атмосфере, происходит образование объемных комплексных дефектов типа $V_{Nb}-OH$, $Nb_{Li}-OH$ и др., обусловленных присутствием гидроксильных групп OH^- .

За последнее десятилетие исследованию физических свойств кристаллов одинарного легирования $LiNbO_3:Er$ и кристаллов двойного легирования $LiNbO_3:Er, Me$ ($Me=In, Yb$ и др.) посвящено достаточно много работ [17–19]. Однако в большинстве данных работ исследования проводили на кристаллах с малой („допороговой“) концентрацией эрбия. Влияние на оптические свойства концентрационного порога, наблюдаемого в кристалле $LiNbO_3:Er$ при концентрации эрбия $\approx 2.4 \text{ wt.}\%$ — $2.5 \text{ wt.}\%$ [12,20], к настоящему времени исследовано явно недостаточно. Требуется также более детальное изучение влияния на оптические свойства как „допороговых“, так и „послепороговых“ кристаллов $LiNbO_3:Er$ комплексных дефектов, обусловленных наличием OH^- -групп.

Это ограничивает понимание природы дефектной структуры легированных кристаллов и установление взаимосвязей в ряду „тип и концентрация легирующего элемента“ \rightarrow „дефектная структура“ \rightarrow „свойства кристалла“. В настоящей работе методами фотоиндуцированного рассеяния света (ФИРС), лазерной коноскопии, ИК-спектроскопии поглощения в области валентных колебаний OH^- -групп и фотолюминесцентного анализа выполнены сравнительные исследования оптических свойств и дефектной структуры „допорогового“ кристалла $LiNbO_3:Er$ (0.97 wt.%) и „послепорогового“ кристалла $LiNbO_3:Er$ (3.10 wt.%).

1. Методика эксперимента

Монокристаллы $LiNbO_3:Er$ (0.97 wt.% и 3.10 wt.%) и $LiNbO_3$ конгруэнтного состава ($LiNbO_{3cong}$, $R = [Li]/[Nb] = 0.946$), выбранный в качестве объекта сравнения, выращивали методом Чохральского из расплава в направлении полярной оси (001) на ростовой установке индукционного типа „Кристалл-2“ (Ворошиловский завод электронного машиностроения, СССР), оснащенной тиристорным генератором, из платиновых тиглей в воздушной атмосфере. Для выращивания мо-

нокристалла $LiNbO_3:Er$ (0.97 wt.%) была использована гранулированная шихта $LiNbO_3:Er$, предварительно полученная из смеси Er_2O_3 („осч“) + Nb_2O_5 („осч“, Соликамский магниевый завод) + Li_2CO_3 („осч“, Новороссийский завод редких металлов) методом синтеза-грануляции (соотношение основных компонентов соответствовало конгруэнтному составу). В случае получения монокристалла $LiNbO_3:Er$ (3.10 wt.%) легирующий оксид (Er_2O_3) добавляли к шихте номинально чистого ниобата лития конгруэнтного состава непосредственно перед процессом роста монокристалла [20].

Исследуемые кристаллы были монодоменизированы методом высокотемпературного электродиффузионного отжига. Контроль степени монодоменичности кристаллов осуществлялся электроакустическим методом, основанным на анализе частотной зависимости электрического импеданса, и путем определения величины статического пьезомодуля (d_{333r}) кристаллической булы.

Образцы для исследований вырезались в виде прямоугольных параллелепипедов с размерами $\sim 8 \times 6 \times 10 \text{ mm}$, ребра которых совпадали по направлению с кристаллографическими осями X, Y, Z (Z — полярная ось кристалла). Грани параллелепипедов тщательно полировались.

Эффект фоторефракции в исследуемых образцах и их композиционная однородность и структурное совершенство исследовались методами лазерной коноскопии и ФИРС. В экспериментах по ФИРС применялся лазер на иттрий-алюминиевом гранате MLL-100 (Changchun New Industries Optoelectronics Tech. Co. Ltd., Китай) с длиной волны 532 nm. Исследуемый образец ставился на пути хода лазерного луча таким образом, чтобы волновой вектор световой волны был направлен вдоль оси Y по нормали к входной грани кристалла, а вектор напряженности электрического поля световой волны E параллелен оси Z , совпадающей с направлением полярной оси кристалла ниобата лития P_s . В такой геометрии рассеяния эффект фоторефракции для кристалла $LiNbO_3$ проявляется наиболее ярко.

Для получения коноскопических картин применялся метод лазерной коноскопии. Использовалось излучение лазера MLL-100 ($\lambda_0 = 532 \text{ nm}$, $P = 1$ и 90 mW). Для исследования влияния ФИРС на структуру кристалла были получены коноскопические картины больших размеров до и после облучения лазерным излучением мощностью 160 mW в течение 6 min. При облучении кристаллов излучением мощностью 1 mW полученные коноскопические картины отражают состояние структурной дефектности кристалла в отсутствие эффекта фоторефракции. При возбуждении излучением лазера мощностью 90 mW в коноскопических картинах проявляются как собственная дефектность кристалла (определяемая составом и условиями выращивания), так и дефектность, наведенная лазерным излучением. При проведении коноскопического эксперимента кристаллический образец устанавливался на подвижной двухкоординатной оптической подставке, что позволяло просканировать всю

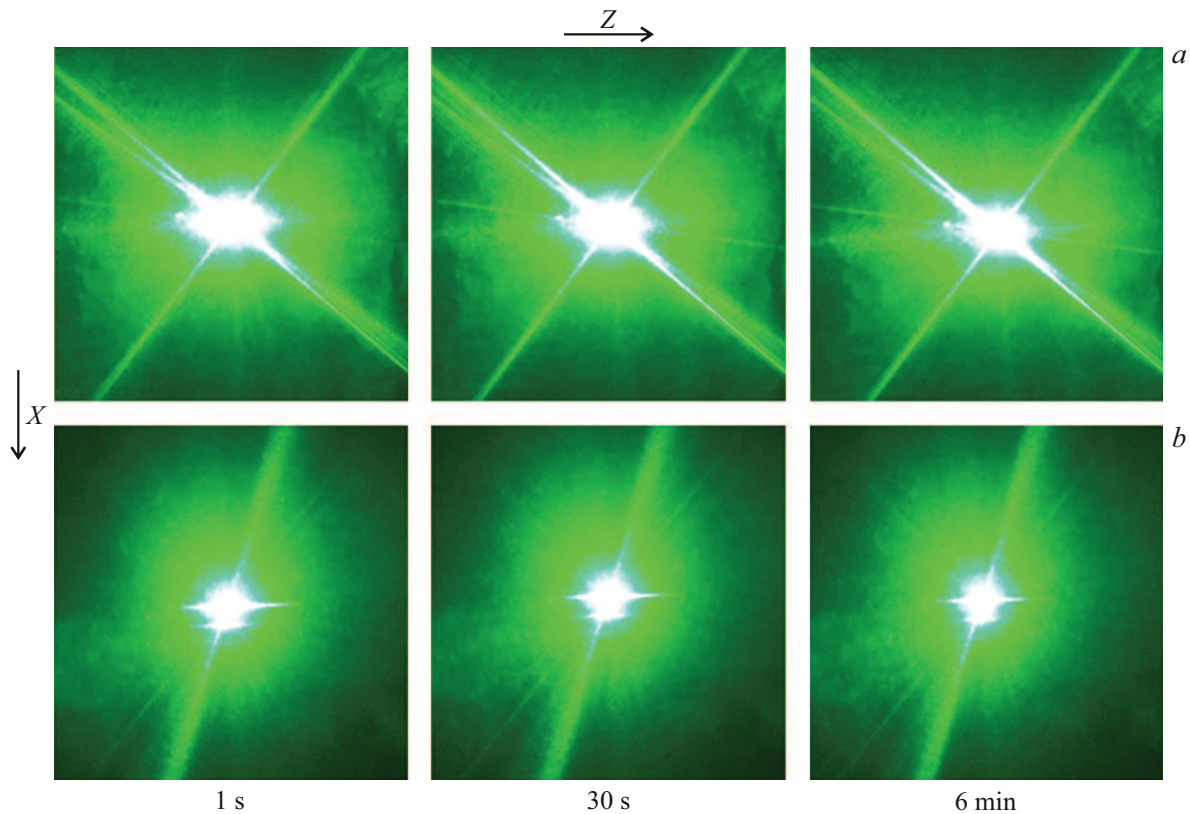


Рис. 1. Картины ФИРС ($\lambda_0 = 532 \text{ nm}$, $P = 160 \text{ mW}$) кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$: *a* — $\text{Er} = 0.97 \text{ wt.}\%$, *b* — $\text{Er} = 3.10 \text{ wt.}\%$.

плоскость входной грани лазерным лучом и получить множество коноскопических картин, соответствующих различным участкам поперечного сечения исследуемого образца. Более подробно установки для ФИРС и лазерной коноскопии описаны в работе [21].

ИК-спектры кристаллов были зарегистрированы при одинаковых экспериментальных условиях неполяризованным инфракрасным излучением при комнатной температуре с помощью фурье-спектрометра Nicolet 6700 (Thermo Fisher Scientific Inc., США).

Спектры фотолюминесценции исследуемых кристаллов были зарегистрированы в 90° геометрии на спектрофлуориметре FL970 (Techcomp, Китай). Возбуждение проводили из ИК-области твердотельным лазером с диодной накачкой MDL-III (980 nm, 2 W, Changchun New Industries Optoelectronics Tech. Co. Ltd., Китай).

2. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены временные зависимости картин ФИРС кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ (0.97 wt.% и 3.10 wt.%). Из рис. 1, *a* видно, что для кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ (0.97 wt.%) в первую секунду облучения лазерным излучением мощностью 160 mW картина ФИРС представляет собой незначительно вытянутое вдоль полярной оси пятно, форма и размер которого практически не изменяются со временем облучения. Даже

после облучения в течение 6 min лазерным излучением мощностью 160 mW индикатриса ФИРС практически не раскрывается, а сама картина ФИРС с течением времени не изменяется. Поэтому можно сделать вывод о слабом проявлении фоторефрактивного эффекта в данном кристалле. Необычным является то, что „пятно ФИРС“ со временем незначительно и аномально уменьшается в размерах (наиболее существенно вдоль полярной оси кристалла). Это может говорить об уменьшении фоторефракции и, возможно, о самофокусировке лазерного луча в нелинейных кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ (0.97 wt.%) и $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ (3.10 wt.%) при увеличении времени их облучения, что происходит вследствие изменения показателя преломления при нагреве лазерным излучением мощностью 160 mW. Из рис. 1 видно также, что размер „пятна ФИРС“ в „послепороговом“ кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ (3.10 wt.%) и соответственно фоторефракция заметно меньше, чем в „допороговом“ кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ (0.97 wt.%). Угол рассеяния составляет не более 3° , и при этом „пятно ФИРС“ не изменяется со временем.

На рис. 2 представлены коноскопические картины „допорогового“ кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ (0.97 wt.%), полученные от двух разных мест входной грани последнего — 1 и 2. Проводили регистрацию картин до (1 и 2 при мощности излучения 1 mW) и после (3 и 4 при $P = 90 \text{ mW}$) облучения лазерным излучением мощно-

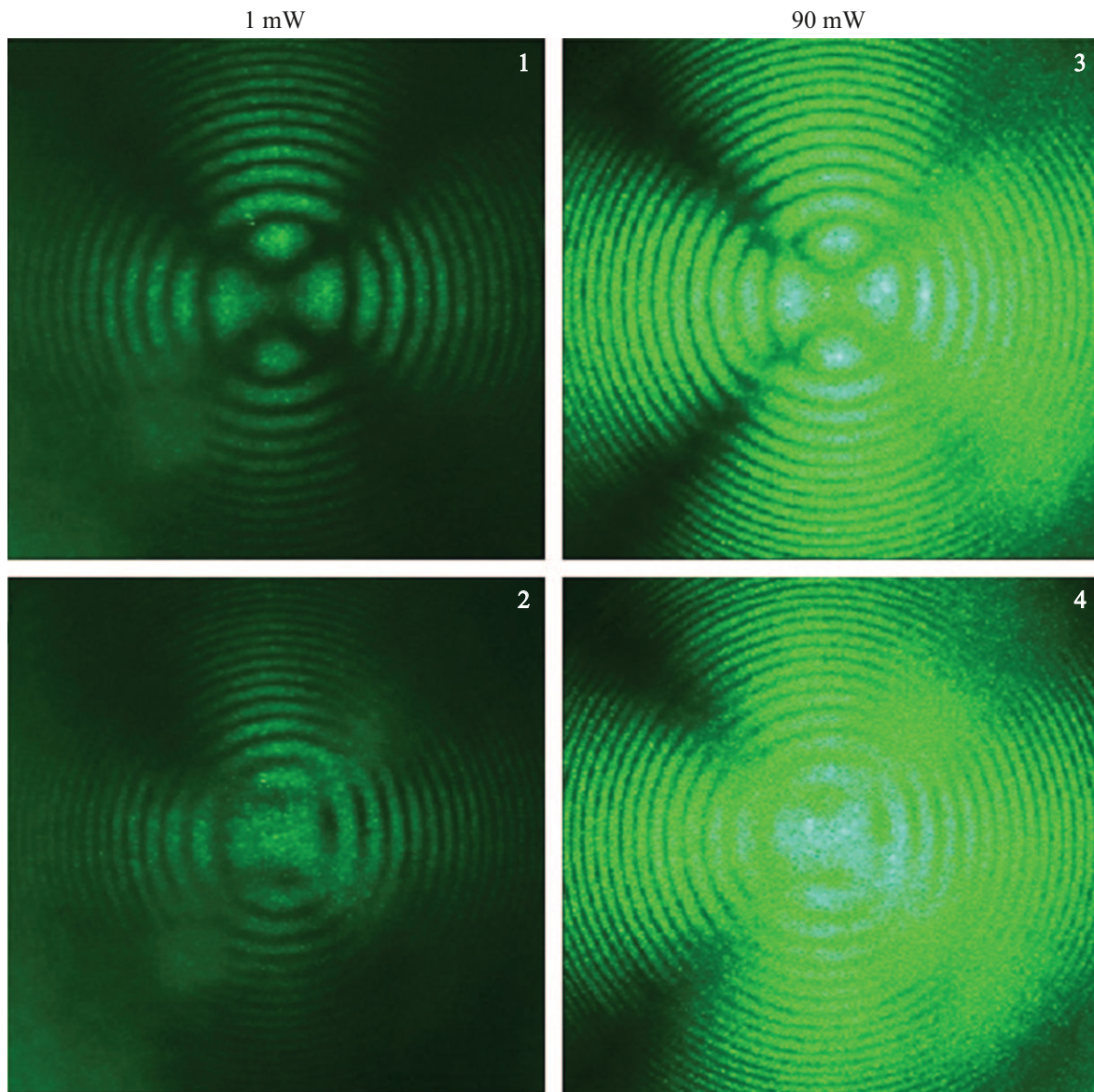


Рис. 2. Коноскопические картины ($\lambda_0 = 532 \text{ nm}$, $P = 1$ и 90 mW) кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ (0.97 wt.%) при сканировании по плоскости входной грани, полученные до (1 и 2) и после (3 и 4) облучения лазерным излучением мощностью 160 mW в течение 6 min . Толщина образца — 10 mm .

стью 160 mW в течение 6 min . Результаты лазерного сканирования по плоскости входной грани исследованного кристалла показывают наличие коноскопических картин двух видов, на которых проявляется аномальная двуосность в разной степени (рис. 2). Коноскопические картины на рис. 2 (1 и 3) содержат признаки аномальной оптической двуосности, при которой появляется деформация в центре черного „мальтийского креста“ в виде смещения от центра фрагментов креста в вертикальном направлении, соответствующем направлению деформации оптической индикатрисы кристалла. Изохромы приобретают эллиптичность. Появление на коноскопических картинах легированных кристаллов ниобата лития аномальной оптической двуосности может быть связано

с неравномерным вхождением примеси в кристалл и возникновением полос роста, особенно при значительных концентрациях легирующих катионов. Появление полос роста неизбежно приводит к наличию концентрационных неоднородностей и микродефектов в виде дислокаций, микродоменов, доменных границ и блочной структуры, особенно в области повышенных перепадов концентраций примеси на границах полос роста. Скопление таких дефектов в совокупности приводит к локальному изменению упругих характеристик кристалла и появлению механических напряжений, локально искажающих оптическую индикатрису оптически одноосного кристалла. Кроме того, имеются дополнительные искажения на всех ветвях „мальтийского креста“, рис. 2 (1 и 3), что

связано с оптической неоднородностью исследованного кристалла. Правая полуплоскость коноскопической картины при 90 мW практически размыта, рис. 2 (3).

Коноскопические картины „допорогового“ кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ (0.97 wt.%), полученные после его облучения лазерным излучением в течение 6 min (рис. 2 (2 и 4)), указывают на значительное увеличение со временем облучения дефектности и оптической неоднородности кристалла по объему. При этом признаки аномальной оптической двуосности также усиливаются: наблюдается разрыв „мальтийского креста“ в центре, изохромы приобретают вид эллипсов, их симметрия нарушена. Обе коноскопические картины имеют размытый вид, рис. 2 (2 и 4).

Исследования коноскопических картин „послепорогового“ кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ (3.10 wt.%) проводились в работе [21]. Было установлено, что коноскопическая картина „послепорогового“ кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ (3.10 wt.%) в отличие от коноскопической картины „допорогового“ $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ (0.97 wt.%) является классической интерференционной картиной одноосного кристалла. Увеличение мощности лазерного излучения приводит к увеличению четкости и яркости интерференционной картины с некоторой размытостью изображения и незначительной деформацией из-за неравномерного вхождения примеси в кристалл [21].

Таким образом, в „допороговом“ кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ (0.97 wt.%) относительно „послепорогового“ кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ (3.10 wt.%) вхождение Er в решетку происходит неравномерно по объему кристалла, что приводит к локальным механическим напряжениям и, как следствие, к искажениям коноскопической картины с проявлением аномальной оптической двуосности. Фоторефракция в „допороговом“ кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ (0.97 wt.%) больше, чем в „послепороговом“ кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ (3.10 wt.%).

В процессе роста кристаллов LiNbO_3 в воздушной атмосфере атомы водорода внедряются в структуру кристалла и связываются с атомами кислорода водородной связью, образуя OH^- -группы [22]. Наличие OH^- -групп приводит к формированию комплексных дефектов различного типа ($V_{\text{Li}}-\text{OH}^-$, $\text{Me}-\text{OH}-\text{Me}$, $\text{Me}-\text{OH}$, где Me — легирующий металл) [22,23]. На положение атома водорода в структуре кристалла LiNbO_3 заметное влияние оказывает кристаллическое поле. С изменением параметров кристаллического поля при изменении состава кристалла LiNbO_3 наблюдаются существенные изменения в ИК-спектрах поглощения в области валентных колебаний водородной связи. Применение метода ИК-спектроскопии поглощения для исследования дефектов в кристалле LiNbO_3 , обусловленных наличием OH^- -групп, позволяет не только оценить влияние легирующей примеси и стехиометрии на формирование комплексных дефектов, но также определить величины пороговых концентраций легирующей добавки.

На рис. 3,а приведены ИК-спектры в области поглощения валентных колебаний OH^- -групп кристаллов

$\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ (0.97 wt.% и 3.10 wt.%) и $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$. При обработке ИК-спектров исследуемых кристаллов дополнительно были добавлены малоинтенсивные пики с целью наиболее точного соотнесения теоретической кривой к экспериментальной, обсуждение которых в настоящей работе не рассматривается. В таблице приведены спектральные характеристики пиков, полученные после разложения на составляющие ИК-спектров исследуемых образцов: I — интенсивность, ν — положение или частота и S — полуширина (ширина на полувысоте пика). В спектре кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ наблюдается разделение полосы поглощения на четыре компоненты с частотами 3467, 3480 и 3491, 3502 cm^{-1} , соответствующие валентным колебаниям атомов водорода в разных кластерах MeO_6 (см. таблицу, рис. 3,а). Структура кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$, согласно сплит-модели Li-вакансий, содержит в кристаллической решетке $\sim 1 \text{ mol.}\%$ точечных дефектов Nb_{Li} и $\sim 4 \text{ mol.}\%$ V_{Li} [24]. Положительно заряженные точечные дефекты ($\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$) образуются, когда избыток катионов Nb^{5+} занимает в структуре кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ основные позиции катионов Li^+ . Отрицательно заряженные точечные дефекты (V_{Li}^-) являются результатом дефицита катионов Li^+ в структуре кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$. Данные дефекты (V_{Li}^-) притягивают атомы водорода, что приводит к формированию комплексных дефектов $V_{\text{Li}}^--\text{OH}^-$ [23]. Последним соответствует на ИК-спектре диапазон частот 3460–3489 cm^{-1} , который связан с нарушением стехиометрии кристалла.

Количество линий в ИК-спектрах поглощения кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ (0.97 wt.%) и $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ (3.10 wt.%) больше количества линий в ИК-спектре кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ (см. таблицу, рис. 3,а). Спектр „послепорогового“ кристалла обладает достаточно симметричным контуром. Многокомпонентная структура полосы поглощения (например, для кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ (3.10 wt.%), рис. 3,б) обусловлена различиями в величинах квазиупругих постоянных O–H связей в кристалле, существующих, в свою очередь, вследствие различия длин O–O и Me–O связей разных кислородно-октаэдрических кластеров MeO_6 (Me–Li, Nb, V, легирующий элемент) из которых образована кристаллическая решетка кристалла LiNbO_3 . Атом водорода может расположиться в шести различных позициях [22]. В работе [12] были исследованы кристаллы LiNbO_3 с концентрацией эрбия ниже и выше концентрационного порога при $\text{Er} \approx 2.4 \text{ wt.}\% - 2.5 \text{ wt.}\%$. Из рис. 3,а видно, что ИК-спектр поглощения кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ (0.97 wt.%) по сравнению с ИК-спектром кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ не содержит существенных смещений частот компонент спектра поглощения, в отличие от компонент ИК-спектра поглощения кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ (3.10 wt.%) (см. таблицу). Это свидетельствует об одинаковых комплексных дефектах вида $V_{\text{Li}}-\text{OH}$ в „допороговом“ кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ (0.97 wt.%) и в конгруэнтном кристалле $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$. Увеличение концентрации эрбия до 3.10 wt.% приводит к смещению полосы поглощения в сторону больших частот (рис. 3,а). При этом

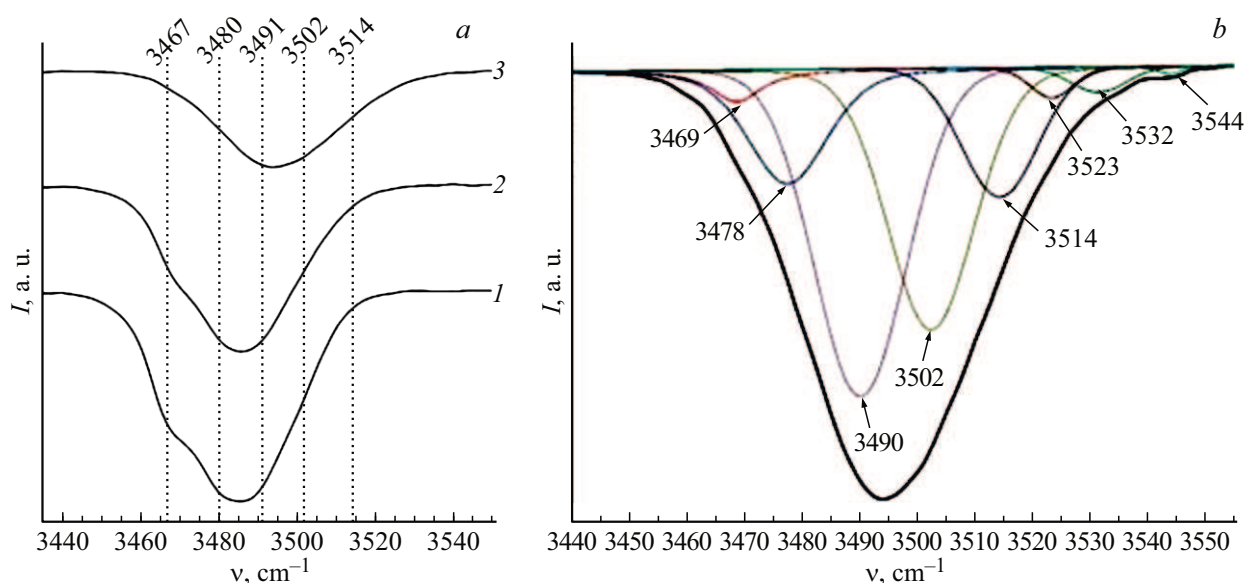


Рис. 3. ИК-спектры (а) кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ (1) и $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ (0.97 wt.% и 3.10 wt.%) (2,3), а также разложение ИК-спектра кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ (3.10 wt.%) на компоненты (б).

Параметры спектральных линий и концентрация OH^- -групп ($C(\text{OH}^-), \text{cm}^{-3}$) в кристаллах $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ (0.97 wt.% и 3.10 wt.%)

Кристалл	Частота, ν, cm^{-1}	Интенсивность, I, cm^{-1}	Полуширина, S, cm^{-1}	$C(\text{OH}^-), \text{cm}^{-3}$
$\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$	3467	12.18	14.00	$2.23 \cdot 10^{17}$
	3480	16.54	16.95	
	3491	17.75	17.94	
	3502	5.96	14.40	
$\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ (0.97 wt.%)	3468	6.80	13.35	$1.01 \cdot 10^{17}$
	3481	11.88	17.49	
	3491	13.55	19.81	
	3502	4.05	15.74	
	3512	0.62	8.25	
$\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ (3.10 wt.%)	3469	0.91	10.47	$0.70 \cdot 10^{17}$
	3478	3.08	16.35	
	3490	8.84	18.80	
	3502	7.03	17.66	
	3514	3.50	15.58	

форма полосы поглощения становится более симметричной по сравнению с таковой в спектре кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ (0.97 wt.%) и $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$. Это может быть связано с близостью величин квазиупругих постоянных связей O–H, т.е. атомов водорода, расположенных в различных позициях в структуре кристалла. Близость величин квазиупругих постоянных связей O–H в кристалле неизбежно будет приводить к уменьшению коли-

чества комплексных дефектов, обусловленных наличием водородных связей.

Исследование легированных кристаллов LiNbO_3 методом электронного парамагнитного резонанса показало, что ионы редкоземельных металлов входят в кристаллическую решетку LiNbO_3 как в позиции Li^+ , так и в позиции Nb^{5+} , и в обоих случаях локальная симметрия C_{3v} сохраняется [25]. Исследование

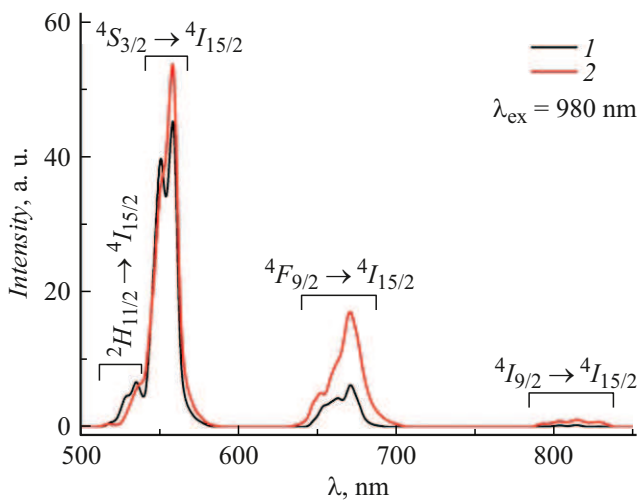


Рис. 4. Спектры антистоксовой люминесценции исследуемых образцов (1 — $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ (0.97 wt.%), 2 — $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ (3.10 wt.%)) при возбуждении в ближней ИК-области спектра ($\lambda_{\text{ex}} = 980 \text{ nm}$).

методом резерфордовского обратного рассеяния показало, что редкоземельные примеси преимущественно занимают позиции Li^+ [26]. Таким образом, при малой концентрации ионов Er^{3+} („допороговый“ кристалл $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ (0.97 wt.%)) ионы Er^{3+} замещают преимущественно Li^+ в базовых позициях. В этом случае для обеспечения электронейтральности кристалла на один точечный дефект Er_{Li} формируются два точечных дефекта V_{Li} (модель литиевых вакансий). При этом величина стехиометрии R кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ (0.97 wt.%) должна расти из-за уменьшения мест локализации избыточного Nb_{Li} относительно таковой для кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$. Как следствие, количество комплексных дефектов $\text{V}_{\text{Li}}-\text{OH}$ должно уменьшаться. При высокой концентрации $\text{Er} = 2.48 \text{ wt.}\% - 2.71 \text{ wt.}\%$ ионы Er^{3+} внедряются не только в литиевые позиции, но и размещаются в вакантном кислородном октаэдре O_6 [12]. В этом случае дефектная модель усложняется, и компенсация избыточного положительного заряда дефекта Er_{V} может осуществляться вакансией по ниобию (модель ниобиевых вакансий), т. е. на нейтрализацию пяти точечных дефектов Er_{V} понадобится минимум три точечных дефекта V_{Nb} . Вследствие этого возможно смещение полосы поглощения OH^- -групп на ИК-спектре кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ (3.10 wt.%) из-за образования комплексного дефекта $\text{V}_{\text{Nb}}-\text{OH}$.

На основе ИК-спектров поглощения была рассчитана объемная концентрация OH^- -групп в исследованных кристаллах по методу Клавира [27]. Из результатов расчетов, представленных в таблице, видно, что в кристалле $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ значение концентрации OH^- -групп выше, чем в легированных кристаллах. Для кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ это объясняется большим количеством в структуре точечных дефектов Nb_{Li} и $(\text{V}_{\text{Li}})-\text{OH}$. В „до-

пороговом“ кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ (0.97 wt.%) относительно кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ происходит уменьшение концентрации OH^- -групп в 2.2 раза (см. таблицу). Это подтверждает ранее сделанные выводы об уменьшении количества комплексных дефектов OH^- -групп в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ (0.97 wt.%) относительно кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$. Видно, что при увеличении концентрации Er в 3.2 раза („послепороговый“ кристалл) относительно кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ (0.97 wt.%) уменьшается концентрация OH^- -групп на 31% (см. таблицу). Столь малое уменьшение концентрации OH^- -групп может быть связано с внедрением Er в вакантный октаэдр O_6 и, как следствие, образованием точечного дефекта V_{Nb} , который дает дополнительные комплексные центры в виде $\text{V}_{\text{Nb}}-\text{OH}$. При этом, несмотря на усложнение модели компенсации зарядов в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ (3.10 wt.%), концентрация OH^- -групп в нем, по сравнению с кристаллом $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ (0.97 wt.%), снижается.

На рис. 4 представлены спектры антистоксовой люминесценции кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ (0.97 wt.% и 3.10 wt.%) при возбуждении ИК-лазером ($\lambda = 980 \text{ nm}$, $P=2 \text{ W}$). Спектры состоят из характеристических линий излучения, обусловленных внутриконтинуальными излучательными $4f^{11}-4f^{11}$ переходами ионов Er^{3+} в кристаллической решетке ниобата лития. Наиболее интенсивная люминесценция в обоих образцах наблюдается при 550 nm и связана с $4S_{3/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ переходом иона Er^{3+} [28], штарковское расщепление которого соответствует 514 и 459 cm^{-1} для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ (0.97 wt.% и 3.10 wt.%). В области 530, 675 и 810 nm люминесценция обусловлена переходами $2H_{11/2}$, $4F_{9/2}$ и $4I_{9/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ [28,29].

Эрбий является хорошим преобразователем энергии из ближнего ИК в видимый диапазон, так как некоторые энергетические уровни находятся на равном по энергии расстоянии друг от друга, и поэтому вероятность последовательного поглощения внешнего возбуждения высока. Возбуждение длиной волны 980 nm переводит ион Er^{3+} из основного состояния в первое возбужденное, что соответствует переходу $4I_{15/2} \rightarrow 4I_{11/2}$. Ввиду идеального соответствия по энергии лазерного излучения между $4I_{11/2}$ и $4F_{7/2}$ происходит повторное поглощение возбуждающего излучения с переводом иона Er^{3+} еще на более высокий уровень энергии ($4I_{11/2} \rightarrow 4F_{7/2}$). Последующая безызлучательная релаксация переводит ион Er^{3+} на уровень $2H_{11/2}$, с которого начинают проявляться люминесцентные свойства Er^{3+} (рис. 5). Стоит отметить, что возможно и третье поглощение, заключающееся в переводе иона с уровня $2H_{11/2}$ на $4G_{11/2}$. Сильная интенсивность люминесценции перехода $4F_{9/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ связана с заселением уровней $4F_{9/2}$ по схеме $4I_{15/2} \rightarrow 4I_{11/2} \rightarrow 4I_{13/2} \rightarrow 4F_{9/2}$.

Сравнение особенностей свечения кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ показало, что малое содержание эрбия приводит к типовой картине распределения интенсивности люминесценции для ниобата лития,

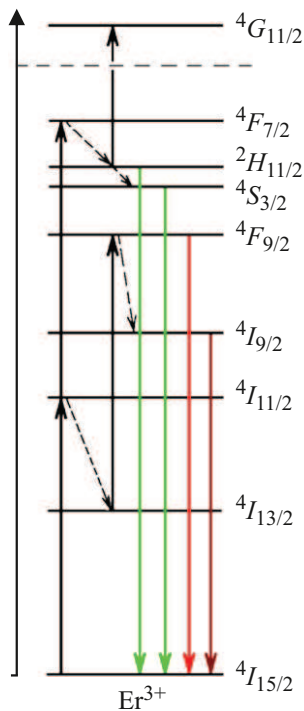


Рис. 5. Схематическая диаграмма энергетических уровней свободного иона Er^{3+} . Сплошные стрелки показывают поглощение и испускание с соответствующих уровней, штриховые стрелки обозначают безызлучательные переходы.

легированного эрбием [28], где хорошо просматривается тонкая структура уровней ионов Er^{3+} . Однако при повышении концентрации Er до 3.10 wt.% происходит „исчезновение“ полосы при 528 nm в области перехода $2H_{11/2} \rightarrow 4I_{15/2}$, а также интенсивность люминесценции перераспределяется между подуровнями перехода $4S_{3/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ с усилением излучения полосы при 558 nm (рис. 4). Насколько нам известно, ранее такие закономерности не были зафиксированы в литературе.

Причина этого может быть в следующем. Кристалл $LiNbO_3:Er$ (3.10 wt.%) выращен из концентрационной области за пороговым значением ($Er = 2.4$ wt.% — 2.5 wt.%), где физические свойства кристалла претерпевают скачок, и кристалл имеет достаточно развитую дефектную структуру. При малой концентрации легирующая примесь Er локализуется только в литиевых позициях решетки кристалла $LiNbO_3$ [12] и формирует одиночные центры люминесценции в виде дефектов Er_{Li} , которые действуют независимо друг от друга. При высокой концентрации $Er = 2.48$ wt.% — 2.71 wt.% [12] легирующая примесь Er занимает не только позиции Li, но и позиции структурной вакансии, т. е. в решетке кристалла одновременно присутствуют дефекты Er_{Li} и Er_v . Исчезновение линий (рис. 4) в спектре фотолюминесценции кристалла $LiNbO_3:Er$ (3.10 wt.%) может говорить об изменении кристаллического поля решетки вследствие изменения поляризации кислородных октаэдров и ближайшего окружения в виде заряженный дефектов

структуры, взаимодействия между соседними дефектами Er_{Li} и Er_v . Это должно приводить к смещению или деактивации штарковских уровней энергии иона Er^{3+} и, как следствие, к плавному изменению количества линий (и их интенсивности) в спектре люминесценции, в крайнем случае — к полному тушению некоторых линий в спектре люминесценции катиона Er^{3+} .

Ввиду высокой концентрации Er в структуре „послепорогового“ кристалла $LiNbO_3:Er$ (3.10 wt.%), в нем возникают кластерные структуры в связке с двумя вышеупомянутыми дефектами ($Er_{Li}-Er_v$). В таком случае совместное взаимодействие центров люминесценции Er_{Li} и Er_v приводит к некоторым особенностям на спектре люминесценции кристалла $LiNbO_3:Er$ (3.10 wt.%) относительно спектра кристалла $LiNbO_3:Er$ (0.97 wt.%). Уменьшение количества дефектов Nb_{Li} приводит к увеличению стехиометрии кристалла и меньшему числу высокозаряженных ионов, которые искажают кристаллическое поле ионов Er^{3+} посредством электростатического взаимодействия, следовательно, интенсивность люминесценции должна расти. Это подтверждается работой [30], в которой показано, что отжиг монокристалла $LiNbO_3:Er$ при высокой температуре в насыщенной литием атмосфере (метод VPE — vapor-phase equilibration) увеличивает интенсивность люминесценции Er.

Заключение

Обнаружено, что в „допороговом“ кристалле $LiNbO_3:Er$ (0.97 wt.%) и „послепороговом“ кристалле $LiNbO_3:Er$ (3.10 wt.%) практически отсутствует раскрытие индикатрисы ФИРС при облучении кристалла лазерным излучением мощностью 160 mW, что говорит о малом эффекте фоторефракции. Однако форма пятна ФИРС после прохождения лазерного луча через кристалл $LiNbO_3:Er$ (3.10 wt.%) меньше, чем в кристалле $LiNbO_3:Er$ (0.97 wt.%), что свидетельствует о более слабой фоторефракции и более высоком совершенстве „послепорогового“ кристалла по сравнению с „допороговым“ кристаллом. Этот факт является необычным. Установлено, что в обоих кристаллах пятно рассеяния уменьшается в размерах после 1 s внешнего воздействия, возможно, вследствие „залечивания“ фоторефрактивных центров рассеяния в процессе нагрева кристалла лазерным излучением мощностью 160 mW.

Методом лазерной коноскопии установлено, что в „допороговом“ кристалле $LiNbO_3:Er$ (0.97 wt.%) даже при мощности лазерного излучения 1 mW регистрируется аномальная оптическая двуосность разной степени, которая проявляется в деформации центра черного „мальтийского креста“ и эллиптичности изохром, что говорит о неравномерном распределении концентрации легирующей примеси вдоль оси выращивания. Повышение мощности лазерного излучения с 1 до 90 mW приводит к еще более сложным деформациям коноскопической картины,

что говорит о значительной оптической неоднородности вдоль полярной оси кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ (0.97 wt.%) относительно кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ (3.10 wt.%), коноскопическая картина которого представляет собой классическую интерференционную картину одноосного кристалла.

Результаты ИК-спектроскопии показали, что в ИК-спектре „допорогового“ кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ (0.97 wt.%) по сравнению с кристаллом $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ отсутствует смещение частот полос поглощения, соответствующих валентным колебаниям связи O–H. Но при этом концентрация OH^- -групп в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ (0.97 wt.%) в 2.2 раза меньше, чем в конгруэнтном кристалле $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$, за счет замещения ионами Er^{3+} катионов Li^+ в его базовых позициях. В ИК-спектре „послепорогового“ кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ (3.10 wt.%) наблюдается смещение полосы поглощения, соответствующей валентным колебаниям OH^- -групп, в высокочастотную область и заметно уменьшается объемная концентрация связанных атомов водорода относительно кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ (0.97 wt.%). Это обусловлено образованием в структуре „послепорогового“ кристалла комплексного дефекта $\text{V}_{\text{Nb}}-\text{OH}$ вследствие внедрения Er не только в базовые позиции Li, но и в вакантный октаэдр.

Возбуждение ИК-лазером люминесценции в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ (0.97 wt.% и 3.10 wt.%) позволяет получить в спектре характеристические линии, соответствующие излучательным $4f^{11}-4f^{11}$ -переходам катиона Er^{3+} , благодаря конверсионному механизму „вверх“. В спектрах фотолюминесценции кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ (3.10 wt.%) впервые зафиксировано „исчезновение“ полосы при 528 nm в области перехода ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, а также обнаружено перераспределение интенсивности люминесценции между подуровнями перехода ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ с одновременным усилением излучения полосы при 558 nm. Это связано с изменением кристаллического поля в связи с образованием в структуре кристалла точечных и комплексных дефектов различного типа ($\text{V}_{\text{Li}}, \text{V}_{\text{Nb}}-\text{OH}, \text{Nb}_{\text{Li}}$) в окружении люминесцентных дефектов Er_{Li} и Er_{v} , что приводит к тушению некоторых штарковских уровней энергии иона Er^{3+} .

Финансирование работы

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Правительства Мурманской области научно-исследовательских проектов молодых ученых (№ 35 от 31 января 2025 г.) и Министерства науки и высшего образования РФ (регистрационный номер государственного задания FMEZ-2025-0055).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] L. Arizmendi. *Physica Status Solidi A*, **201** (2), 253 (2004). DOI: 10.1002/pssa.200303911
- [2] R.C. Miller, W.A. Nordland, P.M. Bridenbaugh. *J. Appl. Phys.*, **42**, 4145 (1971). DOI: 10.1063/1.1659746
- [3] 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
- [4] R. Hao, C. Xiong, H. Li, S. Lin, S. Long, D. Ma, B. Wang. *J. Luminescence*, **244**, 118753 (2022). DOI: 10.1016/j.jlumin.2022.118753
- [5] T.S. Chernaya, B.A. Maksimov, T.R. Volk, N.M. Rubinina, V.I. Simonov. *J. Experiment. Theor. Phys. Lett.*, **73**, 103 (2001). DOI: 10.1134/1.1358430
- [6] G. Chen, N. Li, J. Da Ng, H.-L. Lin, Y. Zhou, Y. Hsing Fu, L. Yao Ting Lee, Y. Yu, A.-Q. Liu, A.J. Danner. *Adv. Photonics*, **4**, 034003 (2022). DOI: 10.1117/1.AP4.3.034003
- [7] Z. Xie, F. Bo, J. Lin, H. Hu, X. Cai, X.-H. Tian, Z. Fang, J. Chen, M. Wang, F. Chen, Y. Cheng, J.J. Xu, S. Zhu. *Adv. Physics: X*, **9**, 1 (2024). DOI: 10.1080/23746149.2024.2322739
- [8] L. Xing, W. Yang, J. Lin. *Opt. Mater.*, **84**, 215 (2018). DOI: 10.1016/j.optmat.2018.07.005
- [9] J. Han, M. Li, R. Wu, J. Yu, L. Gao, Z. Fang, M. Wang, Y. Liang, H. Zhang, Y. Cheng. *Opto-Electron. Sci.*, **4**, 250004 (2025). DOI: 10.29026/oes.2025.250004
- [10] T. Volk, B. Maximov, T. Chernaya, N. Rubinina, M. Wöhlecke, V. Simonov. *Appl. Phys. B*, **72**, 647 (2001). DOI: 10.1007/s003400100548
- [11] K. Kitamura, J.K. Yamamoto, N. Iyi, S. Kirnura, T. Hayashi. *J. Crystal Growth*, **116** (3–4), 327 (1992). DOI: 10.1016/0022-0248(92)90640-5
- [12] M.N. Palatnikov, A.V. Kadetova, L.A. Aleshina, O.V. Sidorova, N.V. Sidorov, I.V. Biryukova, O.V. Makarova. *Opt. Laser Technol.*, **147**, 107671 (2022). DOI: 10.1016/j.optlastec.2021.107671
- [13] H. Xu, D. Lee, S.B. Sinnott, V. Gopalan, V. Dierolf, S.R. Phillpot. *Phys. Rev. B*, **80**, 144104 (2009). DOI: 10.1103/PhysRevB.80.144104
- [14] T. Bodziony, S.M. Kaczmarek. *Phys. B*, **400**, 99 (2007). DOI: 10.1016/j.physb.2007.06.032
- [15] Z. Zhang, Y. Zhang, Z. Wu, X. Yuan, S. Liu, H. Liu, D. Zheng, Y. Kong, J. Xu. *APL Mater.*, **12**, 121104 (2024). DOI: 10.1063/5.0243742
- [16] W.-Y. Du, P. Zhang, Z.-B. Zhang, S. Ren, W.-H. Wong, D.-Y. Yu, E.Y.-B. Pun, D.-L. Zhang. *J. Phys. Chem. Solids*, **100**, 101 (2017). DOI: 10.1016/j.jpcs.2016.09.013
- [17] T. Bodziony. *J. Luminescence*, **280**, 121134 (2025). DOI: 10.1016/j.jlumin.2025.121134
- [18] S. Li, Y.-J. Yang, D.-L. Zhang. *J. Luminescence*, **279**, 121051 (2025). DOI: 10.1016/j.jlumin.2024.121051
- [19] A. Suhanov, E. Stroganova, V. Galutskiy. *E3S Web Conf.*, **592**, 03034 (2024). DOI: 10.1051/e3sconf/202459203034
- [20] М.Н. Палатников, Н.В. Сидоров, О.В. Палатникова, И.В. Бирюкова. *Дефектная структура кристаллов ниобата лития одинарного и двойного легирования* (РАН, М., 2024)
- [21] M.N. Palatnikov, I.V. Biryukova, O.V. Shcherbina, N.V. Sidorov, O.V. Makarova, N.A. Teplyakova. *Crystallography Reports*, **61** (6), 1031 (2016). DOI: 10.1134/S1063774516040167

- [22] J.M. Cabrera, J. Olivares, M. Carrascosa, J. Rams, R. Müller, E. Diéguez. *Adv. Phys.*, **45** (5), 349 (1996). DOI: 10.1080/00018739600101517
- [23] K. Lengyel, Á. Péter, L. Kovács, G. Corradi, L. Pálfalvi, J. Hebling, M. Unferdorben, G. Dravecz, I. Hajdara, Zs. Szaller, K. Polgár. *Appl. Phys. Rev.*, **2** (4), 040601 (2015). DOI: 10.1063/1.4929917
- [24] N. Iyi, K. Kitamura, F. Izumi, J.K. Yamamoto, T. Hayashi, H. Asano, S. Kimura. *J. Solid State Chem.*, **101**, 340 (1992). DOI: 10.1016/0022-4596(92)90189-3
- [25] G. Burns, D.F. O’Kane, R.S. Title. *Phys. Rev.*, **167** (2), 167 (1968). DOI: 10.1103/PhysRev.167.314
- [26] A. Lorenzo, H. Loro, J.E. Muñoz Santiuste, M.C. Terrile, G. Boulon, L.E. Bausá, J. García Solé. *Opt. Mater.*, **8** (1–2), 55 (1997). DOI: 10.1016/S0925-3467(97) 00038-4
- [27] S. Klauer, M. Wöhlecke, S. Kapphan. *Phys. Rev. B*, **45** (6), 2786 (1992). DOI: 10.1103/physrevb.45.2786
- [28] N.T.T. Tuyen, T.Q. Tuan, L.V. Toan, L.T. Tam, V.-H. Pham. *Materials*, **17**, 3376 (2024). DOI: 10.3390/ma17133376
- [29] K. Annapoorani, N. Suriya Murthy, T.R. Ravindran, K. Marimuthu. *J. Luminescence*, **171**, 19 (2016). DOI: 10.1016/j.jlumin.2015.10.071
- [30] D. Zhang, X. Chen, Y. Jin, X. Cao, D. Zhu, Y. Wang, G. Ding, Y. Cui, C. Chen, Z. Wu, G. Lan. *Appl. Phys. A*, **72**, 95 (2001). DOI: 10.1007/s003390000595