

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Смирнов Максим Владимирович

**Структурные дефекты и рекомбинационные процессы
в монокристаллических и керамических твердых растворах
 $\text{LiNbO}_3:\text{Me}$ (Me – Nb, Zn, Mg) и ANbO_4 (A – Gd, Y)**

1.3.8 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2023 г.

Работа выполнена в лаборатории материалов электронной техники Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева – обособленного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук»

- Научный руководитель** – **Сидоров Николай Васильевич**,
доктор физико-математических наук,
профессор
- Официальные оппоненты** – **Строганова Елена Валерьевна**,
доктор физико-математических наук, доцент,
декан физико-технического факультета,
профессор кафедры оптоэлектроники, ФГБОУ
ВО «Кубанский государственный университет»
- Чернега Николай Владимирович**,
доктор физико-математических наук, доцент,
высококвалифицированный ведущий научный
сотрудник Лаборатории когерентной оптики,
ФГБУН Физический институт им. П.Н.
Лебедева РАН
- Авдюхина Валентина Михайловна**,
кандидат физико-математических наук,
доцент кафедры физики твердого тела
физического факультета, ФГБОУ ВО
«Московский государственный университет
имени М.В.Ломоносова»

Защита диссертации состоится 8 июня 2023 г. в 17:00 часов на заседании диссертационного совета МГУ.013.3 Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова по адресу: г. Москва, Ленинские горы, д. 1 стр. 2, физический факультет, ауд. _____

E-mail: malyshkinaia@my.msu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В.Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/013.3/2497>

Автореферат разослан «_____» _____ 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат физико-математических наук

И.А. Малышкина

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования

Монокристаллы и керамики ABO_3 и ABO_4 (А и В – щелочные, редкоземельные и переходные металлы) в настоящее время интенсивно исследуются, как фазы переменного состава, в связи с их широким применением в качестве функциональных материалов электронной техники. Изменяя концентрацию элементов А и В в структуре соединений ABO_3 и ABO_4 и применяя легирование можно в широких пределах изменять состояние дефектности и многие практически значимые физические характеристики таких материалов. Керамические твёрдые растворы типа ABO_4 со структурой кислородно-тетраэдрического типа обладают хорошими сцинтилляционными свойствами, природа которых связана с трансфером энергии между центрами свечения регулярно расположенных BO_4 -групп, а также с трансфером энергии между BO_4 -группами и химическими элементами с внутрицентральной люминесценцией (Gd^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} и др.) [1, 2].

К числу наиболее важных сегнетоэлектрических материалов относится нелинейно-оптический монокристалл ниобата лития ($LiNbO_3$). Монокристалл $LiNbO_3$ обладает окном прозрачности 0.25-3.9 эВ, высокими значениями точки Кюри (1424 К) и спонтанной поляризации ($5 \cdot 10^{-5}$ Кл/см² при 1460 К), определяющей высокие значения напряженности электрических полей в монокристалле [3]. Высокие значения нелинейно-оптических коэффициентов ($d_{33} \approx 38$ пм/В) позволяют использовать монокристалл $LiNbO_3$ в качестве материала для генерации, преобразования и модуляции лазерного излучения, а наличие эффекта фоторефракции – для голографической записи информации. В фоторефрактивном кристалле $LiNbO_3$ существует множество процессов электронных релаксаций, зависящих от состава, в частности, – спонтанная излучательная рекомбинация (определяющая люминесцентные свойства), которая, как и эффект фоторефракции, является лимитирующим фактором для создания материалов высокого качества для активно-нелинейной среды лазера, для преобразования и модуляции лазерного излучения. В настоящее время в качестве материалов с низким эффектом фоторефракции и коэрцитивным полем для преобразования лазерного излучения (в том числе на периодически поляризованных доменах субмикронных размеров с плоскими границами) перспективны сильно легированные монокристаллы $LiNbO_3:Zn$ и $LiNbO_3:Mg$ [4-7]. Причем монокристаллы $LiNbO_3:Mg$ (5.0 мол. % MgO) уже используются в промышленности [4, 5].

Роль структурных дефектов является наиболее определяющей в формировании люминесцентных, фоторефрактивных и нелинейно-оптических свойств монокристалла $LiNbO_3$. Изменение состояния дефектности кристалла $LiNbO_3$ при изменении состава кристалла приводит к изменению его зонной структуры и к пороговым эффектам, что меняет систему каналов излучательной рекомбинации, влияющих на генерацию, преобразование и модуляцию лазерного излучения. В этой связи для разработки высокосовременных оптических материалов актуальны исследования взаимосвязи между особенностями дефектной структуры кристаллов $LiNbO_3$ разного состава (номинально чистых и легированных, полученных по разным технологиям) и фоторефрактивными и люминесцентными свойствами, а также выявление механизмов свечения кристаллов, обусловленных дефектами различного типа. Исследование фоторефракции в кристалле $LiNbO_3$ с позиций излучательных/безызлучательных процессов люминесцентно активных как собственных, так и примесных точечных и комплексных дефектов позволит установить составы кристаллов с оптимальными физическими характеристиками для их применения в оптических устройствах. Кроме того, подходы к пониманию роли дефектов в формировании физических характеристик, развитые для монокристаллов $LiNbO_3$ разного состава и технологий, можно распространить на гораздо более сложные в структурном отношении объекты – ниобийсодержащие керамические твердые растворы, важнейшими из которых являются керамические твердые растворы $ANbO_4$ (А – Gd, Y), интерпретация излучательных/безызлучательных процессов с участием дефектов в которых в настоящее время существенно затруднена.

Степень разработанности темы исследования

В литературе к моменту начала работы над диссертацией практически отсутствовали сведения о связи особенностей дефектной структуры кристаллов $LiNbO_3$ и излучательных/безызлучательных

процессов в кристалле, необходимые для разработки технологий высокосоввершенных монокристаллов LiNbO_3 , как номинально чистых с разным отношением Li/Nb , так и легированных, для различных приложений в оптике. К настоящему времени излучательная рекомбинация кристаллической матрицы, даже номинально чистого конгруэнтного ($R=\text{Li/Nb}=0.946$) кристалла ниобата лития, широко применяемого в промышленности, исследована явно недостаточно, а имеющиеся данные для легированных кристаллов ниобата лития и отдельных составов кристаллов в пределах области гомогенности ($0.89 < R < 1$), в том числе для стехиометрического состава ($R=1$), противоречивы. Особенно противоречивой является информация разных авторов для керамических твердых растворов ANbO_4 ($A - \text{Gd, Y}$), полученных по разным технологиям. Некоторые сведения о рекомбинационных процессах в кристаллах и керамиках $\text{LiNbO}_3:\text{Me}$ ($\text{Me} - \text{Nb, Zn, Mg}$) и ANbO_4 ($A - \text{Gd, Y}$) разного состава, соответственно, даны в обзорах [8-10].

Цель работы

Установление роли особенностей дефектной структуры, как фаз переменного состава, в формировании излучательных/безызлучательных рекомбинационных процессов различного типа в полученных по разным технологиям (разрабатываемых в ИХТРЭМС КНЦ РАН) монокристаллах LiNbO_3 (номинально чистых, легированных цинком и магнием в широком диапазоне концентраций) и керамиках LiNbO_3 и ANbO_4 ($A - \text{Gd, Y}$). Разработка физических основ промышленных технологий монокристаллических оптических материалов на основе монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Me}$ ($\text{Me} - \text{Nb, Zn, Mg}$) с низким эффектом фоторефракции для преобразования лазерного излучения и керамических люминесцентных материалов на основе соединений ANbO_4 ($A - \text{Gd, Y}$).

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Изучить, используя литературные источники о фазовых диаграммах систем $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Li}_2\text{O}$, $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Li}_2\text{O-K}_2\text{O}$, $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Li}_2\text{O-ZnO}$, $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Li}_2\text{O-MgO}$ и данные, полученные с использованием вакансионных сплит-моделей структуры, особенности дефектной структуры и собственного свечения матрицы номинально чистых кристаллов LiNbO_3 с составами в пределах области гомогенности ($0.89 < R < 1$), а также кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (0.04÷5.19 мол. % ZnO) и $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (0.19÷5.29 мол. % MgO), обратив особое внимание на технологии получения шихты и монокристаллов.

2. Получить экспериментальные данные и выполнить анализ зависимости интенсивности люминесценции дефектных центров от состояния дефектности кристаллов LiNbO_3 (номинально чистых с разной величиной R и легированных цинком и магнием в широком диапазоне концентраций) и керамик LiNbO_3 , ANbO_4 ($A - \text{Gd, Y}$) и $\text{Gd}_{1-x}\text{NbO}_4:\text{Eu}_x$ ($x=0.01, 0.2, 0.4$ мол. % Eu_2O_3) при комнатной температуре. Создать установку для исследований температурного тушения фотолюминесценции в исследуемых образцах в диапазоне температур 293-363 К.

3. Исследовать по спектрам оптического поглощения в области края фундаментального поглощения оптическое качество и поведение ширины запрещенной зоны кристаллов LiNbO_3 в зависимости от состава, технологий получения и концентрации легирующей примеси.

4. Установить механизмы влияния стехиометрии кристаллов LiNbO_3 и легирующих элементов Zn и Mg в концентрационном диапазоне, включающем пороговые значения, на систему энергетических уровней в запрещенной зоне и особенности рекомбинационных процессов в оптической области. Исследовать связь фоторефракции с излучательными/безызлучательными процессами, обусловленными как собственными, так и примесными точечными и комплексными структурными дефектами.

5. Изучить, используя литературные источники и данные, полученные для монокристаллов LiNbO_3 разного состава и технологий, как более простой системы, особенности дефектной структуры более сложных систем – керамических твердых растворов ANbO_4 ($A - \text{Gd, Y}$).

6. Разработать, используя экспериментальные данные (собственные и литературные) об особенностях локализации дефектных центров в номинально чистых с разной величиной R и легированных цинком и магнием кристаллах LiNbO_3 , классификацию спектрального

распределения интенсивности фотолюминесценции в оптической области и соотнести её с особенностями излучения керамик LiNbO_3 и ANbO_4 ($A - \text{Gd}, \text{Y}$).

7. Установить основные механизмы собственного объёмного и поверхностного свечения кристаллов LiNbO_3 , полученных по разным технологиям, в зависимости от состава и концентрации легирующей примеси.

В качестве объектов исследования были использованы, полученные по разным технологиям, следующие монокристаллические и керамические твердые растворы $\text{LiNbO}_3:\text{Me}$ ($\text{Me} - \text{Nb}, \text{Zn}, \text{Mg}$) и ANbO_4 ($A - \text{Gd}, \text{Y}$):

1. Номинально чистые кристаллы ниобата лития конгруэнтного ($\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$) и стехиометрического ($\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$) состава, выращенные из расплава с 48.6 и 58.6 мол. % Li_2O , соответственно. Кристалл ниобата лития стехиометрического состава ($\text{LiNbO}_{3\text{стех}}(6.0 \text{ мас. \% } \text{K}_2\text{O})$), выращенный методом HTTSSG (High temperature top seeded solution growth) из конгруэнтного расплава с использованием щелочного флюса K_2O ($\approx 6.0 \text{ мас. \%}$).

2. Легированные кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(0.04, 0.07, 1.19, 1.42, 2.01, 4.46, 4.50, 4.54, 4.59 \text{ и } 5.19 \text{ мол. \% ZnO в кристалле})$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(0.19, 1.42, 1.66, 2.13 \text{ и } 3.03 \text{ мол. \% MgO в кристалле})$ были получены с использованием метода прямого легирования конгруэнтного расплава; кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(4.74 \text{ мол. \% ZnO})$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.29 \text{ мол. \% MgO})$ – по технологии гомогенного легирования; кристалл $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.23 \text{ мол. \% MgO})$ был получен по технологии легирования с использованием твердофазной лигатуры.

3. Номинально чистая керамика LiNbO_3 конгруэнтного состава и керамики YNbO_4 , GdNbO_4 , полученные высокотемпературным отжигом и по технологии горячего прессования, а также керамики $\text{Gd}_{1-x}\text{NbO}_4:\text{Eu}_x$ ($x=0.01, 0.20 \text{ и } 0.40 \text{ мол. \% Eu}_2\text{O}_3$).

Научная новизна работы заключается в установлении закономерностей изменения механизмов излучательной рекомбинации дефектных центров в видимой и ближней инфракрасной (ИК) области спектра в матрице монокристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$, $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}(6.0 \text{ мас. \% } \text{K}_2\text{O})$, $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$, $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(0.04\div 5.19 \text{ мол. \% ZnO})$, $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(0.19\div 5.29 \text{ мол. \% MgO})$ и в керамиках LiNbO_3 , ABO_4 ($A - \text{Gd}, \text{Y}$), номинально чистых и активированных ионами Eu^{3+} с концентрациями 0.01, 0.20 и 0.40 мол. % Eu_2O_3 , в зависимости от состава, температуры и технологий получения.

1. Впервые методами фотолюминесценции и оптической абсорбционной спектроскопии в области края фундаментального поглощения проведены сравнительные комплексные экспериментальные исследования зонной структуры монокристаллов ниобата лития различного состава, полученных по разным технологиям.

2. Впервые выполнены теоретические расчеты зонной структуры для оценки оптического качества исследуемых кристаллов и предложена модель Бурштейна-Мосса, объясняющая коротковолновое смещение края фундаментального поглощения на основании создания катионами Zn^{2+} избыточных мелких донорных уровней энергии в запрещенной зоне сильно легированных кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(4.46\div 5.19 \text{ мол. \% ZnO})$.

3. Впервые установлено, что спектрально фотолюминесценция в кристаллах LiNbO_3 и керамиках LiNbO_3 и ANbO_4 ($A - \text{Gd}, \text{Y}$) разного генезиса зависит от возбуждения центров свечения, локализация которых наблюдается на поверхностных макродефектах, а также от центров свечения бесконечно транслируемой структуры кристаллической матрицы. На основе литературных данных предложены центры свечения, которые ответственны за фотолюминесценцию в исследуемых образцах. Впервые проведено сравнение механизмов фотолюминесценции в монокристаллических и керамических образцах.

4. Впервые обнаружено пороговое влияние легирующих элементов Zn и Mg на собственную люминесценцию кристалла LiNbO_3 в оптической области спектра: в концентрационных областях $\text{ZnO}=0.04\div 2.01 \text{ мол. \%}$, $\text{MgO}=0.19\div 3.03 \text{ мол. \%}$ и $\text{ZnO}=4.46\div 5.19 \text{ мол. \%}$, $\text{MgO}=5.23\div 5.29 \text{ мол. \%}$ доминирующие центры свечения изменяются скачкообразно. Впервые показан аддитивный характер вкладов в общий люминесцентный сигнал в ближней ИК области собственных дефектов и центров свечения, интенсивность которых, к тому же, зависит от концентрации гидроксильных групп в кристалле.

5. Впервые исследовано температурное тушение фотолюминесценции в оптической области монокристаллов LiNbO_3 _{стех}, LiNbO_3 _{стех}(6.0 мас. % K_2O), LiNbO_3 _{конг}, $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (0.04÷5.19 мол. % ZnO) и $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (0.19÷5.29 мол. % MgO), механизм которого объяснен в рамках модели Мотта. Показано, что затухание центров свечения имеет моноэкспоненциальный характер.

Теоретическая и практическая значимость работы

Полученные в работе экспериментальные результаты и сделанные на их основе выводы углубляют и конкретизируют имеющиеся в литературе знания о состоянии дефектной структуры кристаллов и керамик $\text{LiNbO}_3:\text{Me}$ (Me – Nb, Zn, Mg) и ANbO_4 (A – Gd, Y) разного состава и технологий получения, а также об электронной структуре и механизмах люминесценции в этих материалах. Полученные результаты вносят весомый вклад в создание физических основ промышленных технологий монокристаллов ниобата лития разного состава. Результаты исследований применяются в лаборатории материалов электронной техники ИХТРЭМС КНЦ РАН для отработки на промышленных установках технологий выращивания оптически высокосвершенных монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$, характеризующихся низким эффектом фоторефракции, с заданной минимальной фотолюминесценцией матрицы кристалла. Метод фотолюминесценции может быть перспективен в качестве аналитического метода для определения наличия неконтролируемых (следовых) количеств люминесцентно-активных примесных центров (Cr, V и др.), неизбежно присутствующих в шихте и в кристаллах ниобата лития, а также для уточнения пороговых концентраций легирующих элементов. Метод может быть перспективен для определения связанного водорода в структуре кристалла LiNbO_3 , что важно при создании протонообменных слоёв в волноводных устройствах на основе ниобата лития.

Кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (2.01 мол. % ZnO , прямое легирование) и $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5.23 мол. % MgO , легирование с использованием твердофазной лигатуры), обладающие низкими эффектом фоторефракции и коэрцитивным полем, имеют наиболее дискретные эмиссионные свойства и наименьшую спонтанную фотолюминесценцию в оптической области, и их можно рекомендовать в качестве среды для создания периодически поляризованных доменных структур субмикронного размера для преобразования частоты лазерного излучения. В лазерной технике результаты работы можно использовать для оценки эмиссионных свойств матрицы кристалла с целью создания твердотельного лазера на редкоземельных элементах (РЗЭ), основанном на трансфере энергии между центрами свечения кристаллической решетки и РЗЭ за счёт спектрального перекрытия спектра поглощения $4f^n-4f^n$ переходов последнего со спектром люминесценции дефектного центра.

Подходы к установлению причинно-следственных связей между центрами свечения и дефектами решетки кристаллов ниобата лития разного состава и технологий получения можно распространить на более сложные ниобийсодержащие соединения, в частности, на керамические твердые растворы ниобатов щелочных и редкоземельных элементов.

Результаты работы используются в Мурманском государственном техническом университете в учебном процессе при чтении курсов лекций «Фундаментальные научные основы технологии монокристаллических и керамических материалов электронной техники» и «Современные методы исследования строения и свойств неорганических веществ».

Основные положения, выносимые на защиту

1. В кристаллах LiNbO_3 фотолюминесценция, возбуждаемая на поверхностных макродефектах, обусловлена электронно-дырочной парой $\text{Nb}_{\text{Nb}}-\text{O}$ в искаженном кислородном октаэдре O_6 . Она наблюдается в области 2.5÷3.0 эВ и слабо зависит от предыстории кристалла. Фотолюминесценция от «объёма» кристалла, отличная от эмиссии, вызываемой поверхностными макродефектами, распределена в оптическом диапазоне длин волн и обусловлена точечными и комплексными дефектами кристаллической решётки ниобата лития. Фотолюминесценция кристаллов соответствует таковой для керамики LiNbO_3 . Кристалл LiNbO_3 _{стех}, относительно кристаллов LiNbO_3 _{конг} и LiNbO_3 _{стех}(6.0 мас. % K_2O), показывает наименьшую излучательную рекомбинацию на дефектных центрах в оптической области. Отожжённая керамика ABO_4 (A – Gd, Y) показывает наилучшие фотолюминесцентные свойства относительно горячепрессованной.

Концентрационное тушение люминесценции в керамике $Gd_{1-x}NbO_4:Eu_x$ наблюдается при $Eu > 0.2$ мол. %.

2. Концентрационное поведение края собственного поглощения и интенсивность фотолюминесценции в кристаллах $LiNbO_3:Zn(0.04 \div 5.19$ мол. % $ZnO)$ носят пороговый (скачкообразный) характер. Кристалл $LiNbO_3:Zn(1.42$ мол. % $ZnO)$ показывает наибольшую оптическую и композиционную неоднородность в ряду исследованных кристаллов $LiNbO_3:Zn$. Смещение края собственного поглощения в сильно легированных кристаллах $LiNbO_3:Zn$ обусловлено эффектом Бурштейна-Мосса и образованием в запрещенной зоне мелких донорных уровней энергии, обусловленных дефектами Zn_{Li} . Интенсивность фотолюминесценции зависит от концентрации легирующего элемента и особенностей ансамбля собственных дефектов кристалла. Первые пороговые значения, при которых меняется система центров свечения в кристаллах $LiNbO_3:Zn$ и $LiNbO_3:Mg$, составляют 2.01 мол. % ZnO и 3.03 мол. % MgO в кристалле.

3. Температурное тушение фотолюминесценции во всех исследованных монокристаллах $LiNbO_3$, номинально чистых и легированных цинком и магнием, имеет моноэкспоненциальную зависимость и описывается в рамках соотношения Мотта. Тушение люминесценции от биполярной пары $Nb_{Li}-Nb_{Nb}$ обусловлено уменьшением перекрытия d-d-орбиталей в исследуемых кристаллах вследствие роста амплитуды тепловых колебаний решетки. При этом кристаллы $LiNbO_{3стех}$ и $LiNbO_{3стех}(6.0$ мас. % $K_2O)$ имеют более «жесткий» и менее искаженный анионный каркас решетки, чем кристаллы $LiNbO_{3конг}$, $LiNbO_3:Zn$ и $LiNbO_3:Mg$.

Методология и методы исследования

Фоторефрактивные и люминесцентные свойства кристалла $LiNbO_3$ определяются дефектами, в том числе, фотоиндуцированными дефектами, которые образуют локализованные уровни энергии в запрещенной зоне кристалла. Релаксация фотовозбуждённых электронов по данным уровням может происходить как безызлучательно, так и излучательно. В последнем случае дефекты должны проявляться в спектрах люминесценции. Исследование методом фотолюминесценции дефектной структуры кристаллов позволяет установить типы дефектов, участвующих в эмиссии излучения в оптической области, и в дальнейшем связать их с фоторефрактивными центрами. Метод фотолюминесценции позволяет поддержать двуцентровую модель фоторефракции, в которой в качестве фоторефрактивных центров выступают биполярные пары, а также исследовать причины деградации фоторефракции с увеличением температуры кристалла.

Экспериментальные и теоретические исследования особенностей электронной зонной структуры монокристаллов и керамик различного состава и генезиса проводились методами оптической абсорбционной спектроскопии в области фундаментального поглощения, статической фотолюминесценции и температурного тушения люминесценции. Регистрация спектров фотолюминесценции осуществлялась с помощью спектрографа SOL SL-100M с ПЗС-детектором FLI ML 1107 BlackIlluminated (Hamamatsu) в видимой и ближней ИК областях спектра при возбуждении непрерывным He-Cd лазером ($\lambda_{возб}=325$ нм, 15 мВт). Регистрация спектров отражения и пропускания осуществлялась спектрофотометром СФ-56 (ООО «ЛОМО-СПЕКТР»). В качестве источников излучения использовалась дейтериевая лампа (для работы в области спектра от 190 до 340 нм) и галогеновая лампа (для работы в области спектра от 340 до 1100 нм). Эксперименты были проведены на базе оборудования КФТТ ФТИ ПетрГУ и ИХТРЭМС КНЦ РАН.

Достоверность полученных результатов

Достоверность результатов работы обеспечена корректностью постановки задач исследований и физического эксперимента, их апробацией на научных конференциях различного уровня, публикацией научных статей в ведущих отечественных и зарубежных научных журналах, часть из которых имеют высокий квартиль. Экспериментальные результаты диссертационной работы получены на аттестованном современном оборудовании: спектрограф SOL SL-100M с ПЗС-детектором FLI ML 1107 BlackIlluminated (Hamamatsu) и спектрофотометр СФ-56 (ООО «ЛОМО-СПЕКТР»). Обработка экспериментальных данных была проведена в надёжных высокоточных программных комплексах (Vomem Grams V. 2.03, LabSpec 5.5, Origin 8.1). Применяемые в диссертации модели дефектной структуры кристалла $LiNbO_3$ корректно описывают результаты

работы. Представленные в работе экспериментальные данные хорошо согласуются с данными других авторов, уже имеющимися в литературе по аналогичным исследованиям.

Апробация работы

Автор принимал участие с устными и стендовыми докладами в следующих конференциях: Научно-техническая конференция молодых ученых, специалистов и студентов ВУЗов «Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий» (г. Апатиты, 2019, 2020, 2021, 2022 гг.); Международная конференция «Фотоника и информационная оптика» (г. Москва, 2020, 2021, 2022 гг.); 71-я и 72-я Всероссийская (с международным участием) научная конференция обучающихся и молодых ученых (г. Петрозаводск, 2019, 2020 гг.); XXII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков (г. Екатеринбург, 2021 г.); Международная научно-практическая конференция «Современные методы исследования и диагностики поверхности» (г. Грозный, 2021 г.); Научно-практическая конференция «Редкие металлы и материалы на их основе: технологии, свойства и применение» (г. Москва, 2021, 2022 гг.).

Связь работы с государственными программами и НИР

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (тема № 0226-2018-0004, регистрационный номер АААА-А18-118022190125-2) и при финансовой поддержке РФФИ (грант «Аспиранты» № 20-33-90078, 2020-2022 гг.).

Личный вклад автора

Автором полностью самостоятельно осуществлена постановка физического эксперимента, получены все экспериментальные результаты, выполнена их теоретическая обработка, обобщение и интерпретация. Полностью самостоятельно и во многих случаях впервые автором выполнен подробный анализ особенностей дефектной структуры монокристаллов и керамик $\text{LiNbO}_3:\text{Me}$ (Me – Nb, Zn, Mg) и ANbO_4 (A – Gd, Y), полученных по разным технологиям, и исследованы рекомбинационные процессы в них методом фотolumинесценции. Установка для исследований температурного тушения люминесценции создана совместно с к.ф.-м.н. В.Б. Пикулевым. Монокристаллические и керамические образцы для исследований получены в лаборатории материалов электронной техники ИХТРЭМС КНЦ РАН. Горячепрессованные образцы керамики ANbO_4 (A – Gd, Y) получены в НИИ физики Южного федерального университета. Опубликованные научные статьи по теме диссертации написаны в соавторстве с д.т.н. М.Н. Палатниковым, к.ф.-м.н. Н.А. Тепляковой, к.т.н. О.Б. Щербиной, к.т.н. В.В. Ефремовым, к.т.н. С.М. Маслбоевой, Д.В. Мануковской (ИХТРЭМС КНЦ РАН, г. Апатиты), д.ф.-м.н. Л.А. Резниченко, к.ф.-м.н. К.П. Андриюшиным, Л.А. Шилкиной, (НИИ физики Южного федерального университета, г. Ростов на Дону), к.ф.-м.н. В.Б. Пикулевым (ПетрГУ, г. Петрозаводск), д.ф.-м.н. А.В. Сюй (МФТИ, г. Москва). Все результаты исследований регулярно и подробно обсуждались и корректировались совместно с научным руководителем.

Публикации

По материалам диссертационной работы опубликовано 16 научных работ [A1-A16]. Из них 11 статей опубликованы в рецензируемых журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus [A1-A11], 5 статей – в сборниках трудов [A12-A16].

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, 4-х глав, заключения, списка сокращений и обозначений, публикаций по теме диссертации, благодарности, списка цитируемой литературы. Общий объем диссертационной работы составляет 168 страниц, включая 40 рисунков, 16 таблиц, 8 формул. Список литературы содержит 235 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении представлена основная характеристика работы: актуальность, цель и задачи, научная новизна и практическая значимость работы, основные положения, выносимые на защиту, объекты и методы исследования, апробация результатов работы.

В первой главе выполнен литературный обзор работ, посвящённых анализу фазовых диаграмм двойных и тройных систем $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Li}_2\text{O}$ и $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Li}_2\text{O-MeO}$ ($\text{MeO} - \text{K}_2\text{O}, \text{ZnO}, \text{MgO}$), а также анализу особенностей дефектной структуры монокристаллов LiNbO_3 , номинально чистых и легированных цинком и магнием в широком диапазоне концентраций, включающем концентрационные пороги, при которых скачком меняется механизм вхождения легирующей добавки в структуру кристалла, скачком происходит изменение состояния дефектной структуры и физических характеристик кристалла. Проанализированы существующие вакансионные сплит-модели описания дефектной структуры кристаллов LiNbO_3 разного состава, а также влияние точечных и комплексных дефектов различного типа на рекомбинационные процессы и эффект фоторефракции. Показано, что в излучательных рекомбинационных процессах, в основном, участвуют электронно-дырочные пары $\text{Nb}_{\text{Nb}}\text{-O}$, $\text{Nb}_{\text{Li}}\text{-O}$ и биполяроны $\text{Nb}_{\text{Li}}\text{-Nb}_{\text{Nb}}$. При этом люминесцентные свойства кристалла LiNbO_3 зависят от многих факторов (состояния подрешетки точечных и комплексных дефектов, стехиометрии, типа и концентрации легирующей примеси, вида возбуждения люминесценции, внешнего воздействия и др.). Показано, что в литературе отсутствуют систематические исследования и описание люминесценции в ближней ИК области легированных цинком и магнием кристаллов LiNbO_3 . Рассмотрены основные механизмы и модели возникновения эффекта фоторефракции в кристаллах LiNbO_3 разного состава, а также влияние собственных и примесных дефектов на фоторефракцию. При этом особое внимание уделено роли дефектов в виде мелких и глубоких ловушек акцепторного типа на величину эффекта фоторефракции, а также связи фоторефрактивных и люминесцентных дефектных центров в виде поляронов малого радиуса. Рассмотрены возможные фоторефрактивные центры в стехиометрическом кристалле LiNbO_3 , отличающегося низким коэрцитивным полем, перспективного в качестве материала для преобразования лазерного излучения на периодически поляризованных доменных структурах субмикронных размеров.

Во второй главе кратко описаны особенности технологий получения шихты, монокристаллов и керамик $\text{LiNbO}_3\text{:Me}$ ($\text{Me} - \text{Nb}, \text{Zn}, \text{Mg}$) и ANbO_4 ($\text{A} - \text{Gd}, \text{Y}$), исследованных в работе, а также методы исследования образцов в области собственного поглощения и их люминесцентных свойств. В *разделе 2.1* описано получение монофазной (номинально чистой и легированной) гранулированной шихты ниобата лития методом высокотемпературного синтез-гранулирования, а так же впервые разработанным в ИХТРЭМС КНЦ РАН методом гомогенного легирования с использованием прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Me}$ ($\text{Me} - \text{Zn}, \text{Mg}$). Представлены основные преимущества данного метода относительно традиционного твердофазного синтеза. В *разделе 2.2* представлены особенности технологий выращивания методом Чохральского в воздушной атмосфере исследованных в работе номинально чистых кристаллов: $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ и $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}(6.0 \text{ мас. \% K}_2\text{O})$, $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$, а также серий легированных кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}(0.04\div 5.19 \text{ мол. \% ZnO})$ и $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}(0.19\div 5.29 \text{ мол. \% MgO})$. Описаны основные особенности методов легирования монокристаллов: прямое легирование расплава, легирование с использованием твердофазной лигатуры, гомогенное легирование. Кристаллы $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ и $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ были выращены из расплава с 48.6 и 58.6 мол. % Li_2O . Кристалл $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}(6.0 \text{ мас. \% K}_2\text{O})$ выращен методом НТТSSG из конгруэнтного расплава с использованием щелочного флюса K_2O ($\approx 6.0 \text{ мас. \%}$). Большинство легированных кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ и $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ получены методом прямого легирования расплава. Кристаллы $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}(4.74 \text{ мол. \% ZnO})$ и $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}(5.29 \text{ мол. \% MgO})$ получены по технологии гомогенного легирования. Кристалл $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}(5.23 \text{ мол. \% MgO})$ получен по технологии легирования с использованием твердофазной лигатуры. Описаны особенности процесса монодоменизации исследованных кристаллов, а также методы контроля их композиционной однородности и оптического качества. В *разделе 2.3* описаны технологические особенности получения порошков GdNbO_3 , $\text{Gd}_{1-x}\text{NbO}_3\text{:Eu}_x$ ($x=0.01, 0.2, 0.4 \text{ мол. \% Eu}_2\text{O}_3$), YNbO_4 и LiNbO_3 золь-гель методом. Получение керамик из данных порошков производилось высокотемпературным отжигом при 1473-1773 К в течение 3-5 часов (традиционная керамическая технология). Керамики GdNbO_3 и YNbO_4 получали отжигом в течение 1-2 часов при $T=1433\div 1453 \text{ К}$ при постоянном давлении 220÷400 кг/см² (метод горячего прессования). Часть керамик подвергалась вакуумному отжигу. В *разделе 2.4* описано приготовление монокристаллических и керамических образцов для

исследований. Монокристаллические образцы были в виде параллелепипедов размерами $4 \cdot 5 \cdot 6$ мм³ с отполированными гранями. Ребра сонаправлены с кристаллографическими осями (X, Y, Z). Керамические образцы были в виде таблеток диаметром 10 мм и толщиной 2-3 мм. В *разделе 2.5* описаны аппаратура и особенности регистрация спектров отражения и пропускания исследуемых образцов, а также расчёта на их основе коэффициента поглощения. Для описания зонных характеристик исследуемых кристаллов LiNbO_3 по спектрам поглощения находили ширину запрещенной зоны, энергию Урбаха, величину R для определения композиционной и оптической однородности исследуемых кристаллов. Оценка электрон-фононного взаимодействия проводилась на основе модели прямых и не прямых переходов в исследуемых кристаллах ниобата лития. В *разделе 2.6* описана аппаратура для регистрации спектров фотolumинесценции и спектрально-температурной люминесценции монокристаллических и керамических образцов. Для исследований температурного тушения фотolumинесценции в образцах в диапазоне температур 293-363 К была создана оригинальная установка. В *разделе 2.7* представлен анализ экспериментальных данных по фотolumинесценции исследуемых образцов путём разделения контура спектра на сумму независимых спектральных линий гауссовой формы для определения влияния каждого отдельного центра свечения на общий люминесцентный сигнал. Энергия активации тушения фотolumинесценции исследуемых образцов рассчитывалась согласно теории Мотта [11].

Третья глава посвящена исследованию влияния структурных дефектов на край собственного поглощения и характеристики запрещенной зоны номинально чистых монокристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$, $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}(6.0 \text{ мас. \% K}_2\text{O})$ и $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$. В ней подробно рассмотрено также влияние дефектов на излучательные релаксационные процессы, происходящие на поверхности и в «объеме» номинально чистых кристаллов, и температурное тушение фотolumинесценции. Выявлены и интерпретированы особенности рекомбинационных процессов в керамиках LiNbO_3 и ANbO_4 (A – Gd, Y), полученных по разным технологиям. Проведено сравнение результатов, полученных для керамик, с результатами для номинально чистых монокристаллов.

В *разделе 3.1* приведены результаты исследований края фундаментального поглощения кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$, $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}(6.0 \text{ мас. \% K}_2\text{O})$ и $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$. На рисунке 1а представлены спектры поглощения номинально чистых кристаллов ниобата лития. Наибольшее смещение края собственного поглощения кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}(6.0 \text{ мас. \% K}_2\text{O})$ ($\lambda_{\text{погл}}=326.0$ нм) в коротковолновую область говорит о том, что данный кристалл обладает большей однородностью показателя преломления вдоль оси роста, более совершенен и характеризуется меньшим количеством точечных дефектов Nb_{Li} , чем стехиометрический кристалл $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ ($\lambda_{\text{погл}}=326.9$ нм). Наличие значительного дополнительного поглощения в диапазоне 330-380 нм в спектре кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ (рисунок 1а, черный пунктир) обусловлено также и существенно более высокой концентрацией в кристалле $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ (по сравнению с кристаллами $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ и $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}(6.0 \text{ мас. \% K}_2\text{O})$) структурных дефектов, которые создают мелкие локализованные уровни энергии на границах запрещенной зоны. Этот факт убедительно объясняет более высокий эффект фоторефракции в кристалле $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ по сравнению с кристаллами $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ и $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}(6.0 \text{ мас. \% K}_2\text{O})$. Оценить оптическое качество кристаллов удалось также на основании расчёта энергии Урбаха (E_U), значение которой составляет 50.7 мэВ для $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}(6.0 \text{ мас. \% K}_2\text{O})$, 93.2 мэВ для $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$, 94.4 мэВ для $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$. Наименьшее значение E_U кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}(6.0 \text{ мас. \% K}_2\text{O})$ относительно других кристаллов указывает на наибольшую композиционную однородность и наименьшую дефектность, которые создают мелкие уровни энергии на границах запрещенной зоны.

Анализ процесса поглощения с участием фононов решетки для номинально чистых кристаллов показал, что ширины запрещенной зоны прямого и непрямого переходов соответствуют 3.8134 и 3.6438 эВ для $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$, 3.8462 и 3.5403 эВ для $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$, 3.8261 и 3.6899 эВ для $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}(6.0 \text{ мас. \% K}_2\text{O})$. Для кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}(6.0 \text{ мас. \% K}_2\text{O})$ энергия фонона, участвующего в процессе непрямозонного перехода, соответствует 328 см^{-1} и, вероятно, соотносится с дважды вырожденными фононами $E(\text{TO})$ с частотами $317\text{-}325 \text{ см}^{-1}$, либо с полносимметричными фононами $A_1(\text{TO})$ с частотами $332\text{-}334 \text{ см}^{-1}$. При этом электрон-фононное взаимодействие в кристалле $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ сопровождается появлением бифонона

$A_1(TO)$ типа симметрии с частотой 120 см^{-1} , отсутствующего в спектре комбинационного рассеяния света кристалла LiNbO_3 стех.

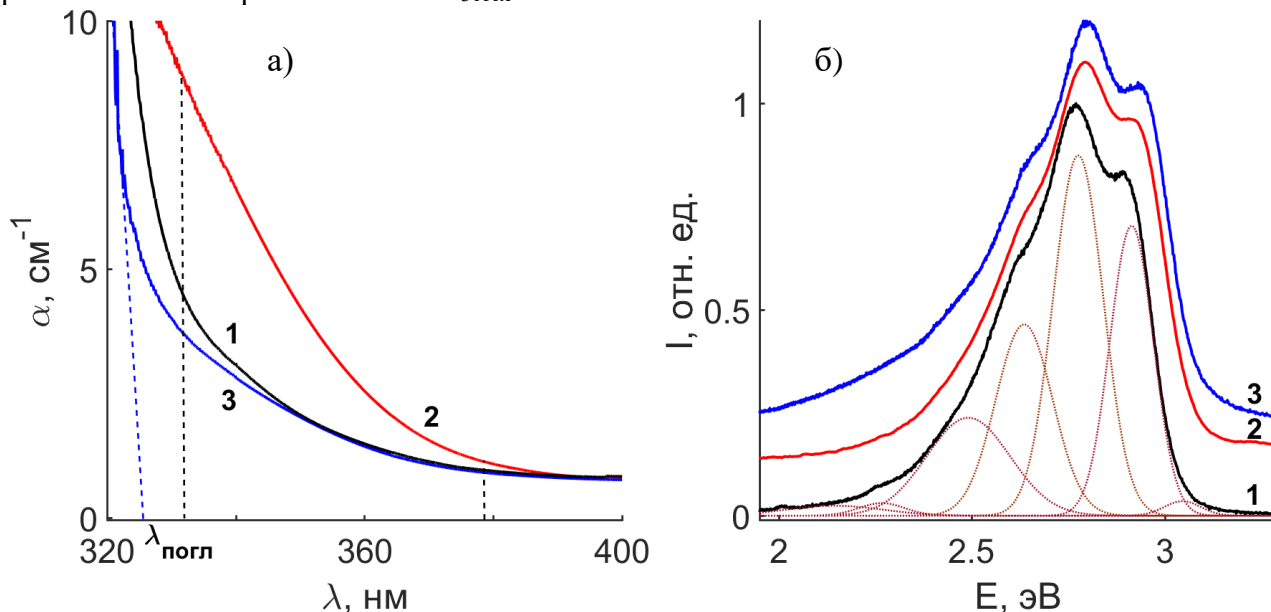


Рисунок 1. Спектры оптического поглощения (а) и нормированные спектры поверхностной фотолюминесценции (б) кристаллов: 1 – LiNbO_3 конг, 2 – LiNbO_3 стех, 3 – LiNbO_3 стех(6.0 мас. % K_2O)

В разделе 3.2 описаны два типа фотолюминесценции в кристаллах LiNbO_3 конг, LiNbO_3 стех, LiNbO_3 стех(6.0 мас. % K_2O). Первый тип возбуждается вблизи поверхностных макродефектов (поверхностная фотолюминесценция), второй - на атомно-гладкой поверхности кристалла («объёмная» фотолюминесценция). При этом поверхностная фотолюминесценция в исследованных кристаллах на два порядка интенсивнее, чем «объёмная».

В разделе 3.2.1 представлен анализ особенностей поверхностной фотолюминесценции номинально чистых кристаллов ниобата лития. На рисунке 1б представлены спектры поверхностной фотолюминесценции номинально чистых кристаллов LiNbO_3 и их разложение на составляющие. Люминесценция проявляется в диапазоне от 2.0 до 3.1 эВ в виде сложного гало с главным максимумом при 2.78 эВ и с промежуточными максимумами при 2.6 и 2.9 эВ для всех исследованных кристаллов. Разложение гало на составляющие дает 7 индивидуальных полос люминесценции разной интенсивности и ширины, рисунок 1б. Максимумы при 2.64, 2.78 и 2.91 эВ обусловлены электронно-дырочной рекомбинацией между Nb и O в ниобиевом октаэдре структуры ниобата лития. В спектрах фотолюминесценции номинально чистых кристаллов LiNbO_3 с разной величиной R относительная интенсивность максимумов при 2.64 и 2.91 эВ (и их ширины) увеличивается при отклонении состава в сторону от конгруэнтного к стехиометрическому соотношению. При этом ширина центрального максимума при 2.78 эВ не меняется, а интенсивность его уменьшается на $\Delta I=0.010$. Изменение данных параметров свидетельствует об изменении вероятности излучательной рекомбинации пар $\text{Nb}_{\text{Nb}}\text{-O}$ на границе раздела двух фаз вследствие взаимодействия данных центров с избыточными атомами ниобия, локализованными в литиевых октаэдрах (дефект Nb_{Li}). Уменьшение количества дефектов Nb_{Li} с ростом величины R приводит, по-видимому, к изменению каналов излучательной релаксации по уровням в NbO_6 . По этой причине в кристаллах LiNbO_3 стех и LiNbO_3 стех(6.0 мас. % K_2O) интенсивность люминесценции при 2.64 и 2.91 эВ выше таковой для кристалла LiNbO_3 конг, а уширение данных линий можно объяснить с точки зрения большей податливости кислородно-октаэдрического кластера NbO_6 к локальным механическим напряжениям на поверхностных макродефектах (сколы, трещины, шероховатости и т.д.).

В области $E < 2.5$ эВ наблюдается в среднем рост интенсивности свечения в ряду кристаллов LiNbO_3 конг, LiNbO_3 стех и LiNbO_3 стех(6.0 мас. % K_2O), рисунок 1б. Это может быть связано с тем,

что повышение стехиометрии приводит к уменьшению концентрации дефектов Nb_{Li} . Но при этом часть компенсационных дефектов V_{Li} , V_{Nb} и др. остаётся в структуре благодаря наличию следовых количеств многочисленных примесей металлов и особенностям кислородно-октаэдрической структуры кристалла (как фазы переменного состава) в приповерхностном слое. При этом кристалл $LiNbO_3_{стех}(6.0 \text{ мас. \% } K_2O)$ показывает максимальный рост интенсивности свечения в данной области, что также указывает на более высокую величину R данного кристалла по сравнению с кристаллом $LiNbO_3_{стех}$. Необходимо отметить, что выращивание кристалла $LiNbO_3_{стех}$ из шихты стехиометрического состава технологически сложно вследствие смещения состава расплава от дистектической точки к границе области гомогенности. Это обуславливает отклонение в меньшую сторону состава от $R=1$ и меньший вклад в интенсивность фотолюминесценции в области $E < 2.5$ эВ относительно кристалла $LiNbO_3_{стех}(6.0 \text{ мас. \% } K_2O)$.

В разделе 3.2.2. представлен анализ особенностей объёмной фотолюминесценции номинально чистых кристаллов ниобата лития. Из рисунка 2а видно, что объёмная фотолюминесценция в видимой области максимальна в кристалле $LiNbO_3_{конг}$, минимальна в $LiNbO_3_{стех}$ и имеет промежуточное значение в $LiNbO_3_{стех}(6.0 \text{ мас. \% } K_2O)$. Разделение спектра на составляющие указывает на наличие двух главных полос люминесценции при 2.04 и 2.85 эВ. Последний максимум обусловлен излучательной рекомбинацией между поляронами Nb_{Nb}^{4+} и O^- , которая доминирует в спектре поверхностной фотолюминесценции исследуемых кристаллов. Низкоэнергетическая полоса связана с релаксацией носителя заряда из зоны проводимости с образованием биполяронной пары $Nb_{Li}^{4+}-Nb_{Nb}^{4+}$ сопровождаемой эмиссией при 2.04 эВ. При этом слабая интенсивность люминесценции данной пары может быть связана с малой вероятностью эмиссии и конкурирующим процессом: излучательной рекомбинацией Nb_{Li}^{4+} с координационным кислородом, люминесценция которой наблюдается в ближней ИК области.

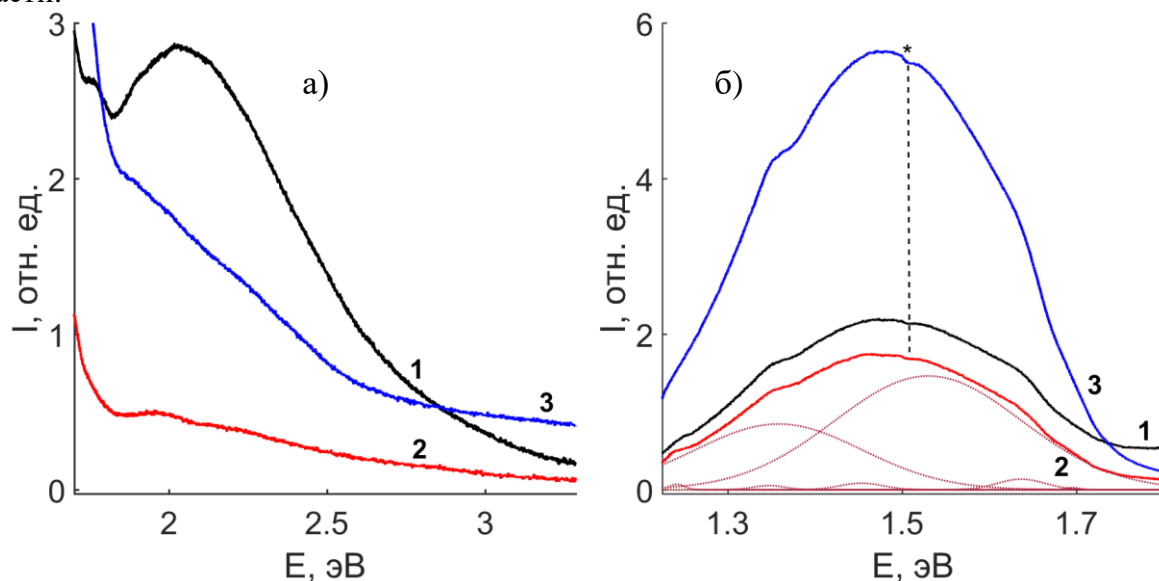


Рисунок 2. Спектры фотолюминесценции в видимой (а) и ближней ИК области (б) с «объёма» кристаллов: 1 – $LiNbO_3_{конг}$, 2 – $LiNbO_3_{стех}$, 3 – $LiNbO_3_{стех}(6.0 \text{ мас. \% } K_2O)$.

* – провал, связанный с процессом перепоглощения

Из рисунка 2а видно, что концентрация центров свечения комплексного дефекта $Nb_{Li}-Nb_{Nb}$ увеличивается по мере уменьшения стехиометрии кристалла $LiNbO_3$: она максимальна для кристалла $LiNbO_3_{конг}$ и минимальна для $LiNbO_3_{стех}$. В кристалле $LiNbO_3_{стех}(6.0 \text{ мас. \% } K_2O)$ присутствуют центры свечения $Nb_{Li}-Nb_{Nb}$, несмотря на приближение его состава к составу идеального стехиометрического кристалла ($R=1$). По-видимому, происходит не полное вытеснение Nb из базовых позиций лития. Такой вариант возможен если происходит образование вакансий по ниобию при наличии иона Nb в литиевой позиции. Можно предположить, что вероятность излучательной рекомбинации в кристалле $LiNbO_3$ будет

зависеть от расстояния между соседними атомами Nb_{Nb} и Nb_{Li} . Чем больше длина связи между ними, тем меньше перекрытие их d-d орбиталей, и, как следствие, уменьшается вероятность излучения в данной спектральной области. Кроме того, наличие высокой плотности мелких уровней на границах запрещенной зоны кристалла $LiNbO_{3стех}$ приводит к высокой доле рассеивания поглощённой энергии на фонах решётки. Смещение положения полос при 2.04 и 2.85 эВ на 0.02 и 0.05 эВ в спектре кристалла $LiNbO_{3стех}$ в высокоэнергетическую область относительно таковых в спектре кристалла $LiNbO_{3конг}$ коррелирует с уменьшением края собственного поглощения с увеличением стехиометрии. Для кристаллов $LiNbO_{3стех}$ и $LiNbO_{3конг}$ $R=0.952$ и 0.948 , соответственно.

Из рисунка 2б видно, что спектральное распределение фотолюминесценции в ближней ИК области наблюдается в диапазоне $E=1.2-1.8$ эВ с максимумом при ~ 1.48 эВ. При этом интегральная интенсивность спектра кристалла $LiNbO_{3стех}$ уменьшается на 24% относительно интенсивности спектра кристалла $LiNbO_{3конг}$, но в спектре кристалла $LiNbO_{3стех}(6.0 \text{ мас. \% } K_2O)$ она увеличивается в 2.5 раза. Этот факт указывает на заметную зависимость фотолюминесценции в данной области от технологии получения и состава кристалла. Из рисунка 2б видно также, что люминесцентное гало раскладывается на два главных максимума при 1.35 и 1.53 эВ и ряд малоинтенсивных побочных максимумов при 1.24, 1.346, 1.45, 1.64 и 1.70 эВ. Последние обусловлены наличием люминесцентно-активных примесей (Cr, V и др.), концентрация которых находится на уровне следовых количеств ($\sim 10^{-4}-10^{-3}$ мас. %) в исследуемых кристаллах. Природа главных полос при 1.53 и 1.35 эВ связана с излучательной рекомбинацией $Nb_{Li}-O$ пар и переносом заряда между поляронами с узла Nb_{Nb} ($4d^1$) на Nb_{Li} ($4d^0$). В спектре кристалла $LiNbO_{3стех}$ интенсивности обеих полос излучения меньше на 22 и 11 % для 1.53 и 1.35 эВ относительно спектра кристалла $LiNbO_{3конг}$, что можно объяснить меньшей концентрацией структурных дефектов Nb_{Li} , V_{Li} , V_{Nb} и др. в кристалле $LiNbO_{3стех}$. В тоже время, в кристалле $LiNbO_{3стех}(6.0 \text{ мас. \% } K_2O)$ наблюдается интенсивная фотолюминесценция от двух данных полос несмотря на то, что его состав наиболее близок к идеальному стехиометрическому составу ($R=1$). Это может говорить об аддитивном вкладе центров свечения несвязанных непосредственно с уровнями Nb_{Li} в запрещенной зоне кристалла.

В разделе 3.3 проведён анализ температурного тушения фотолюминесценции номинально чистых кристаллов ниобата лития. «Объёмная» фотолюминесценция в оптической области кристаллов $LiNbO_{3стех}$, $LiNbO_{3стех}(6.0 \text{ мас. \% } K_2O)$ и $LiNbO_{3конг}$ подвержена температурному тушению в диапазоне от 293-363 К. При этом энергия активации тушения биполярной люминесценции в $LiNbO_{3конг}$ ($E_a=0.143$ эВ) меньше на 17 мэВ относительно соответствующего значения для кристалла $LiNbO_{3стех}(6.0 \text{ мас. \% } K_2O)$ ($E_a=0.160$ эВ). По мере увеличения температуры происходит смещение полосы излучения при 2.04 эВ в сторону высоких энергий за счёт увеличения среднего расстояния между атомами Nb в базовой и литиевой позициях и, как следствие, доминирует безызлучательный процесс. Полосы люминесценции при 1.35 и 1.53 эВ имеют более высокую стойкость к температурному тушению относительно биполярной люминесценции. Значения E_a в кристалле $LiNbO_{3конг}$ меньше на 58 и 131 мэВ для полосы при 1.35 эВ и на 34 и 36 мэВ для полосы при 1.53 эВ относительно кристаллов $LiNbO_{3стех}$ и $LiNbO_{3стех}(6.0 \text{ мас. \% } K_2O)$, что может быть обусловлено более «жесткой» и более совершенной структурой кислородно-октаэдрических кластеров MeO_6 ($Me - Li, Nb, \square$) последних. Тушение полос люминесценции описываются моноэкспоненциальной зависимостью.

В разделе 3.4 представлен анализ фотолюминесценции керамик $LiNbO_3$ и $ANbO_4$ ($A - Gd, Y$), а также $Gd_{1-x}NbO_4:Eu_x$ ($x=0.01, 0.2$ и 0.4 мол. % Eu_2O_3), полученных по разным технологиям. Из рисунков 3а-в видно, что керамики $ANbO_4$ ($A - Gd, Y$) показывают интенсивную фотолюминесценцию в видимой области с центральным максимумом при ~ 2.6 эВ/460 нм, обусловленную собственным свечением кислородно-тетраэдрических кластеров NbO_4 . Малоинтенсивные максимумы показывают неконтролируемое количество различных РЗЭ. Из рисунков 3а-в также видно, что фотолюминесценция кластера NbO_4 зависит от

технологии синтеза керамик ANbO_4 ($A - \text{Gd}, \text{Y}$): в горячепрессованной керамике вклад в уширение фотолюминесценции увеличивается относительно вклада в отожжённой керамике вследствие увеличения числа дефектов (дислокаций и точечных дефектов) на границах зёрен. При этом вакуумный отжиг приводит к образованию центров тушения в виде V_{O} и F-центров собственной люминесценции NbO_4 -кластеров в керамике GdNbO_4 . При этом для отожжённой и горячепрессованной керамики GdNbO_4 уменьшение интенсивности фотолюминесценции составляет ~ 74 и ~ 95 %, рисунки 3а-б.

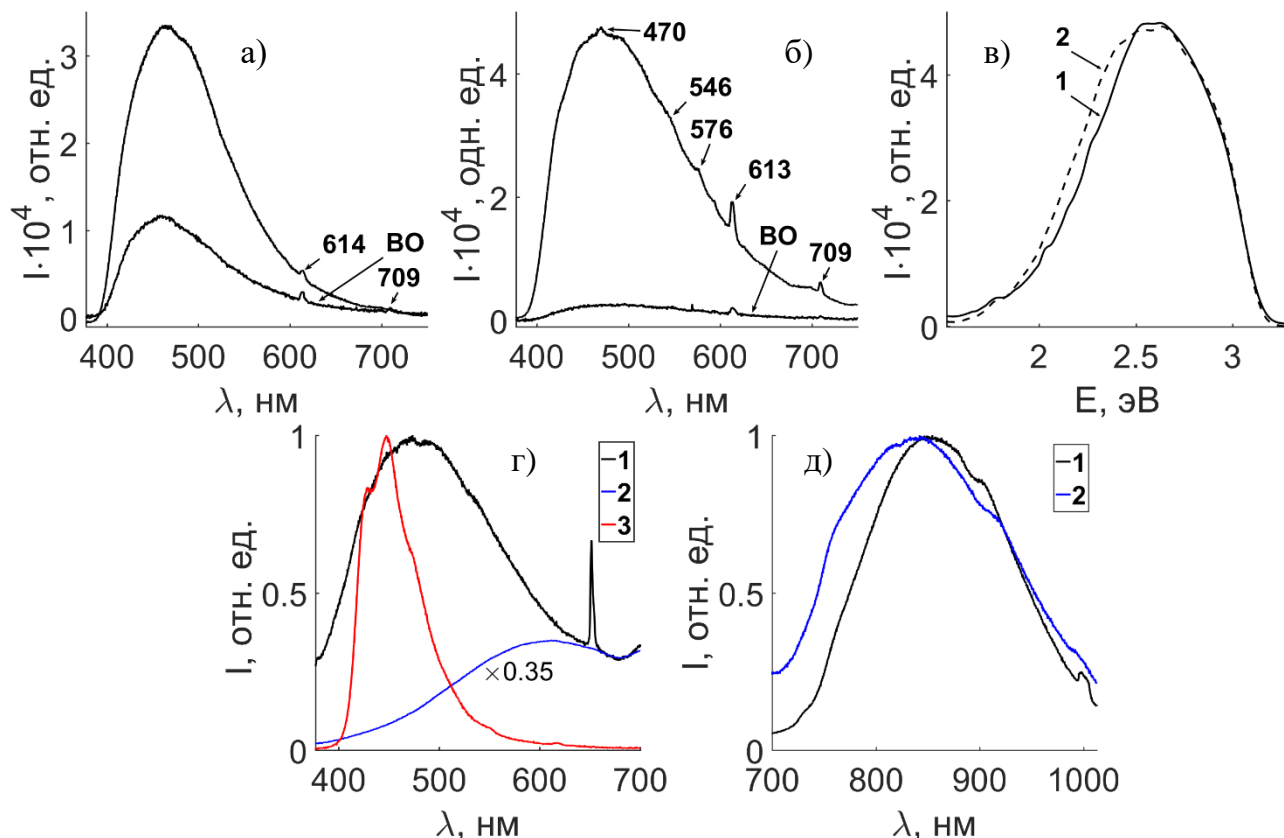


Рисунок 3. Спектры фотолюминесценции отожжённой (а) и горячепрессованной (б) керамик GdNbO_4 до и после вакуумного отжига; спектры (в) отожжённой (1) и горячепрессованной (2) керамик YNbO_4 . Нормированные спектры фотолюминесценции в видимой (г) и ближней ИК области (д) керамики LiNbO_3 (1) в сравнении со спектрами «объёмной» (2) и поверхностной (3) фотолюминесценции монокристалла $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$

Как видно из рисунков 3г-д в конгруэнтной керамике LiNbO_3 , как и в монокристалле $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$, наблюдается фотолюминесценция в видимой и ближней ИК области спектра. В видимой области вклад в общий люминесцентный сигнал керамики является аддитивным. Спектр фотолюминесценции в ближней ИК области керамики подобен спектрам кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$, $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ (6.0 мас. % K_2O) и $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$. Следовательно, природа центров люминесценции в данной спектральной области для керамических и монокристаллических образцов связана, прежде всего, с центрами свечения с участием дефектов Nb_{Li} .

В разделе 3.4 также показано, что керамики $\text{Gd}_{1-x}\text{NbO}_4:\text{Eu}_x$ ($x=0.01, 0.2$ и 0.4 мол. % Eu_2O_3) показывают узкополосную фотолюминесценцию с максимумом в области ~ 614 нм, обусловленную внутриконтинуальными переходами иона Eu^{3+} . При возбуждении фотолюминесценции в ближней УФ области ($\lambda_{\text{возб}}=325$ нм) ионы Gd^{3+} не участвуют в процессе энергопереноса между центрами NbO_4 и ионами Eu^{3+} , так как энергии возбуждающего излучения $E_{\text{возб}} \approx 3.8$ эВ недостаточно, чтобы перевести ион Gd^{3+} в первое возбуждённое состояние в керамиках $\text{Gd}_{1-x}\text{NbO}_4:\text{Eu}_x$. Поэтому в процессах энергообмена участвуют только центры NbO_4 -групп и ионы Eu^{3+} . При этом излучательная рекомбинация электронно-дырочной пары $\text{Nb}^{4+}-\text{O}^-$ в кислородно-тетраэдрическом кластере NbO_4 не проявляется. Центры

свечения NbO_4 выступают в роли сенсibilизатора, и энергия возбуждения, поглощённая матрицей керамики GdNbO_4 , передаётся ионам Eu^{3+} с последующей эмиссией на $4f^n-4f^n$ переходах в видимой области спектра. Концентрационное тушение люминесценции происходит при $\text{Eu} > 0.2$ мол. %.

В четвёртой главе представлен анализ структурных дефектов в серии кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(0.04\div 5.19$ мол. % ZnO) и $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(0.19\div 5.29$ мол. % MgO) и исследовано их влияние на особенности края собственного поглощения, зонных характеристик, фотолюминесценции и температурное тушение люминесценции в оптической области спектра.

В разделе 4.1 проведено исследование края собственного поглощения и проанализированы зонные характеристики кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(1.42\div 5.19$ мол. % ZnO). Изменение спектра поглощения и края фундаментального поглощения кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ в зависимости от концентрации легирующей примеси носит пороговый характер. Так, при концентрации $\text{ZnO} > 1.42$ мол. % спектры поглощения кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ скачком смещаются в сторону коротких длин волн, рисунок 4а. При этом значения края фундаментального поглощения составляют, соответственно, 334.3, 317.8, 318.1, 319.8 и 319.7 нм для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(1.42, 4.50, 4.54, 4.59$ и 5.19 мол. % ZnO), полученных методом прямого легирования расплава, и 326.9 нм для кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(4.74$ мол. % ZnO), полученного методом гомогенного легирования. Смещение края фундаментального поглощения объяснено с точки зрения заполнения состояний вблизи дна зоны проводимости электронами донора согласно принципу Паули по аналогии с сильно легированными полупроводниками с n-типом проводимости (эффект Бурштейна-Мосса). При этом в качестве донорной примеси выступают атомы цинка.

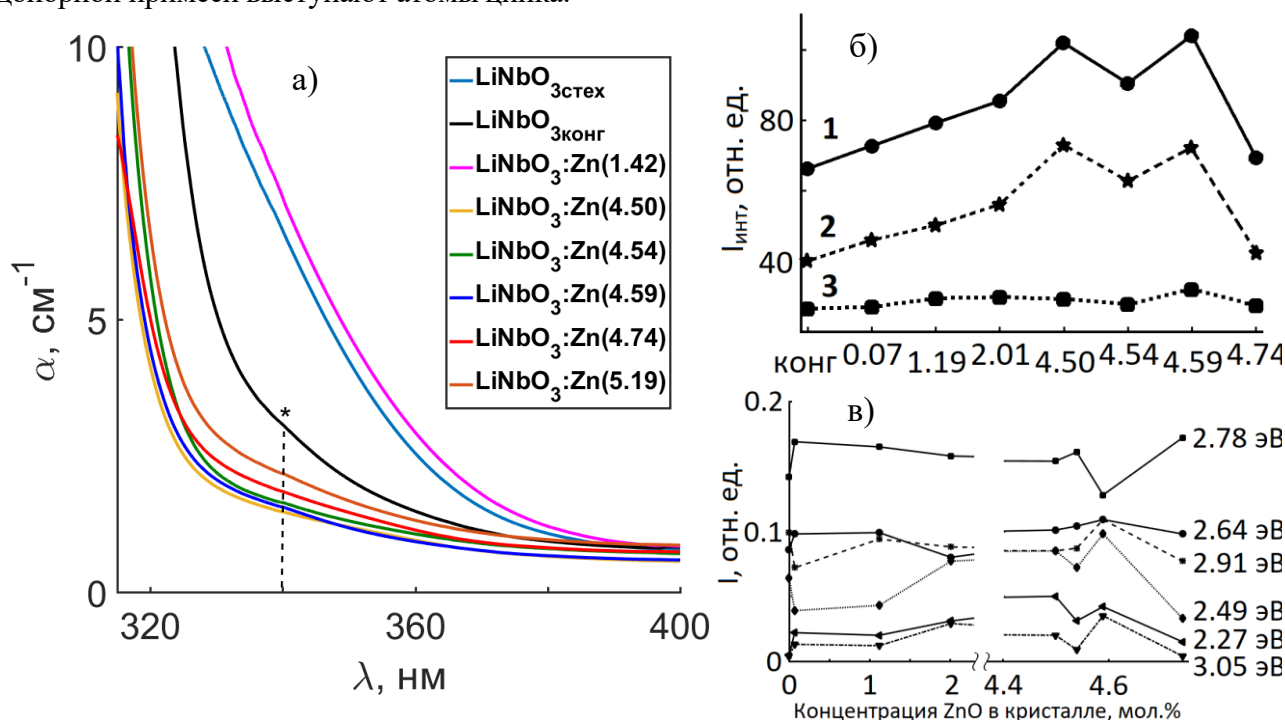


Рисунок 4. (а) – Спектры оптического поглощения кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(1.42\div 5.19$ мол. % ZnO) и кристаллов LiNbO_3 стех и LiNbO_3 конг. (б) – Зависимости интегральной интенсивности (кривая 1) в спектре поверхностной фотолюминесценции кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ от концентрации цинка. Кривая 2 характеризует изменение $I_{\text{инт}}$ слева, а кривая 3 – справа от главного максимума. (в) – Распределение интенсивности индивидуальных полос фотолюминесценции в зависимости от концентрации цинка в кристалле ниобата лития

Из рисунка 4а видно, что спектр поглощения кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(1.42$ мол. % ZnO) подобен спектру кристалла LiNbO_3 стех. При этом кристалл $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(1.42$ мол. % ZnO) характеризуется низким значением величины $R=0.952$, ширина запрещенной зоны прямого перехода составляет 3.7573 эВ, а энергия Урбаха ($E_U=176$ мэВ) в 2 раза превышает таковую для кристалла LiNbO_3 конг.

Всё это указывает на более высокую оптическую и композиционную неоднородность кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(1.42 \text{ мол. \% ZnO})$ по сравнению с кристаллом $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ и сильно легированными кристаллами $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(4.50\div 5.19 \text{ мол. \% ZnO})$. В сильно легированных кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(4.54 \text{ и } 5.19 \text{ мол. \% ZnO})$ величина R составляет 0.959 и 0.967, ширина запрещенной зоны – 3.9196 и 3.9111 эВ и $E_g=38.3$ и 64.2 мэВ, соответственно.

В разделе 4.2 представлено исследование фотолюминесценции в оптической области кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(0.04\div 5.19 \text{ мол. \% ZnO})$. Спектры поверхностной фотолюминесценции серии кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(0.07, 1.19, 2.01, 4.50, 4.54, 4.59 \text{ и } 4.74 \text{ мол. \% ZnO})$ состоят из люминесцентного гало с максимумом при 2.75 эВ и аналогичны спектрам поверхностной люминесценции номинально чистых кристаллов. Наибольшие различия в интегральной интенсивности наблюдаются в низкоэнергетической области от главного максимума, рисунок 4б, что свидетельствует об увеличении интенсивности люминесценции от центров свечения, обусловленных цинком. Электронно-дырочная рекомбинация $\text{Nb}_{\text{Nb}}\text{-O}$ пар при 2.64, 2.78 и 2.91 эВ является доминирующей в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, рисунок 4в. В области $E < 2.5$ эВ зависимость вклада интенсивности полос люминесценции, обусловленных точечными дефектами Nb_{Li} и V_{Li} , от концентрации цинка в общий сигнал носит сложный нелинейный характер.

Из рисунка 5 видно, что фотолюминесценция от «объёма» кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(0.04\div 5.19 \text{ мол. \% ZnO})$ носит пороговый характер. При концентрациях $\text{ZnO} \leq 2.01 \text{ мол. \%}$ наблюдается монотонное уменьшение интенсивности люминесценции в видимой области. В частности, происходит монотонное уменьшение эмиссии биполярона $\text{Nb}_{\text{Li}}\text{-Nb}_{\text{Nb}}$ по мере увеличения концентрации цинка в кристалле, что объясняется уменьшением дефектов Nb_{Li} за счёт локализации в литиевых позициях атомов Zn. При концентрации $\text{ZnO} \geq 4.46 \text{ мол. \%}$ спектр фотолюминесценции смещается в сторону высоких энергий ($\Delta E = 0.44$ эВ) относительно кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$, что говорит об изменении энергетической системы уровней энергии в запрещённой зоне сильно легированных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(4.46\div 5.19 \text{ мол. \% ZnO})$, рисунок 5б. Последнее указывает на образование нового канала излучательной рекомбинации при 2.45 эВ. Природу данного максимума можно связать с излучательной рекомбинацией дефекта в виде электронно-дырочной пары $\text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}\text{-O}$, в координационном окружении которого присутствуют дефекты Zn_{Li} . При этом эмиссия, связанная с биполяроном $\text{Nb}_{\text{Li}}\text{-Nb}_{\text{Nb}}$, остаётся, что говорит о не полном вытеснении дефектов Nb_{Li} атомами цинка в данных кристаллах.

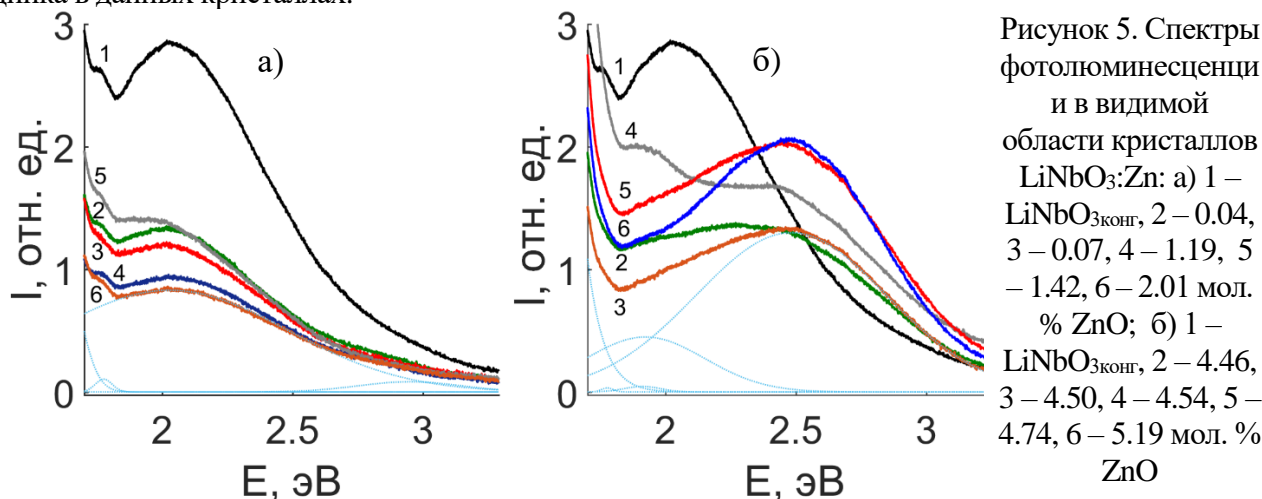


Рисунок 5. Спектры фотолюминесценции в видимой области кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$: а) 1 – $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$, 2 – 0.04, 3 – 0.07, 4 – 1.19, 5 – 1.42, 6 – 2.01 мол. % ZnO; б) 1 – $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$, 2 – 4.46, 3 – 4.50, 4 – 4.54, 5 – 4.74, 6 – 5.19 мол. % ZnO

Зависимость фотолюминесценции в ближней ИК области от концентрации цинка в серии кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(0.04\div 5.19 \text{ мол. \% ZnO})$ также показывает пороговый характер в изменении интенсивности относительно кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$. При этом в первой концентрационной области $0.04 < \text{ZnO} < 2.01 \text{ мол. \%}$ интегральная интенсивность полос ниже, чем в спектре кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$. Во второй области $4.46 < \text{ZnO} < 5.19 \text{ мол. \%}$ наблюдается обратная закономерность, рисунок 6.

Из рисунка 6 видно, что даже малые концентрации цинка (0.04 мол. %) приводят к уменьшению интенсивности полос на 62 и 49 % при 1.35 и 1.53 эВ относительно интенсивности данных полос в спектре кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$. Однако дальнейшее увеличение цинка в кристалле до 1.19 мол. %

приводит к возрастанию интенсивности данных максимумов. В области $1.19 \leq \text{ZnO} \leq 2.01$ мол. % наблюдается тушение полосы излучения при 1.35 эВ и немонотонная зависимость интенсивности люминесценции при 1.53 эВ. В области второго концентрационного диапазона $4.46 \leq \text{ZnO} \leq 5.19$ с повышением концентрации цинка в спектрах фотолюминесценции кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ происходит рост интенсивности всех полос излучения относительно интенсивности полос в спектре кристалла $\text{LiNbO}_3_{\text{конг}}$. В спектре кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(5.19 \text{ мол. \% ZnO})$ происходит уменьшение интенсивности свечения практически вплоть до значений, характерных для спектра кристалла $\text{LiNbO}_3_{\text{конг}}$.

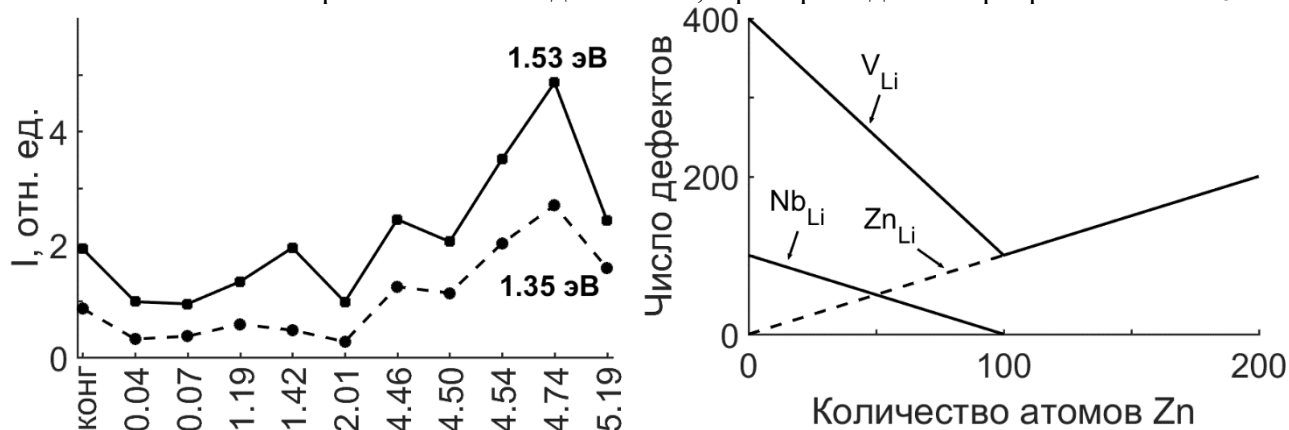


Рисунок 6. Зависимость интенсивности полос при 1.35 и 1.53 эВ от концентрации цинка в кристалле LiNbO_3 . Соотношение количества собственных дефектов (Nb_{Li} и V_{Li}) и атомов Zn кристалла LiNbO_3 в модели литиевых вакансий (количество атомов и дефектов по осям взято условно)

По аналогии с номинально чистыми кристаллами рекомбинация дырочного полярона $\text{O}^- - \text{V}_{\text{Li}}$ с электроном зоны проводимости приводит к излучательной рекомбинации при 1.53 эВ, рисунок 6. По мере увеличения концентрации цинка в кристалле до 2.01 мол. % ZnO уменьшается концентрация дефектов Nb_{Li} и V_{Li} , что сопровождается одновременным уменьшением интенсивности люминесценции в видимой и ближней ИК области, рисунок 6. Выше концентрации 2.01 мол. % ZnO происходит внедрение цинка в литиевые позиции с замещением лития, но уже при этом концентрация дефектов Nb_{Li} минимальна, а число дефектов Zn_{Li} и V_{Li} при этом увеличивается, рисунок 6. Последнее приводит к увеличению интенсивности свечения в ближней ИК области центров свечения с участием V_{Li} .

В разделе 4.3 представлен анализ фотолюминесценции в оптической области кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(0.19 \div 5.29 \text{ мол. \% MgO})$. Спектры фотолюминесценции кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ различны для диапазонов концентраций $0.19 \div 3.03 \text{ мол. \% MgO}$ и $5.23 \div 5.29 \text{ мол. \% MgO}$, рисунок 7а-б. При этом концентрационные изменения в спектрах подобны изменениям в спектре кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(0.04 \div 5.19 \text{ мол. \% ZnO})$. В первой концентрационной области ($0.19 \div 3.03 \text{ мол. \% MgO}$) в спектрах наблюдается постепенное уменьшение с увеличением концентрации магния интенсивности полосы излучения при 2.04 эВ вплоть до концентрации 2.14 мол. % MgO, рисунок 7а. При этом отличие в интенсивности данного максимума в спектрах кристаллов $\text{LiNbO}_3_{\text{конг}}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(0.19 \text{ мол. \% MgO})$ составляет $\approx 35\%$. При концентрации $\text{MgO} > 3.03 \text{ мол. \%}$ интенсивность люминесценции изменяется скачком. При этом положение максимума смещается в высокоэнергетическую сторону, рисунок 7б. Полоса излучения при 2.85 эВ практически не меняется в области концентрации $\text{MgO} = 0.19 \div 3.03 \text{ мол. \%}$ и в среднем постепенно уменьшается. Как ранее было уже указано, полосам излучения при 2.04 и 2.84 эВ соответствуют эмиссия с участием биполяронной пары $\text{Nb}_{\text{Li}} - \text{Nb}_{\text{Nb}}$ и собственное свечение пары $\text{Nb}_{\text{Nb}} - \text{O}$. Уменьшение интенсивности свечения можно объяснить тем, что при малых концентрациях катионы Mg замещают дефекты Nb_{Li} , что сопровождается тушением излучения от биполяронных пар.

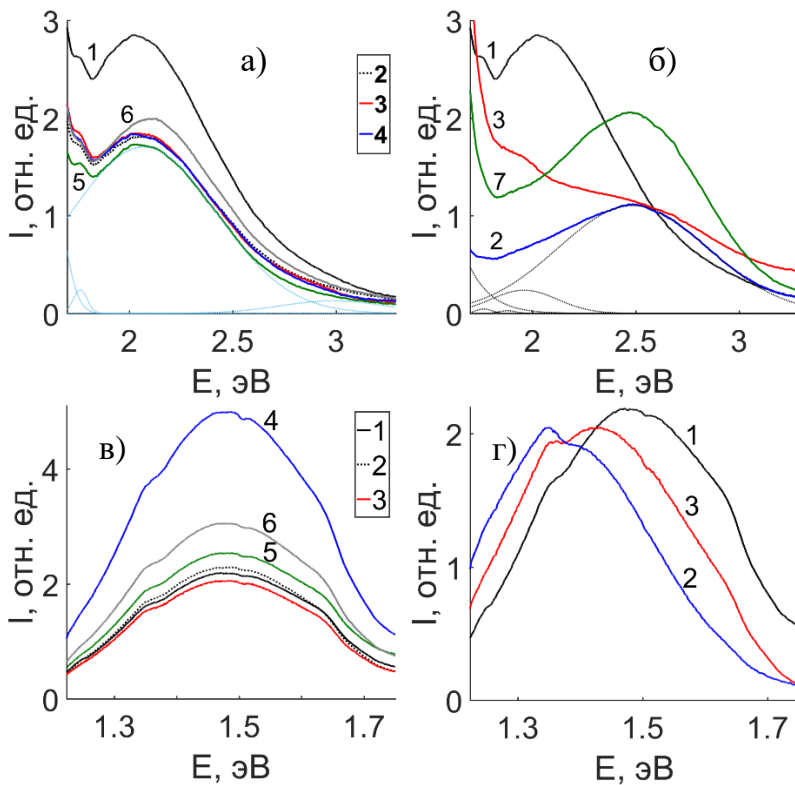


Рисунок 7. Спектры фотолюминесценции в оптической области кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$: а) и в) – 0.19 (2), 1.53 (3), 1.66 (4), 2.14 (5) и 3.03 (6); б) и г) – 5.23 (2), 5.29 (3) мол. % MgO , относительно кристаллов LiNbO_3 (1) и $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (5.19 мол. % ZnO) (7)

В спектре фотолюминесценции сильно легированных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5.23 и 5.29 мол. % MgO) наблюдается смещение гало с максимумом при 2.04 эВ в сторону больших энергий и интенсивность спектра в среднем меньше на 45%, чем в спектре кристалла LiNbO_3 . Смещение гало в «синюю» часть спектра на $\Delta E = 0.47$ эВ происходит аналогичным образом и в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (4.46÷5.19 мол. % ZnO), рисунок 5. Таким образом, природа центров свечения одинакова в кристаллах LiNbO_3 , легированных высокими концентрациями Mg и Zn. Появление гало с максимумом 2.45 эВ обусловлено наличием электронно-дырочной пары $\text{Nb}_{\text{Nb}}-\text{O}$, в координационном окружении которой находится дефект Zn_{Li} . Следовательно, природу пика люминесценции при 2.45 эВ в спектрах сильно легированных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ можно связать с электронно-дырочной рекомбинацией между $\text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}$ и O^- с участием дефектов Mg_{Li} . При этом, вероятно, положение максимума люминесценции пар $\text{Nb}_{\text{Nb}}-\text{O}$ будет зависеть от степени окисления металла во второй координационной сфере: чем больше степень окисления $\text{Me}_{\text{Li}}^{n+}$, тем больше смещение гало в сторону низких энергий при условии отсутствия или малого количества дефекта Nb_{Li} . Последняя особенность реализуется только в сильно легированных кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (4.46÷5.19 мол. % ZnO) и $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5.23÷5.29 мол. % MgO).

Из рисунков 5б и 7б видно, что кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (4.74 мол. % ZnO) и $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5.29 мол. % MgO), выращенные по технологии гомогенного легирования, показывают однородное платообразное распределение эмиссии в видимой области спектра по сравнению с кристаллами $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (0.04÷5.19 мол. % ZnO) и $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (0.19÷3.03 мол. % MgO), полученными по технологии прямого легирования. Этот факт позволяет предположить, что в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ есть концентрационная область (как для Zn, так и для Mg) где наблюдается максимальная неоднородность кристалла с наибольшим числом центров люминесценции, свечение которых осуществляется практически независимо друг от друга. Таким образом, вне зависимости от метода легирования кристалла LiNbO_3 (прямое легирование, легирование с использованием твердофазной лигатуры, гомогенное легирование), на спектрах фотолюминесценции наблюдается примерно одинаковая структура, соответствующая одинаковым центрам свечения, но распределение интенсивности свечения между данными центрами сильно зависит от метода легирования.

На рисунке 7в-г представлены спектры фотолюминесценции в ближней ИК области серии кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (0.19÷5.29 мол. % MgO) относительно кристалла LiNbO_3 . Контур спектров данных кристаллов подобен таковому в кристалле LiNbO_3 за исключением сильно

легированных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5.23 и 5.29 мол. % MgO). Зависимость интенсивности люминесценции от концентрации легирующей примеси можно разбить на два участка: плавное и слабое уменьшение интенсивности в области концентраций $0 \div 1.53$ мол. % MgO , резкие скачкообразные её изменения с монотонным уменьшением в области $1.66 \div 5.29$ мол. % MgO .

По мере увеличения концентрации в диапазоне $0 \div 1.53$ мол. % MgO в спектре кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ наблюдается уменьшение интенсивности люминесценции с максимумом при 1.53 эВ с одновременным увеличением интенсивности максимума при 1.35 эВ, рисунок 8. При дальнейшем увеличении концентрации магния (в диапазоне концентраций $1.53 \div 1.66$ мол. % MgO) наблюдается рост интенсивности обоих максимумов. В спектре кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (1.66 мол. % MgO) интенсивность обеих полос максимальна. Дальнейшее повышение концентрации магния в кристалле приводит к падению интенсивности данных максимумов. При концентрации легирующей примеси $5.23 \div 5.29$ мол. % MgO наблюдается аномалия: интенсивность максимума 1.35 эВ преобладает над интенсивностью максимума 1.53 эВ, а вклад последнего в суммарную интенсивность спектра уменьшается относительно первого.

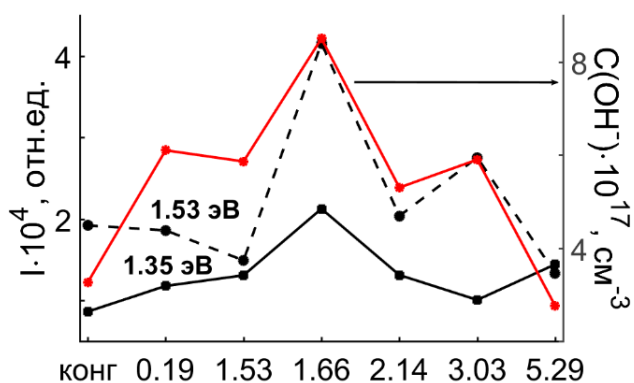


Рисунок 8. Зависимость концентрации OH^- групп [12] и интенсивности полос излучения при 1.35 и 1.53 эВ в спектре фотолюминесценции кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ от концентрации магния

Из рисунка 8 видно, что наблюдается корреляция в зависимости концентрации OH^- групп и интенсивностей максимумов при 1.35 и 1.53 эВ от концентрации магния в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$. В частности, при концентрациях $\text{MgO} > 1.53$ мол. % происходит увеличение концентрации OH^- групп с одновременным увеличением интенсивности центров свечения при 1.35 и 1.53 эВ. Дальнейшее повышение концентрации OH^- групп в диапазоне концентраций $1.66 \div 5.29$ мол. % MgO приводит к изменению интенсивности в основной полосы при 1.53 эВ. В тоже время для более слабелегированных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (0.19 и 1.53 мол. % MgO) корреляция данных центров свечения с концентрацией OH^- групп достаточно слабая, так как в данной концентрационной области процесс излучательной рекомбинации связан с доминирующим вкладом центров свечения с участием поляронов малого радиуса Nb_{Li} и Nb_{Nb} .

В разделе 4.4 представлен анализ температурного тушения фотолюминесценции в оптической области кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (0.04 \div 5.19 мол. % ZnO) и $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (0.19 \div 5.29 мол. % MgO). Все полосы излучения легированных кристаллов подвержены температурному тушению без дополнительного термовысвечивания ловушек электронов. Причем в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (0.19 \div 5.29 мол. % MgO) в среднем увеличивается значение энергии активации температурного тушения люминесценции по мере увеличения концентрации магния в кристалле. В кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ значение величины E_a меньше при концентрациях 0.04, 0.07, 4.46 и 4.50 мол. % ZnO . Она практически не изменяется при концентрациях $\text{ZnO} = 2.01, 4.74$ и 5.19 мол. %, но наблюдается её аномальный рост при концентрации 1.42 и 4.54 мол. % ZnO относительно кристалла LiNbO_3 конг. Наименьшее значение E_a ($\Delta E_a \approx 37$ мэВ) полосы люминесценции при ~ 2.45 эВ в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (4.46 \div 5.19 мол. % ZnO) относительно кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5.23 \div 5.29 мол. % MgO) обусловлено большим ионным радиусом цинка (83 пм) против магния (74 пм), что должно приводить к изменению поляризации кислородных октаэдров и увеличению вклада ангармонизма. В диапазоне малых концентраций $0.04 \div 2.01$ мол. % ZnO и $0.19 \div 2.14$ мол. % MgO значение E_a в среднем на 47 и 39 % для 1.36 и 1.54 эВ больше, чем в сильно легированных кристаллах. Следовательно, при концентрации легирующей примеси до первого порога (< 4.00 мол. % ZnO и < 3.00 мол. % MgO) доля безызлучательных процессов будет меньше вследствие более высокого

сопротивления структуры центров свечения к рассеянию на фонах решетки. В промежутке между первым и вторым концентрационными порогами (>4.00 мол. % ZnO и >3.00 мол. % MgO) электронная структура центров свечения изменяется, что приводит к резкому уменьшению E_a в ближней ИК области.

Основные выводы

На основании выполненных исследований релаксационных процессов в кристаллах ниобата лития разного генезиса можно заключить, что фотолюминесценцию кристаллов LiNbO_3 можно классифицировать на поверхностную и «объёмную». Первая обусловлена поверхностными макродефектами, вторая – собственными и примесными дефектами бесконечно транслируемой решетки кристалла LiNbO_3 . Кристаллы $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$, $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(2.01$ мол. % ZnO) и $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.29$ мол. % MgO) обладают наиболее низкой фотолюминесценцией в видимой и ближней ИК области спектра. Кроме того, выполненные исследования позволяют сформулировать следующие основные выводы:

1. Показано, что кристалл $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}(6.0$ мас. % K_2O) характеризуется гораздо лучшей композиционной и оптической однородностью вследствие меньшей концентрации дефектов, выступающих в роли мелких ловушек электронов, по сравнению с кристаллами $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ и $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$. Кристалл $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ показывает наиболее худшие зонные характеристики в области фундаментального поглощения.

2. Установлено, что в стехиометрических кристаллах $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ и $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}(6.0$ мас. % K_2O) относительно конгруэнтного кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ наблюдается больший вклад внутриконфигурационного собственного свечения NbO_6 -групп в поверхностную фотолюминесценцию. В области малых энергий ($E < 2.5$ эВ) вклад в интенсивность фотолюминесценции растёт в ряду кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$, $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ и $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}(6.0$ мас. % K_2O) за счёт увеличения количества собственных дефектов (Nb_{Li} , V_{Li} и др.) на границе «кристалл-окружающая среда». Показано, что в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(0.07\div 4.74$ мол. % ZnO) изменение интенсивности свечения при $E < 2.5$ эВ носит немонотонный характер.

3. Интенсивность фотолюминесценции в видимой области с «объёма» кристалла, обусловленная биполяронами $\text{Nb}_{\text{Li}}-\text{Nb}_{\text{Nb}}$ при 2.04 эВ, увеличивается в ряду кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$, $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}(6.0$ мас. % K_2O) и $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ за счёт увеличения концентрации точечных дефектов Nb_{Li} . Кристалл $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ обладает наименьшей излучательной рекомбинацией в ближней ИК области, благодаря меньшему числу люминесцентно активных центров с участием дефекта Nb_{Li} . В кристалле $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}(6.0$ мас. % K_2O), в отличие от кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ и $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$, наблюдается аномальный рост интенсивности свечения в ближней ИК области, что указывает на аддитивный характер механизмов люминесценции в нём от нескольких центров свечения, отличных от центров свечения с участием только дефектов Nb_{Li} .

4. Выявлено, что керамики GdNbO_4 и YNbO_4 , полученные высокотемпературным отжигом в воздушной атмосфере, отличаются меньшей концентрацией дефектов (центров свечения), участвующих в рекомбинационных процессах NbO_4 -групп, относительно керамик, синтезированных по технологии горячего прессования. Вакуумный отжиг керамик GdNbO_4 вне зависимости от технологии их получения приводит к тушению фотолюминесценции посредством образования дефектов V_O . В керамике $\text{Gd}_{0.8}\text{NbO}_4:\text{Eu}_{0.2}$ наблюдается максимальная интенсивность люминесценции в «оранжевой» области спектра за счёт эффективного переноса энергии между NbO_4 -группами и $4f^n-4f^n$ переходами иона Eu^{3+} относительно других составов.

5. Установлено, что по зонной структуре и её характеристикам вблизи края фундаментального поглощения кристалл $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(1.42$ мол. % ZnO), полученный методом прямого легирования расплава, имеет более худшее оптическое качество и более высокую композиционную неоднородность относительно серии сильно легированных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(4.50\div 5.19$ мол. % ZnO), полученных как методом прямого легирования расплава, так и методом гомогенного легирования с использованием прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Zn}$. Для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(4.50\div 5.19$ мол. % ZnO) характерна высокая стехиометрия

($R=0.965\div 0.967$) вследствие образования дефекта Zn_{Li} . При этом смещение ширины запрещенной зоны в сторону высоких значений энергий объяснено в рамках эффекта Бурштейна-Мосса.

6. Обнаружено, что в кристаллах $LiNbO_3:Zn(0.04\div 5.19$ мол. % ZnO) и $LiNbO_3:Mg(0.19\div 5.29$ мол. % MgO) фотолюминесценция в видимой области носит пороговый характер: по мере увеличения концентрации легирующего металла до $ZnO\leq 2.01$ мол. % и $MgO\leq 3.03$ мол. % происходит уменьшение интенсивности свечения биполярона $Nb_{Li}-Nb_{Nb}$ при 2.04 эВ за счёт вытеснения атомов Nb из литиевых позиций атомами Zn/Mg; при $ZnO\geq 4.46$ мол. % и $MgO\geq 5.23$ мол. % наблюдается максимум свечения при 2.45–2.49 эВ за счёт образования нового центра свечения $Nb_{Nb}O-Me_{Li}$ (Me – Zn, Mg). При этом вероятность доли излучательной рекомбинации центра свечения $Nb_{Nb}O-Me_{Li}$ зависит от ионного радиуса примеси (чем выше ионный радиус, тем выше вероятность излучательного процесса).

7. В ближней ИК области при концентрации цинка $0.04\leq ZnO\leq 2.01$ мол. % в кристалле $LiNbO_3$ интенсивность полос люминесценции при 1.35 и 1.53 эВ ниже, чем в кристалле $LiNbO_{3конг.}$ В концентрационном диапазоне $4.46\leq ZnO\leq 4.74$ мол. % с повышением концентрации цинка увеличивается фотолюминесценция при 1.35 и 1.53 эВ за счёт изменения механизма излучательной рекомбинации с участием дефектов Nb_{Li} на эмиссию дырочных поляронов типа $O-V_{Li}$. Показано, что оба эффекта обусловлены уменьшением концентрации (при повышении концентрации цинка) центров свечения в виде точечных дефектов Nb_{Li} вследствие образования дефектов Zn_{Li} .

8. В кристаллах $LiNbO_3:Mg(0.19\div 3.03$ мол. % MgO) наблюдается немонотонное изменение интенсивности поляронной люминесценции относительно кристалла $LiNbO_{3конг.}$ В кристаллах $LiNbO_3:Mg(5.23\div 5.29$ мол. % MgO) вклад полосы при 1.35 эВ преобладает над вкладом полосы при 1.53 эВ, что не наблюдается для других кристаллов $LiNbO_3:Mg$. Обнаружена корреляция между интенсивностью полосы при 1.53 эВ и концентрацией OH^- групп в кристаллах $LiNbO_3:Mg(1.66\div 5.29$ мол. % MgO), что подтверждает аддитивный характер вклада центров свечения в поляронную люминесценцию и образование «новых» комплексных центров свечения с участием OH^- групп.

9. Для всех исследованных кристаллов $LiNbO_3$ наблюдается моноэкспоненциальное температурное тушение фотолюминесценции в оптической области спектра. Показано, что наименьшие значения энергии активации тушения люминесценции для полос при 1.35, 1.53 и 2.04 эВ имеет кристалл $LiNbO_{3конг.}$ В видимой области тушение биполярона $Nb_{Li}-Nb_{Nb}$ и комплексных центров свечения $Nb_{Nb}O-Me$ (Me – Zn, Mg) в кристаллах $LiNbO_3:Zn(0.04\div 5.19$ мол. % ZnO) в среднем выше, чем в кристаллах $LiNbO_3:Mg(1.66\div 5.29$ мол. % MgO). Тушение люминесценции в ближней ИК области обусловлено концентрационным изменением электронной структуры центров свечения и носит пороговый характер. Установлено, что более подвержены термолизу центры свечения для сильно легированных кристаллов $LiNbO_3:Zn(4.46\div 5.19$ мол. % ZnO) и $LiNbO_3:Mg(5.23\div 5.29$ мол. % MgO).

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI, а также в изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности:

- [A1] M. Smirnov, D. Manukovskaya, N. Sidorov, M. Palatnikov. Features of the defect structure and luminescence of nominally pure lithium niobate crystals produced using different technologies. // Materials. – 2023. – V. 16, № 1. – P. 255–277. Импакт-фактор 3,748 (Web of Science) (вклад 0.30)
- [A2] М.В. Смирнов, Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников Люминесцентные свойства нестехиометрических кристаллов ниобата лития различного состава и генезиса (обзор). // Оптика и спектроскопия. – 2022. – Т. 130, № 1. – Стр. 171–183.
M.V. Smirnov, N.V. Sidorov, M.N. Palatnikov. Luminescence properties of non-stoichiometric lithium niobate crystals of various composition and genesis (review). // Optics

- and Spectroscopy. – 2022. – V. 130, № 1. – P. 160–172. Импакт-фактор 0,740 (Web of Science) (вклад 0.40)
- [A3] M.N. Palatnikov, O.B. Shcherbina, M.V. Smirnov, K.P. Andryushin, L.A. Shilkina, L.A. Reznichenko, V.V. Efremov, S.M. Masloboeva. Optimization of obtaining of translucent luminescent ceramics YNbO_4 by uniaxial hot pressing from crystal powders synthesized by sol-gel. // *Optical Materials*. – 2022. – V. 129. – Art. 112541(1–6). Импакт-фактор 3,754 (Web of Science) (вклад 0.10)
- [A4] Н.В. Сидоров, Н.А. Теплякова, М.В. Смирнов, М.Н. Палатников. Структурные дефекты и фотолюминесценция в легированных цинком кристаллах ниобата лития. // *Неорганические материалы*. – 2021. – Т. 57, № 10. – Стр. 1087–1093.
N.V. Sidorov, N.A. Teplyakova, M.V. Smirnov, M.N. Palatnikov. Structural defects and photoluminescence in zinc-doped lithium niobate crystals. // *Inorganic Materials*. – 2021. – V. 57, № 10. – P. 1028–1034. Импакт-фактор 0,907 (Web of Science) (вклад 0.30)
- [A5] Н.А. Теплякова, М.В. Смирнов, Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников. Дефекты и некоторые физические свойства номинально чистых и легированных цинком кристаллов ниобата лития. // *Физика твердого тела*. – 2021. – Т. 63, № 8. – Стр. 1132–1140.
N.A. Teplyakova, M.V. Smirnov, N.V. Sidorov, M.N. Palatnikov. Defects and some physical properties of nominally pure and zinc-doped lithium niobate crystals. // *Physics of the Solid State*. – 2021. – V. 63, № 8. – P. 1317–1325. Импакт-фактор 0,848 (Web of Science) (вклад 0.30)
- [A6] Н.В. Сидоров, М.В. Смирнов, М.Н. Палатников, В.Б. Пикулев. Особенности фотолюминесценции в кристаллах ниобата лития, легированных цинком в широком диапазоне концентраций. // *Оптика и спектроскопия*. – 2021. – Т. 129, № 5. – Стр. 634–641.
N.V. Sidorov, M.V. Smirnov, M.N. Palatnikov, V.B. Pikulev. Particular features of photoluminescence in zinc-doped lithium niobate crystals in a wide concentration range. // *Optics and Spectroscopy*. – 2021. – V. 129, № 6. – P. 692–699. Импакт-фактор 0,740 (Web of Science) (вклад 0.35)
- [A7] O.B. Shcherbina, M.V. Smirnov, S.M. Masloboeva, K.P. Andryushin, V.V. Efremov, M.N. Palatnikov. Structure and properties of luminescence ceramics GdNbO_4 obtained by usual technology and by hot pressing. // *Optik*. – 2021. – V. 245. – Art. 167683(1–8). Импакт-фактор 2,840 (Web of Science) (вклад 0.10)
- [A8] Н.В. Сидоров, М.В. Смирнов, М.Н. Палатников. Фотолюминесценция номинально чистых монокристаллов ниобата лития, полученных по разным технологиям. // *Журнал прикладной спектроскопии*. – 2020. – Т. 87, № 2. – Стр. 194–200.
N.V. Sidorov, M.V. Smirnov, M.N. Palatnikov. Photoluminescence of nominally pure lithium niobate crystals produced by various technologies. // *Journal of Applied Spectroscopy*. – 2020. – V. 87, № 2. – P. 212–217. Импакт-фактор 0,816 (Web of Science) (вклад 0.40)
- [A9] Н.В. Сидоров, М.В. Смирнов, Н.А. Теплякова, М.Н. Палатников. Фотолюминесценция и особенности дефектной структуры конгруэнтных и близких к стехиометрическому составу кристаллов ниобата лития, полученных по разным технологиям. // *Оптика и спектроскопия*. – 2020. – Т. 128, № 5. – Стр. 643–649.
N.V. Sidorov, M.V. Smirnov, N.A. Teplyakova, M.N. Palatnikov. Photoluminescence and particular features of the defect structure of congruent and near-stoichiometric lithium niobate crystals obtained using different technologies. // *Optics and Spectroscopy*. – 2020. – V. 128, № 5. – P. 635–641. Импакт-фактор 0,740 (Web of Science) (вклад 0.30)
- [A10] Н.В. Сидоров, М.В. Смирнов, М.Н. Палатников. Люминесценция кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (0.03-5.50 мол. % ZnO) различного генезиса. // *Неорганические материалы*. – 2020. – Т. 56, № 6. – Стр. 638–644.
N.V. Sidorov, M.V. Smirnov, M.N. Palatnikov. Luminescence of $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (0.03-5.50 mol. % ZnO) crystals of different origins. // *Inorganic Materials*. – 2020. – V. 56, № 6. – P. 605–611. Импакт-фактор 0,907 (Web of Science) (вклад 0.40)

- [A11] M. Smirnov, N. Sidorov, N. Teplyakova, M. Palatnikov, A. Syuy. Photoluminescence and features of the defective structure of nominally pure lithium niobate crystals. // *Solid State Phenomena*. – 2020. – V. 312. – P. 121–127. Импакт-фактор 0,23 (Scopus) (вклад 0.25)

Публикации в сборниках трудов:

- [A12] М.В. Смирнов, Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников, В.Б. Пикулев. Люминесцентные свойства номинально чистых и легированных кристаллов ниобата лития, полученных по разным технологиям. // *Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки*. – 2022. – Т. 13. – Стр. 235–240.
- [A13] М.В. Смирнов, Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников, В.Б. Пикулев. Фотолюминесценция в ближней ИК области кристаллов ниобата лития различного состава и генезиса. // *Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение*. – 2021. – Т. 12. – Стр. 234–238.
- [A14] М.В. Смирнов, Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников, В.Б. Пикулев. Особенности фотолюминесценции кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (0,04÷2,01 мол. %). // *Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение*. – 2020. – Т. 11. – Стр. 168–172.
- [A15] М.В. Смирнов, Н.В. Сидоров, Н.А. Теплякова, М.Н. Палатников, В.Б. Пикулев. Фотолюминесценция и особенности дефектной структуры номинально чистых кристаллов ниобата лития. // *Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение*. – 2020. – Т. 11. – Стр. 173–177.
- [A16] М.В. Смирнов, Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников, В.Б. Пикулев. Люминесцентные свойства номинально чистых монокристаллов ниобата лития различного генезиса. // *Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение*. – 2019. – Т. 10. – Стр. 323–329.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Huang H., Wang T., Zhou H., Huang D., Wu Y., Zhou G., Hu J., Zhan J. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – V. 702. – P. 209–215.
- [2] Blasse G., Bril A. // *Journal of luminescence*. – 1970. – V. 3. – P. 109–131.
- [3] Arizmendi L. // *Phys. Stat. Sol. (a)*. – 2004. – V. 201(2). – P. 253–283.
- [4] Kemlin V., Jegouso D., Debray J., Boursier E., Segonds P., Boulanger B., Ishizuki H., Taira T., Mennerat G., Melkonian J., Godard A. // *Optics Express*. – 2013. – V. 21, № 23. – P. 28886–28891.
- [5] Murray R.T., Runcorn T.H., Guha S., Taylor J.R. // *Optics Express*. – 2017. – V. 25(6). – P. 6421–6430.
- [6] Slautin B.N., Zhu H., Shur V.Ya. // *Ferroelectrics*. – 2021. – V. 576. – P. 119–128.
- [7] Sidorov N., Palatnikov M., Kadetova A. // *Crystals*. – 2019. – V. 9(10). – Art. 535.
- [8] Reichenbach P., Kämpfe T., Haußmann A., Thiessen A., Woike T., Steudtner R., Kocsor L., Szaller Z., Kovács L., Eng L.M. // *Crystals*. – 2018. – V. 8. – P. 214–262.
- [9] Karsu E.C., Popovici E.J., Ege A., Morar M., Indrea E., Karali T., Can N. // *Journal of luminescence*. – 2011. – V. 131. – P. 1052–1057.
- [10] Liu X., Chen C., Li S., Dai Y., Guo H., Tang X., Xie Y., Yan L. // *Inorg. Chem*. – 2016. – V. 55(20). – P. 10383–10396.
- [11] Кюри, Д. Люминесценция кристаллов / Д. Кюри перевод с французского Н.М. Лозинской, под ред. Н.А. Толстого. – М.: Изд-во Иностранной литературы, 1961. – 194 с.
- [12] Бобрева Л.А. Физико-химические основы технологий оптически высокосоввершенных номинально чистых и легированных нелинейно-оптических монокристаллов ниобата лития с низким эффектом фоторефракции: автореф. дисс. ... канд. тех. наук: 05.17.01 / Л.А. Бобрева. – Апатиты, 2020. – 24 с.