

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР  
«КОЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК»

ИНСТИТУТ ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ  
И МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ ИМ. И.В. ТАНАНАЕВА

*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  $\text{ANbO}_4$  (A – Gd, Y)**

Специальность 1.3.8 – Физика конденсированного состояния

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
доктор физико-математических  
наук, профессор  
Сидоров Н.В.

Апатиты – 2023 г.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	5
<b>ГЛАВА 1. ОСОБЕННОСТИ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА НЕКОТОРЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА И ГЕНЕЗИСА</b> .....	14
1.1. Фазовые диаграммы систем $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Li}_2\text{O}$ , $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Li}_2\text{O-K}_2\text{O}$ , $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Li}_2\text{O-ZnO}$ , $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Li}_2\text{O-MgO}$ .....	14
1.2. Структура, точечные и поляронные дефекты в номинально чистых и легированных кристаллах ниобата лития .....	16
1.2.1. Особенности структуры, собственные дефекты в номинально чистых кристаллах ниобата лития .....	16
1.2.2. Собственные, примесные дефекты и пороговые эффекты в кристаллах ниобата лития, легированных цинком и магнием в широком диапазоне концентраций.....	21
1.2.3. Поляронные дефекты в структуре кристалла ниобата лития.....	23
1.3. Особенности излучательных и безызлучательных процессов в кристаллах ниобата лития различного состава и генезиса .....	24
1.4. Эффект фоторефракции в кристаллах ниобата лития различного состава и его зависимость от состояния дефектной структуры кристалла.....	35
Выводы к главе 1 .....	41
<b>ГЛАВА 2. ПОЛУЧЕНИЕ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И КЕРАМИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ <math>\text{LiNbO}_3\text{:Me}</math> (Me – Nb, Zn, Mg) И <math>\text{ANbO}_4</math> (A – Gd, Y), МЕТОДЫ ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ, ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ</b> .....	43
2.1. Приготовление гранулированной шихты ниобата лития для выращивания номинально чистых и легированных цинком и магнием монокристаллов ниобата лития .....	43
2.2. Выращивание номинально чистых и легированных цинком и магнием монокристаллов ниобата лития.....	45
2.2.1. Выращивание номинально чистых монокристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ и $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ .....	46
2.2.2. Выращивание стехиометрического монокристалла ниобата лития из расплава конгруэнтного состава с использованием флюса $\text{K}_2\text{O}$ .....	48
2.2.3. Методы легирования катионами металлов кристалла ниобата лития .....	49
2.2.4. Некоторые особенности выращивания монокристаллов ниобата лития, легированных цинком и магнием в широком концентрационном диапазоне .....	50

2.2.5. Монодоменизация выращенных номинально чистых и легированных кристаллов ниобата лития.....	51
2.2.6. Оценка оптического качества, композиционной однородности и фоторефрактивных свойств монокристаллов ниобата лития разного состава .	52
2.3. Синтез керамических твердых растворов $\text{LiNbO}_3$ и $\text{ANbO}_4$ (A – Gd, Y).....	53
2.4. Приготовление монокристаллических и керамических образцов для исследований .....	55
2.5. Регистрация спектров поглощения и расчёт оптических характеристик исследуемых кристаллов.....	55
2.6. Установка для регистрации спектров фотолюминесценции и спектрально-температурной люминесценции исследуемых образцов .....	58
2.7. Обработка и анализ экспериментальных данных исследуемых образцов по статической фотолюминесценции и её температурному тушению .....	59
<b>ГЛАВА 3. ДЕФЕКТЫ, РЕКОМБИНАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОМИНАЛЬНО ЧИСТЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ И КЕРАМИК <math>\text{LiNbO}_3</math> И <math>\text{ANbO}_4</math> (A – Gd, Y), ПОЛУЧЕННЫХ ПО РАЗНЫМ ТЕХНОЛОГИЯМ .....</b>	<b>61</b>
3.1. Край собственного поглощения, ширина запрещенной зоны кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ , $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ , $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}(6.0 \text{ мас. \% K}_2\text{O})$ и их изменение в зависимости от состояния подрешетки точечных дефектов кристалла .....	62
3.2. Дефекты и особенности рекомбинационных процессов в объеме и на поверхности кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ , $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ и $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}(6.0 \text{ мас. \% K}_2\text{O})$ .....	68
3.2.1. Поверхностная фотолюминесценция кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ , $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ , $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}(6.0 \text{ мас. \% K}_2\text{O})$ .....	69
3.2.2. Объёмная фотолюминесценция в оптической области кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ , $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ , $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}(6.0 \text{ мас. \% K}_2\text{O})$ .....	75
3.3. Температурное тушение центров излучательной рекомбинации в оптической области кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ , $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ , $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}(6.0 \text{ мас. \% K}_2\text{O})$ .....	86
3.4. Дефекты и особенности фотолюминесценции в номинально чистой керамике $\text{LiNbO}_3$ и в керамиках $\text{ANbO}_4$ (A – Gd, Y), полученных по разным технологиям .....	89
Выводы к главе 3 .....	97
<b>ГЛАВА 4. ДЕФЕКТЫ И РЕКОМБИНАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В КРИСТАЛЛАХ НИОБАТА ЛИТИЯ, ЛЕГИРОВАННЫХ ЦИНКОМ И МАГНИЕМ В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ПО РАЗНЫМ ТЕХНОЛОГИЯМ.....</b>	<b>99</b>
4.1. Влияние концентрации легирующего элемента на край собственного поглощения кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(1.42\div 5.19 \text{ мол. \% ZnO})$ .....	100

4.2. Влияние катионов Zn на фотолюминесценцию в оптической области кристаллов ниобата лития.....	105
4.3. Влияние катионов Mg на фотолюминесценцию в оптической области кристаллов ниобата лития.....	125
4.4. Температурное тушение центров излучательной рекомбинации в оптической области кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(0.04\div 5.19 \text{ мол. \% ZnO})$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(0.19\div 5.29 \text{ мол. \% MgO})$ ...	136
Выводы к главе 4 .....	138
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</b> .....	141
<b>СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ</b> .....	144
<b>ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ</b> .....	146
<b>БЛАГОДАРНОСТЬ</b> .....	149
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ</b> .....	150

## ВВЕДЕНИЕ

### *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 значением точки Кюри (1424 К) и спонтанной поляризации ( $5 \cdot 10^{-5}$  Кл/см<sup>2</sup> 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 низкими эффектами 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 высокосоввершенных оптических материалов актуальны исследования взаимосвязи между особенностями дефектной структуры кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  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  $\text{LiNbO}_3$  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  $\text{LiNbO}_3$  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  $\text{ANbO}_4$  (A – 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  $\text{LiNbO}_3$  и излучательных/безызлучательных процессов в кристалле, необходимые для разработки технологий высокосоввершенных монокристаллов  $\text{LiNbO}_3$ , 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 ( $R=\text{Li}/\text{Nb}=0.946$ ) 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  $\text{ANbO}_4$  (A – Gd, Y), полученных по разным технологиям. Некоторые сведения о рекомбинационных процессах в кристаллах и керамиках  $\text{LiNbO}_3:\text{Me}$  (Me – Nb, Zn, Mg) и  $\text{ANbO}_4$  (A – 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  $\text{LiNbO}_3$  (номинально чистых, легированных цинком и магнием в широком диапазоне концентраций) и керамиках  $\text{LiNbO}_3$  и  $\text{ANbO}_4$  ( $A - \text{Gd}, \text{Y}$ ). Разработка физических основ промышленных технологий монокристаллических оптических материалов на основе монокристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Me}$  ( $\text{Me} - \text{Nb}, \text{Zn}, \text{Mg}$ ) с низким эффектом фоторефракции для преобразования лазерного излучения и керамических люминесцентных материалов на основе соединений  $\text{ANbO}_4$  ( $A - \text{Gd}, \text{Y}$ ).

*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  $\text{LiNbO}_3$  с составами в пределах области гомогенности ( $0.89 < R < 1$ ), а также кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(0.04 \div 5.19 \text{ мол. \% ZnO})$  и  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(0.19 \div 5.29 \text{ мол. \% MgO})$ , 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  $\text{LiNbO}_3$  (номинально чистых с разной величиной  $R$  и легированных цинком и магнием в широком диапазоне концентраций) и керамик  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{ANbO}_4$  ( $A - \text{Gd}, \text{Y}$ ) и  $\text{Gd}_{1-x}\text{NbO}_4:\text{Eu}_x$  ( $x=0.01, 0.20$  и  $0.40 \text{ мол. \% Eu}_2\text{O}_3$ ) 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  $\text{LiNbO}_3$  в зависимости от состава, технологий получения и концентрации легирующей примеси.

4. Установить механизмы влияния стехиометрии кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  и легирующих элементов  $\text{Zn}$  и  $\text{Mg}$  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  $\text{LiNbO}_3$  разного состава и технологий, как более простой системы, особенности дефектной структуры более сложных систем – керамических твердых растворов  $\text{ANbO}_4$  ( $A - \text{Gd}, \text{Y}$ ).

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  $\text{LiNbO}_3$ , классификацию спектрального

распределения интенсивности фотолюминесценции в оптической области и соотнести её с особенностями излучения керамик  $\text{LiNbO}_3$  и  $\text{ANbO}_4$  (A – Gd, Y).

7. Установить основные механизмы собственного объёмного и поверхностного свечения кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ , 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  $\text{LiNbO}_3:\text{Me}$  (Me – Nb, Zn, Mg) и  $\text{ANbO}_4$  (A – Gd, 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. %  $\text{Li}_2\text{O}$ , соответственно. Кристалл ниобата лития стехиометрического состава ( $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ (6.0 мас. %  $\text{K}_2\text{O}$ )), выращенный методом HTTSSG (High temperature top seeded solution growth) из конгруэнтного расплава с использованием щелочного флюса  $\text{K}_2\text{O}$  ( $\approx 6.0$  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 и 5.19 мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле) и  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (0.19, 1.42, 1.66, 2.13 и 3.03 мол. %  $\text{MgO}$  в кристалле) были получены с использованием метода прямого легирования конгруэнтного расплава; кристаллы  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (4.74 мол. %  $\text{ZnO}$ ) и  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5.29 мол. %  $\text{MgO}$ ) – по технологии гомогенного легирования; кристалл  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5.23 мол. %  $\text{MgO}$ ) был получен по технологии легирования с использованием твердофазной лигатуры.

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

**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 мас. %  $\text{K}_2\text{O}$ ),  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ ,  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (0.04÷5.19 мол. %  $\text{ZnO}$ ),  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (0.19÷5.29 мол. %  $\text{MgO}$ ) и в керамиках  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{ABO}_4$  (A – Gd, Y), номинально чистых и активированных ионами  $\text{Eu}^{3+}$  с концентрациями 0.01, 0.20 и 0.40 мол. %  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , 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  $LiNbO_3:Zn(4.46\div 5.19 \text{ мол. \% ZnO})$ .

3. Впервые установлено, что спектрально фотолюминесценция в кристаллах  $LiNbO_3$  и керамиках  $LiNbO_3$  и  $ANbO_4$  ( $A - Gd, Y$ ) 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  $ZnO=0.04\div 2.01 \text{ мол. \%}$ ,  $MgO=0.19\div 3.03 \text{ мол. \%}$  и  $ZnO=4.46\div 5.19 \text{ мол. \%}$ ,  $MgO=5.23\div 5.29 \text{ мол. \%}$  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  $LiNbO_{3\text{стех}}$ ,  $LiNbO_{3\text{стех}}(6.0 \text{ мас. \% } K_2O)$ ,  $LiNbO_{3\text{конг}}$ ,  $LiNbO_3:Zn(0.04\div 5.19 \text{ мол. \% ZnO})$  и  $LiNbO_3:Mg(0.19\div 5.29 \text{ мол. \% MgO})$ , 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  $LiNbO_3:Me$  ( $Me - Nb, Zn, Mg$ ) 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 высокосовершенных монокристаллов  $LiNbO_3:Zn$  и  $LiNbO_3:Mg$ , 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  $\text{LiNbO}_3$ , что важно при создании протонообменных слоёв в волноводных устройствах на основе ниобата лития.

Кристаллы  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (2.01 мол. %  $\text{ZnO}$ , прямое легирование) и  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5.23 мол. %  $\text{MgO}$ , 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  $\text{LiNbO}_3$  фотолюминесценция, возбуждаемая на поверхностных макродефектах, обусловлена электронно-дырочной парой  $\text{Nb}_{\text{Nb}}-\text{O}$  в искаженном кислородном октаэдре  $\text{O}_6$ . Она наблюдается в области  $2.5 \div 3.0$  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  $\text{LiNbO}_3$ . Кристалл  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ , относительно кристаллов  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$  и  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ (6.0 мас. %  $\text{K}_2\text{O}$ ), показывает наименьшую излучательную рекомбинацию на дефектных центрах в оптической области. Отожжённая керамика  $\text{ABO}_4$  (A – Gd, Y) показывает наилучшие фотолюминесцентные свойства относительно

горячепрессованной. Концентрационное тушение люминесценции в керамике  $\text{Gd}_{1-x}\text{NbO}_4:\text{Eu}_x$  наблюдается при  $\text{Eu} > 0.2$  мол. %.

2. Концентрационное поведение края собственного поглощения и интенсивность фотолюминесценции в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(0.04\div 5.19$  мол. %  $\text{ZnO})$  носят пороговый (скачкообразный) характер. Кристалл  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(1.42$  мол. %  $\text{ZnO})$  показывает наибольшую оптическую и композиционную неоднородность в ряду исследованных кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ . Смещение края собственного поглощения в сильно легированных кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  обусловлено эффектом Бурштейна-Мосса и образованием в запрещенной зоне мелких донорных уровней энергии, обусловленных дефектами  $\text{Zn}_{\text{Li}}$ . Интенсивность фотолюминесценции зависит от концентрации легирующего элемента и особенностей ансамбля собственных дефектов кристалла. Первые пороговые значения, при которых меняется система центров свечения в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  и  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ , составляют 2.01 мол. %  $\text{ZnO}$  и 3.03 мол. %  $\text{MgO}$  в кристалле.

3. Температурное тушение фотолюминесценции во всех исследованных монокристаллах  $\text{LiNbO}_3$ , номинально чистых и легированных цинком и магнием, имеет моноэкспоненциальную зависимость и описывается в рамках соотношения Мотта. Тушение люминесценции от биполярной пары  $\text{Nb}_{\text{Li}}-\text{Nb}_{\text{Nb}}$  обусловлено уменьшением перекрытия d-d-орбиталей в исследуемых кристаллах вследствие роста амплитуды тепловых колебаний решетки. При этом кристаллы  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$  и  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}(6.0$  мас. %  $\text{K}_2\text{O})$  имеют более «жесткий» и менее искаженный анионный каркас решетки, чем кристаллы  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ ,  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  и  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ .

#### ***Методология и методы исследования***

Фоторефрактивные и люминесцентные свойства кристалла  $\text{LiNbO}_3$  определяются дефектами, в том числе, фотоиндуцированными дефектами, которые образуют локализованные уровни энергии в запрещенной зоне кристалла. Релаксация фотовозбужденных 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 ( $\lambda_{\text{возб}}=325$  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  $\text{LiNbO}_3$  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  $\text{ANbO}_4$  (A – Gd, Y), полученных по разным технологиям, и исследованы рекомбинационные процессы в них методом фотолюминесценции. 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  $\text{ANbO}_4$  (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. Маслобоевой, 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 объём работы***

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

## ГЛАВА 1. ОСОБЕННОСТИ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА НЕКОТОРЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА И ГЕНЕЗИСА

В данной главе представлен обзор литературных исследований влияния особенностей дефектной структуры кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  (номинально чистых и легированных), как фазы переменного состава, на излучательные рекомбинационные процессы в них, фоторефрактивные и некоторые другие оптические свойства. Дефекты и особенности рекомбинационных процессов номинально чистых кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  и ниобийсодержащих родственных керамик  $\text{LiNbO}_3$  и  $\text{ANbO}_4$  (A – Gd, Y) рассмотрены отдельно в главе 3 при обсуждении экспериментального материала. Основные результаты литературного обзора опубликованы в обзоре [A2].

### 1.1. Фазовые диаграммы систем $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Li}_2\text{O}$ , $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Li}_2\text{O-K}_2\text{O}$ , $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Li}_2\text{O-ZnO}$ , $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Li}_2\text{O-MgO}$

Метаниобат лития ( $\text{LiNbO}_3$ ) является фазой переменного состава с широкой областью гомогенности (от 44.5 до 50.5 мол. %  $\text{Li}_2\text{O}$  при 1460 К) на фазовой диаграмме системы  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Li}_2\text{O}$  [11, 12], рисунок 1.1а. При этом максимум на кривых ликвидус-солидус является сильно размытым и его положение не совпадает со стехиометрическим составом. Положение максимума кривых ликвидус-солидус (точка конгруэнтного плавления) находится вблизи  $48.6 \pm 0.1$  мол. %  $\text{Li}_2\text{O}$ ) при  $T=1526$  К. В точке конгруэнтного плавления ( $R=0.946$ ) состав кристалла соответствует составу расплава. Во всех других случаях внутри области гомогенности состав кристалла (в том числе и стехиометрический состав) не соответствует составу расплава. За пределами области гомогенности образуются фазы  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  с избытком лития или  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  с избытком ниобия. Структура  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  характеризуется кубической сингонией ( $a=8.412$  Å) с пространственной группой симметрии  $I\bar{4}3m$  с восемью формульными единицами в элементарной ячейке [13]. Фаза с избытком ниобия,  $\text{LiNb}_3\text{O}_8$ , имеет моноклинную структуру с пространственной группой симметрии  $P2_1/m$  [14]. На элементарную ячейку  $\text{LiNb}_3\text{O}_8$  приходится четыре формульные единицы [11].

Кристалл  $\text{LiNbO}_3$  стехиометрического состава ( $R=1$ ) можно вырастить из расплава с избытком  $\text{Li}_2\text{O}=58.6$  мол. %. Однако такой кристалл характеризуется высокой неоднородностью показателя преломления вдоль оси роста вследствие образования неустойчивых соединений на границе области гомогенности ниобата лития [16]. При этом состав кристалла не соответствует составу расплава, из которого он кристаллизуется. Кристаллы высокой оптической однородности с разной величиной  $R$  (в том числе и стехиометрический кристалл) можно вырастить методом

НТТSSG с добавлением в шихту оксидов щелочных металлов (Na, K, Rb, Cs) в качестве флюса [17, 18]. Наиболее широко используемым является флюс  $K_2O$ . Выращивание кристалла  $LiNbO_{3\text{стех}}$  можно осуществить в пределах заштрихованной области фазовой диаграммы системы  $Nb_2O_5-Li_2O-K_2O$ , рисунок 1.1б. Установлено, что вырастить монокристалл  $LiNbO_{3\text{стех}}$  с составом  $R=0.999-1.000$  можно из конгруэнтного расплава с добавлением флюса  $K_2O$  более 13 мол. % [18].

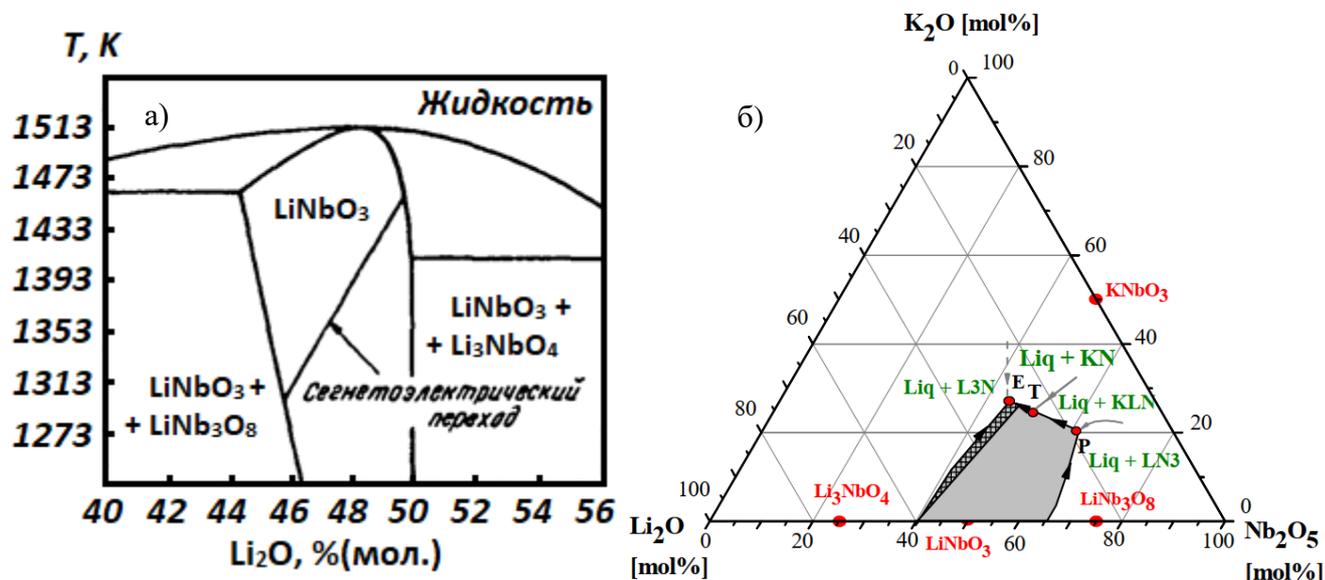


Рисунок 1.1 – Фазовая диаграмма системы  $Nb_2O_5-Li_2O$  [15] – (а). Изотермическое сечение фазовой диаграммы системы  $Nb_2O_5-Li_2O-K_2O$  – (б). Серая область соответствует существованию фазы  $LiNbO_3$ , заштрихованная часть – область кристаллизации фазы  $LiNbO_{3\text{стех}}$  (L3N –  $Li_3NbO_4$ ; KN –  $KNbO_3$ ; KLN – твёрдый раствор  $K_{6-x-y}Li_{4+x}Nb_{10+x}O_{30}$ , где  $x = 0.51-0.55$ ; LN3 –  $LiNb_3O_8$ ; E – тройная точка эвтектики при 1270 К; P – перитектическая точка, T – квазиперитектическая точка системы при 1323 К) [17, 18]

Анализ фазовой диаграммы тройных системы  $Li_2O-Nb_2O_5-MeO$  (Me – Zn, Mg) выполнен в работах [19, 20], в которой синтезированы разнообразные фазы с разным соотношением исходных компонент (MeO,  $Li_2O$ ,  $Nb_2O_5$ ), рисунок 1.2. Установлено, что область гомогенности соединения  $Li_{1-x}NbO_{3-\delta}$  ( $x=0-0.1$ ,  $\delta=0-0.05$ ) на фазовой диаграмме, рисунок 1.2а, составляет 20% и по ширине смещена в область оксида ниобия ~ на 7% [19]. Стоит отметить, что в конечных фазах количество оксида цинка меньше, чем в исходной шихте, из-за высокой летучести его соединения.

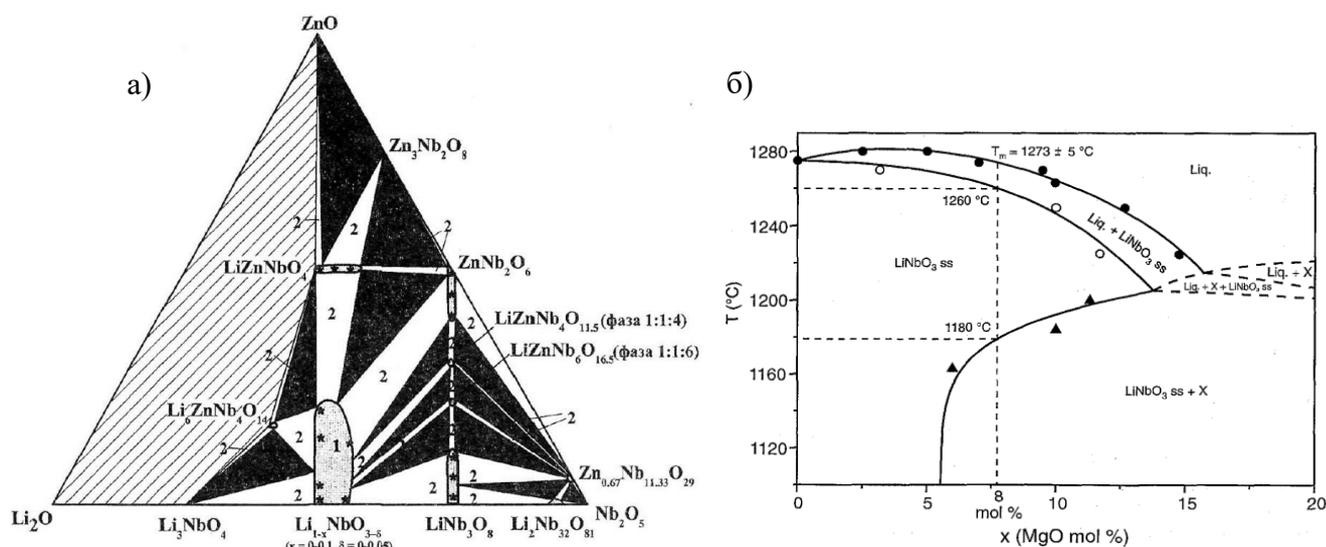


Рисунок 1.2 – Изотермическое сечение фазовой диаграммы тройной системы  $\text{Li}_2\text{O-ZnO-Nb}_2\text{O}_5$  [19] – (а). Фазовая диаграмма тройной системы  $\text{Li}_2\text{O-MgO-Nb}_2\text{O}_5$ : политермическое сечение при постоянном значении  $\text{Li/Nb}=48.6/54.2$  [20] – (б)

Изотермические сечения фазовой диаграммы системы  $\text{Li}_2\text{O-MgO-Nb}_2\text{O}_5$  при 1543, 1523, 1498, 1473, 1438 и 1173 К хорошо проиллюстрированы в работе [20]. Показано, что при содержании  $\text{MgO}=8$  мол. % процесс кристаллизации начинается при 1546 и завершается при 1533 К. Между 1533 и 1453 К система однофазна и содержит только твёрдый раствор  $\text{LiNbO}_3$ . Ниже 1453 К система становится двухфазной с содержанием X (не идентифицированная фаза) и  $\text{LiNbO}_3$ . Граница образования двухфазной системы показана на рисунке 1.2б. Показано, что выращивание кристалла  $\text{LiNbO}_3$  с содержанием  $\text{MgO}$  без образования второй фазы возможно при  $\text{MgO} \leq 5.5-6$  мол. % [20].

## 1.2. Структура, точечные и поляронные дефекты в номинально чистых и легированных кристаллах ниобата лития

### 1.2.1. Особенности структуры, собственные дефекты в номинально чистых кристаллах ниобата лития

Согласно рентгеноструктурным исследованиям структуру метаниобата лития  $\text{LiNbO}_3$  можно описывать в двух сингониях: ромбоэдрической (тригональной) и гексагональной [21, 22]. Периоды элементарной ячейки в гексагональной установке составляют  $a=5.1483$  и  $c=13.8631$  Å с пространственной группой симметрии  $R\bar{3}c$  ( $C_{3v}^6$ ), в ромбоэдрической (тригональной сингонии) –  $a=5.4944$  Å и  $\alpha^*=55^\circ 52'$  [21, 22]. На элементарную ячейку гексагональной упаковки приходится 6 формульных единиц (две на ромбоэдрическую). Кислородные атомы расположены в

планарных плоскостях, перпендикулярных полярной оси (Z), и формируют искаженную октаэдрическую структуру [11, 21, 22], рисунок 1.3а. Кислородные октаэдры заняты на 1/3 атомами Nb, 1/3 – атомами Li и 1/3 октаэдров остаются пустыми [22]. Для стехиометрического состава вдоль полярной оси наблюдается следующий порядок чередования катионов ...-Nb-Li-□-Nb-Li-□-Nb-Li-□-... (□ – пустой октаэдр) [22]. Каждый кислородный октаэдр имеет общие грани с соседними октаэдрами, тем самым происходит формирование непрерывного кислородно-октаэдрического ряда вдоль оси Z: ...-NbO<sub>6</sub>-LiO<sub>6</sub>-□O<sub>6</sub>-.... Причём каждый кислородный октаэдр повернут друг относительно друга на 120° [22]. Чередование кислородных слоёв в элементарной ячейке не формирует колонны октаэдров строго параллельно тригональной оси, что отличает структуру LiNbO<sub>3</sub> от идеальной гексагональной плотноупакованной структуры, вместо этого каждый слой октаэдров смещён относительно следующего так, что вдоль направления полярной оси наблюдаются спиралеобразные колонны [22].

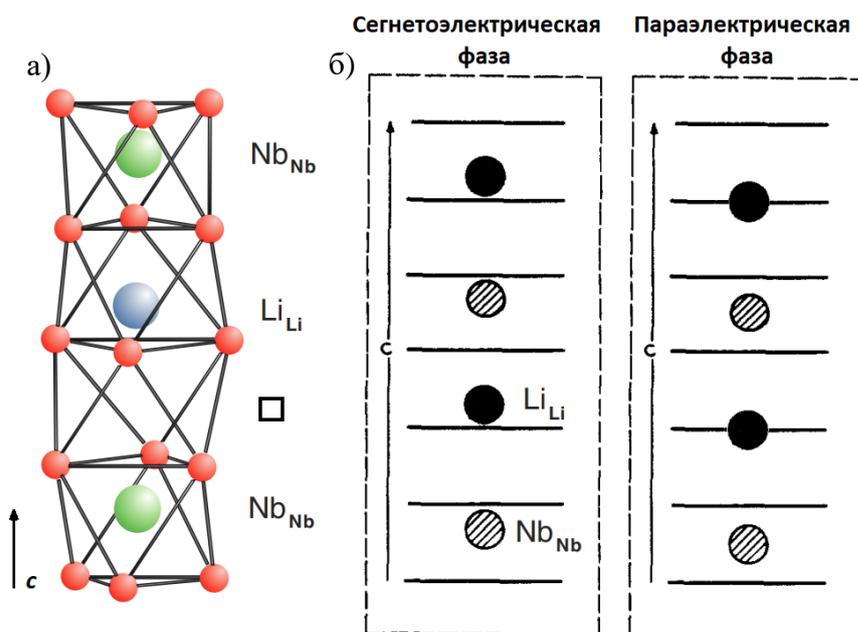


Рисунок 1.3 – Структура стехиометрического (R=1) кристалла ниобата лития – (а). Показано чередование катионов Li<sup>+</sup>, Nb<sup>5+</sup> и вакансий (□) вдоль полярной оси, а также расположение катионов Li<sup>+</sup> и Nb<sup>5+</sup> в сегнетоэлектрической и параэлектрической фазах относительно кислородных плоскостей – (б). Рисунки выполнены на основании работ [21, 23]

При температурах ниже 1424 К кристалл LiNbO<sub>3</sub> находится в нецентросимметричной сегнетоэлектрической фазе благодаря смещению подрешеток ионов Li<sup>+</sup> и Nb<sup>5+</sup> относительно кислородной подрешетки вдоль направления полярной оси на 0.44 и 0.26 Å, соответственно [11, 22, 24]. На фазовой диаграмме сегнетоэлектрический переход находится в области гомогенности

(рисунок 1.36) и увеличение  $\text{Li}_2\text{O}$  приводит к увеличению температуры Кюри ( $T_C$ ) [25]. При переходе в сегнетоэлектрическую фазу кислородные октаэдры слегка искажаются вследствие изменения длин связей Nb-O и Li-O [22]. При этом пять связей Nb-O являются ковалентными, а одна – электростатической. Атомы Li аналогичным образом формируют три коротких и три длинных связей, но только электростатических [22]. При этом литиевый октаэдр независимо от состава кристалла всегда больше ниобиевого, что определяет особенности механизмов внедрения примесных элементов в структуру кристалла [21, 22]. Смещение иона  $\text{Nb}^{5+}$  вдоль полярной оси от центра кислородного октаэдра  $\text{O}_6$  ведёт к uncompensated дипольному моменту, что обуславливает сегнетоэлектрические свойства кристалла [22]. В параэлектрической фазе ( $T_C=1484\text{ K}$ ) структура кристалла центросимметрична, рисунок 1.36 [21].

В номинально чистых нестехиометрических кристаллах и в легированных кристаллах  $\text{LiNbO}_3$  распределение основных (Li и Nb) и примесных катионов по октаэдрам вдоль полярной оси чрезвычайно сложное, существенно зависящее от состава кристалла. Обычно исследования распределения основных и примесных катионов проводятся методом полнопрофильного рентгеноструктурного анализа (метод Ритвельда) с использованием вакансионных моделей или сплит-моделей [25-34]. На основе рентгеноструктурного анализа предложено, что в структуре кристалла  $\text{LiNbO}_3$  конгруэнтного состава избыточные атомы ниобия преимущественно внедряются в позиции лития (дефект  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ ), так как размеры литиевого октаэдра больше, чем ниобиевого [25]. Согласно закону Гольдшмидта изоморфизм возможен, благодаря близким ионным радиусам  $\text{Li}^+$  и  $\text{Nb}^{5+}$  (68 и 66 пм) [35]. Данная модель хорошо согласуется с данными работ [36, 37], в которых увеличение плотности кристалла происходит при уменьшении величины R.

Для сохранения электронейтральности кристалла необходимо, чтобы эффективный заряд избыточного иона  $\text{Nb}^{5+}$  (дефект  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ ) относительно решетки,  $4|e|$ , где  $e$  – заряд электрона, компенсировался четырьмя вакансиями по литию,  $V_{\text{Li}}$  (модель литиевых вакансий,  $[\text{Li}_{1-5x}\text{Nb}_x\text{O}_{4x}][\text{Nb}][\text{O}_3]$ ), таблица 1.1 [26, 36]. Увеличение плотности кристалла с уменьшением стехиометрии и компенсацию избыточного заряда дефекта  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  можно объяснить и с точки зрения образования ниобиевых вакансий ( $V_{\text{Nb}}$ ). На основе рентгеноструктурных исследований кристалла  $\text{LiNbO}_3$  была предложена другая вакансионная модель: модель ниобиевых вакансий,  $[\text{Li}_{1-5x}\text{Nb}_{5x}][\text{Nb}_{1-4x}\text{O}_{4x}][\text{O}_3]$ , где в структуре кристалла образуется 4/5 вакансий по ниобию,  $V_{\text{Nb}}$  в пересчёте на один дефект  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  [25, 27].

Сравнение моделей литиевых и ниобиевых вакансий представлено в работах [27, 38-41]. Модель литиевых вакансий описывает дефектную структуру лучше по данным нейтронографии и рентгенографии в отличие от модели ниобиевых вакансий [27] для кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  с соотношением  $R=0.992, 0.942, 0.887$ . Увеличение стехиометрии приводит к увеличению

периодов  $a$  и  $c$  элементарной ячейки структуры кристалла ниобата лития [27]. С увеличением концентрации ионов  $\text{Nb}^{5+}$  в кристаллической структуре ниобата лития их смещение в основном октаэдре стремится к centrosymmetric position, а ионы  $\text{Li}^+$ , наоборот, стремятся сместиться вдоль полярной оси из центра октаэдра к ближайшей кислородной плоскости [27]. Расчёты из первых принципов (*ab initio*) показали, что модель литиевых вакансий более энергетически выгодна и наиболее стабильно описывает дефектную структуру кристалла  $\text{LiNbO}_3$  конгруэнтного состава по сравнению с моделью ниобиевых вакансий [33, 38]. На основе расчётов частоты мягкой моды и температуры Кюри дефектная структура кристалла  $\text{LiNbO}_3$  лучше описывается в рамках модели литиевых вакансий [41].

Таблица 1.1 – Модели, описывающие распределение точечных дефектов вдоль полярной оси кристалла ниобата лития [25, 26, 27, 33, 38]

Кристаллы	Модель	Формула
$\text{LiNbO}_3$ конгруэнтного состава	Литиевые вакансии	$[\text{Li}_{1-5x}\text{Nb}_x\text{V}_{4x}][\text{Nb}][\text{O}_3]$
	Ниобиевые вакансии	$[\text{Li}_{1-5x}\text{Nb}_{5x}][\text{Nb}_{1-4x}\square_{4x}][\text{O}_3]$
	Локализация ниобия в пустом октаэдре	$[\text{Li}_x][\text{Nb}_y]\text{NbO}_3$ $[\text{Li}_a\text{Nb}_{b1}\square_{c1}][\text{Nb}_{b2}]\text{NbO}_3$
	Сплит-модели	$[\text{Li}_a\text{Nb}_{b1}\square_{c1}][\text{Nb}_{b2}\square_{c2}]\text{O}_3$
	Дефект упаковки	$\dots\text{-Nb-Li-}\square\text{-Li-Nb-}\square\text{-Nb-Li-}\square\text{-}\dots$
$\text{LiNbO}_3:\text{Me}$ (Me – Mg, Zn и др.)	Литиевые вакансии	$[\text{Li}_{1-2x}\text{Me}_x\square_x][\text{Nb}][\text{O}_3]$
	Дефект самокомпенсации	$[\text{Li}_{1-3y}\text{Me}_{3y}][\text{Nb}_{b1-y}\text{Me}_y]\text{O}_3$

В работе [27] рассмотрен анализ дефектной структуры нестехиометрического кристалла  $\text{LiNbO}_3$  с помощью вакансионной модели (впервые предложенной авторами работы [42]), которая учитывает одновременное образование вакансий по кислороду и литию,  $[\text{Li}_{1-2x}\square_{2x}][\text{Nb}][\text{O}_{3-x}\square_x]$ . Однако данная модель противоречит данным по оценке плотности кристалла, и, кроме того, образование вакансий по кислороду энергетически невыгодно [27, 36-38].

Методами нейтронографии и рентгенографии [26] проведён тщательный анализ дефектной структуры конгруэнтного кристалла  $\text{LiNbO}_3$ . Предложен ряд всевозможных вариантов моделей, описывающих распределение собственных дефектов по узлам кристаллической решетки конгруэнтного кристалла  $\text{LiNbO}_3$ , начиная от самых простых моделей (модель литиевых и ниобиевых вакансий) и заканчивая сплит-моделями, в которых, например, часть избыточных атомов ниобия внедряется как в позиции лития, так и в позиции пустого октаэдра. Часть из них представлена в таблице 1.1. По результатам исследования [26] было

установлено, что модель литиевых вакансий в лучшей степени описывает структуру конгруэнтного кристалла  $\text{LiNbO}_3$ . Однако модели, в которых избыточный ниобий полностью или частично внедряется в пустой октаэдр, также дают хорошее описание дефектной структуры данного кристалла.

Стоит отметить, что результаты уточнения тонких особенностей дефектной структуры чувствительны к выбору соответствующего фактора атомного рассеяния в рентгеноструктурном анализе и к упорядочению дефектов в структуре кристалла, что затрудняет согласованность конкретной модели дефектов. В этой связи авторы работ [40, 43-45] для описания физических свойств кристалла с учетом его дефектной структуры используют ряд сплит-моделей. При этом в теоретических расчётах рассматривают новые модели, описывающие дефектное состояние кристалла.

На основе анализа частотной зависимости  $E(\text{TO}_1)$  и  $A_1(\text{TO}_{1-4})$  фундаментальных фононов кристаллической решетки от состава кристалла установлено, что дефектную структуру кристалла  $\text{LiNbO}_3$  разного состава можно описывать в рамках сплит-модели, объединяющей модели ниобиевых и литиевых вакансий, причём последняя доминирует с конгруэнтным составом  $R \approx 0.946$  [40].

Более специфическая модель предложена на основе данных по электронной микроскопии высокого разрешения [43]. Установлено, что дефектная структура нелегированных кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  разного состава ( $R=0.91, 0.945, 0.98$ ) строится на модели ниобиевых вакансий и модели кластерных включений  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  с размерами  $1.0 \times 1.5$  нм [43].

Компьютерное моделирование кластеров  $\text{MeO}_6$  ( $\text{Me} - \text{Li}, \text{Nb}$ ) в структуре кристалла ниобата лития [38] показывает, что возможны и стабильны две структурные модификации, незначительно отличающиеся по энергии. Энергия кристаллической решётки, приходящаяся на элементарную ячейку в структуре обеих модификаций, отличается лишь на 0.3 %. Одна модификация структуры представляет «нормальный» порядок чередования катионов  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Nb}^{5+}$  и вакансии вдоль полярной оси:  $\dots\text{-Li-Nb-V-Li-Nb-V}\dots$  (псевдоильменитовое упорядочение), во второй модификации порядок чередования соответствует:  $\dots\text{-Li-Nb-V-Nb-Li-V}\dots$  (ильменитовое упорядочение) [44]. Периоды элементарной ячейки при этом увеличиваются в среднем на 2 % по сравнению со структурой с псевдоильменитовым упорядочением [45]. В этой связи предполагается, что возможно существование кластерных включений ильменитовой структуры в «нормальной» структуре кристалла  $\text{LiNbO}_3$ , что позволяет расширить уже имеющиеся дефектные модели. Факт одновременного сосуществования кластеров двух структурных модификаций может подтверждать наличие «лишних» малоинтенсивных линий (не соответствующих фундаментальным колебаниям решетки) в спектре комбинационного

рассеяния света (КРС) [24, 46]. При этом количество «лишних» линий приблизительно равно количеству линий, соответствующих фундаментальным колебаниям решетки.

В работе [44] предложено, что наличие дефектов  $V_{Nb}$  в структуре с «нормальным» порядком чередования катионов вдоль полярной оси кристалла  $LiNbO_3$  можно интерпретировать как структуру кристалла с ильменитовым упорядочением в рамках модели литиевых вакансий. Авторы работы [45] утверждают, что в спектре КРС слабый максимум при  $738\text{ см}^{-1}$  соответствует фону в структуре ильменитовой упаковки кристалла  $LiNbO_3$ . В спектре КРС кристалла  $LiNbO_{3\text{конг}}$  относительно спектра  $LiNbO_{3\text{стех}}$  в  $180^\circ$  геометрии рассеяния в поляризациях (YX), (XY), (YY), (XX) данный максимум уверенно проявляется при возбуждении спектров как в видимой, так и ближней ИК области [47]. Новые исследования ядерной спектроскопии (спектроскопия Резерфордовского обратного рассеяния в режиме каналирования, ядерный магнитный и квадрупольный резонансы и т.д. [48]) подтверждают данные о существовании комплексных дефектов кристалла ниобата лития конгруэнтного состава, то есть сосуществование комбинации ильменитового чередования вдоль оси Z и чередования описываемого моделью литиевых вакансий [48]. При этом позиция избыточного атома Nb не эквивалентна позиции Li «нормальной» структуры в октаэдре [48].

В недавних работах [49, 50] на рентгенограмме номинально чистых и легированных кристаллов ниобата лития обнаружены слабые сверхструктурные отражения, запрещённые для пространственной группы симметрии  $R3c$ . Качественный фазовый анализ показал, что данные отражения не относятся ко второй фазе. Индексирование данных линий в гексагональной сингонии ( $a=5.1494$ ,  $c=13.8619\text{ \AA}$ ) позволяет утверждать, что они обусловлены удвоенным периодом  $a'=2a$  элементарной ячейки кристалла [49, 50]. Данные хорошо коррелируют с данными о «лишних» линиях, проявляющихся в фононных спектрах КРС номинально чистых и легированных кристаллов  $LiNbO_3$  [46, 49].

### **1.2.2. Собственные, примесные дефекты и пороговые эффекты в кристаллах ниобата лития, легированных цинком и магнием в широком диапазоне концентраций**

Для легированных кристаллов  $LiNbO_3$  модель дефектной структуры и механизм вхождения легирующей примеси в решетку кристалла будет зависеть от вида и концентрации легирующей примеси. При этом вхождение легирующих элементов имеет явно выраженный пороговый характер. При определённых (пороговых) концентрациях легирующих металлов физические характеристики кристалла (температура Кюри, периоды кристаллической решётки, проводимость и т.д.) меняются скачкообразно [24, 31, 34, 51-53]. Пороговые значения для двухвалентных ( $Mg^{2+}$  и  $Zn^{2+}$ ) ионов равны 5-6 и 6-8 ат. % и трёхвалентных ( $In^{3+}$  и  $Sc^{3+}$ ) – 1.5-2 ат.

% [28]. При этом в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  концентрационных порогов может быть больше двух [54]. Воздействие легирующих «нефоторефрактивных» катионов  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и др. на оптические свойства и композиционную однородность кристалла  $\text{LiNbO}_3$  сводится, в основном, к изменению порядка чередования вдоль полярной оси основных ( $\text{Li}^+$  и  $\text{Nb}^{5+}$ ) и следовых количеств примесных катионов металлов, собственных точечных и комплексных дефектов. При этом существенным технологическим преимуществом легирования кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  цинком по сравнению с легированием магнием является то, что при изменении концентрации  $\text{Zn}$  в кристалле происходит более плавное изменение состояния дефектности и его физических характеристик, чем при изменении концентрации  $\text{Mg}$  [55].

Из-за большего размера литиевого октаэдра относительно ниобиевого, расстояния между ионами  $\text{Li}^+$  и ближайшими ионами  $\text{O}^{2-}$  составляют 2.072 и 2.273 Å, тогда как для иона  $\text{Nb}^{5+}$  – 1.885 и 2.102 Å [29]. Соответственно, механизм вхождения при малой концентрации легирующей примеси цинка и магния в решетку кристалла  $\text{LiNbO}_3$  преимущественно начинается с внедрения в литиевые позиции. При легировании малыми концентрациями  $\text{Mg}$  и  $\text{Zn}$  механизм вхождения определяется внедрением в позиции лития с одновременным уменьшением количества дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  [28, 32, 56]. На основании периодов элементарной ячейки ( $a$ ,  $c$ ), величины  $R$ , данных о плотности кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$  и предположении об отсутствии кислородных вакансий (число атомов  $\text{O}$  в соединении равно 3) установлено, что полное вытеснение ионов  $\text{Nb}^{5+}$  ионами  $\text{Mg}^{2+}$  из литиевых базовых позиций наблюдается начиная с концентрации  $\text{MgO}=3.0$  мол. % [32]. При более высоких концентрациях  $3.0 \leq \text{MgO} \leq 8.0$  мол. % магний изоморфно внедряется в базовые позиции лития, при  $\text{MgO} > 8.0$  мол. % он уже входит в структуру, как в литиевые, так и ниобиевые позиции [32].

Благодаря более плавному вхождению  $\text{Zn}$  в кристаллическую решетку  $\text{LiNbO}_3$  с увеличением концентрации в концентрационном поведении состояния дефектности возможно существование несколько промежуточных этапов по сравнению с кристаллами  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ . Согласно зависимостям периодов элементарной ячейки от концентрации цинка,  $a(\text{C}_{\text{Zn}})$  и  $c(\text{C}_{\text{Zn}})$ , в кристалле  $\text{LiNbO}_3$  установлено, что при концентрациях  $0 < \text{Zn} < 2.87$  ат. % происходит постепенное вытеснение дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  и  $\text{V}_{\text{Li}}$  с незначительным увеличением количества дефектов  $\text{V}_{\text{Li}}$  [30, 56]. По данным работы [57] порядка 60% дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}-4\text{V}_{\text{Li}}^{-}$  замещается на дефекты  $\text{Zn}_{\text{Li}}^{+}-\text{V}_{\text{Li}}^{-}$ . При концентрациях  $2.87 < \text{Zn} < 5.2$  ат. % наблюдается полное исчезновение пар  $\text{Nb}_{\text{Nb}}-\text{Nb}_{\text{Li}}$  октаэдров с общей гранью, что говорит о первой «пороговой» структурной перестройки. Оставшиеся ~40% дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}-4\text{V}_{\text{Li}}^{-}$  замещаются на дефекты  $\text{Zn}_{\text{Li}}^{+}-\text{V}_{\text{Li}}^{-}$  [28, 57]. При концентрации  $\text{Zn} > 5.2$  ат.% происходит одновременное внедрение цинка в две базисные катионные позиции [29, 30, 58]. Поскольку пары дефектов  $\text{Zn}_{\text{Nb}}$  и  $\text{Zn}_{\text{Li}}$  присутствуют в структуре кристалла, есть малая вероятность образования дефектов  $\text{Zn}_{\text{Nb}}-\text{Zn}_{\text{Li}}$  [28]. Метод EXAFS (Extended

X-ray absorption fine structure) указывает на доминирование дефекта  $Zn_{Li}$  в диапазоне от 7.3 до 11.1 мол. % в кристалле. При этом вероятность образования дефекта самокомпенсации  $Zn_{Nb}-Zn_{Li}$  крайне мала [59]. Моделирование EXAFS и сравнение с экспериментальными результатами показывает, что дефект  $3Zn_{Li}-Zn_{Nb}$  имеет в три раза меньшую энергию, чем связанный дефект  $Zn_{Li}-V_{Li}$  [60, 61]. Однако, внедрение Zn в базисную позицию Nb при высокой концентрации легирующей примеси составляет лишь 5% от общего количества Zn в структуре кристалла [59]. Кроме того, изоморфное замещение лития цинком приводит к изменению квазиупругой постоянной, то есть к усилению химической связи с ближайшими атомами кислорода [59].

Цикл работ [29, 34, 55] посвящён тщательному рентгеноструктурному анализу в области концентрационного порога ( $ZnO \sim 6.68$  мол. % в расплаве) структуры кристаллов  $LiNbO_3:Zn$ , полученных из расплава с содержанием  $[ZnO]=6.12-7.80$  мол. %. В области концентрационного порога характеристики расплава и свойства выращенных из него кристаллов испытывают аномальные изменения, вследствие изменения состояния дефектной структуры ниобата лития [55, 34]. Кристалл  $LiNbO_3:Zn$  ( $ZnO=6.12$  мол. % в расплаве) имеет дефектную структуру катионной подрешетки, в которой дефект  $Nb_{Li}$  и вакансии по ниобию отсутствуют, а цинк встраивается в регулярные литиевые позиции и остаётся часть (4 %) литиевых вакансий. Дефектная модель соответствует формуле  $[Li_{0.95}Zn_{0.01}\square_{0.04}]NbO_3$ . Увеличение Zn до 5.19 мол. % в кристалле  $LiNbO_3$  увеличивает число точечных дефектов: появляются незначительное количество дефекта  $Nb_{Li}$ , а число атомов Zn в позиции лития увеличивается:  $[Li_{0.91}Zn_{0.04}Nb_{0.01}\square_{0.04}]NbO_3$ . Дефектная структура кристаллов  $LiNbO_3:Zn$ , выращенных из расплава с содержанием  $[ZnO]=6.99$  и  $7.80$  мол. %, описывается формулой  $[Li_{0.94}Zn_{0.04}Nb_{0.01}]NbO_3$ , то есть в структуре исчезают вакансии по литию [34].

### 1.2.3. Полярные дефекты в структуре кристалла ниобата лития

Для объяснения некоторых особенностей оптического поглощения, проводимости, фоторефрактивных, люминесцентных свойств и т.д. кристалла  $LiNbO_3$  используют модель, основанную на поляронах [23, 24, 62-65]. Полярон представляет собой автолокализованное состояние электрона (дырки) за счёт индуцированной им поляризации окружающей решетки [63]. В кристалле ниобата лития образуются поляроны малого радиуса, то есть размеры которых много меньше периода решетки, а локализация электронов (дырок) происходит на собственных и примесных дефектах, а также на базисных ионах (Nb, O) [62, 63]. В зависимости от типа локализованного носителя заряда в структуре кристалла существует два типа поляронов: дырочные и электронные. К дырочным поляронам относят  $O^-$  и  $O^-V_{Li}$ , к электронным –  $Nb_{Nb}^{4+}$ , дефекты  $Nb_{Li}^{4+}$ ,  $Fe_{Nb}^{2+}$  и т.д. [8, 62-64, 66]. В конгруэнтном кристалле полярон  $Nb_{Li}^{4+}$  формируется

за счёт возбуждения электрона из валентной зоны или из глубокого донорного уровня ( $\text{Fe}^{2+}$ ), и стабилизацией его искажениями кристаллической решетки [67]. Физические свойства полярона проявляются в электронном парамагнитном резонансе [68], широким поглощением в оптическом диапазоне [8, 62], зависимостью его времени жизни от расстояния до ближайшей глубокой ловушки электронов [69]. Существуют и более сложные поляроны в кристалле  $\text{LiNbO}_3$ : биполяроны  $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+} - \text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}$  и Q-поляроны [23, 70].

### **1.3. Особенности излучательных и безызлучательных процессов в кристаллах ниобата лития различного состава и генезиса**

Одним из применений монокристаллов  $\text{LiNbO}_3$  различного состава является его использование в качестве активной среды квантового оптического генератора или преобразователя частоты лазерного излучения, в том числе и на поляризованных доменных структурах [6, 71]. В процессе распространения лазерного излучения внутри кристалла происходит фотовозбуждение носителей заряда с глубоких уровней энергии (ловушек), и затем под действием диффузии и дрейфа они перемещаются из освещенной лазерным излучением области в неосвещенную с повторным захватом на ловушках. При этом происходит наведение поля пространственного заряда и, соответственно, под действием электрооптического эффекта изменяются показатели преломления кристалла [24]. Фотоиндуцированное изменение показателей преломления (фоторефрактивный эффект) приводит к искажениям фронта световой волны и нарушению генерации лазерного излучения в твердотельных лазерах и оптических преобразователях на основе кристаллов ниобата лития [24, 72]. Эффект фоторефракции зависит от количества глубоких ловушек электронов различного типа в запрещенной зоне кристалла и, как следствие, неразрывно связан с преобразованиями энергии между данными уровнями в процессе электронных релаксаций. Последнее, в свою очередь, будет приводить либо к спонтанным излучательным (люминесценции), либо к безызлучательным переходам. Рассмотрим процессы релаксации свободных носителей заряда с точки зрения особенностей люминесцентных свойств кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  различного состава. В литературе исследованы, в основном, особенности люминесценции ниобата лития в зависимости от состава (величины R и концентрации легирующих примесей), но практически отсутствуют исследования люминесценции в зависимости от технологии получения кристаллов.

В данном обзоре затрагиваются только проблемы излучательной рекомбинации центров свечения матрицы кристалла  $\text{LiNbO}_3$ , и лишь вскользь рассматриваются внутриконтинуальные  $4f^n-4f^n$  переходы РЗЭ и сопутствующие механизмы люминесценции (ур-конверсия, трансфер энергии "матрица-РЗЭ" или "РЗЭ-РЗЭ", нелинейное оптическое

усиление), которые подробно освещены в работах [73-76]. Акцент сделан на исследованиях и анализе литературных данных по собственному свечению матрицы кристалла ниобата лития в зависимости от состава и его предыстории (стехиометрии, типа легирующей примеси и её концентрации, условий отжига и т.д.), так как необходимо установить «причинно-следственные» связи между особенностями свечения матрицы кристалла и дефектами кристаллической решетки. Последнее, в свою очередь, даст необходимую информацию о влиянии эмиссионных свойств матрицы кристалла, например, на люминесценцию РЗЭ и процессы преобразования энергии системы «матрица-РЗЭ».

На основании литературных источников [77-79] люминесценция кристалла  $\text{LiNbO}_3$  наблюдается в двух областях оптического спектра: видимой и ближней ИК. Спектральное распределение интенсивности свечения зависит от многих факторов: таких, как стехиометрия [79, 80], тип и концентрация легирующей примеси [80-83], условия отжига [84, 85], воздействия ионизирующих излучений [86, 87]. Эти факторы изменяют механизмы дефектообразования, распределения дефектов в решетке и зарядовое состояние некоторых переходных металлов без изменения их концентрации в кристалле  $\text{LiNbO}_3$  и, как следствие, меняют каналы излучательной рекомбинации матрицы.

Рассмотрим люминесценцию в видимой области спектра кристалла ниобата лития. Типичный спектр фотолюминесценции стехиометрического монокристалла ниобата лития представлен на рисунке 1.4а, там же в качестве сравнения приведён спектр кристалла конгруэнтного состава в поликристаллическом состоянии (Р) [88]. Неполяризованная люминесценция в видимой области зависит от длины волны возбуждающего излучения, и возбуждение большей энергией приводит к активации собственной люминесценции кислородно-октаэдрических  $\text{Nb}_{\text{Nb}}\text{O}$ -групп при 440 нм (2.82 эВ) [81, 88]. В процессе возбуждения происходит перенос электрона с молекулярной 2p-орбитали кислорода на молекулярную 4d-орбиталь ниобия [89]. Согласно данным электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [67], электроны локализуются на ионах  $\text{Nb}^{5+}$  в основных позициях с образованием полярона малого радиуса («free polaron») –  $\text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}$ , а дырки претерпевают захват на акцепторных центрах, предположительно, на ионах  $\text{O}^-$  («free hole polaron»). Последующая рекомбинация электрона с дыркой сопровождается эмиссией в «синей» области спектра [90]. Стоксовское смещение составляет  $15700 \text{ см}^{-1}$  для собственных  $\text{Nb}_{\text{Nb}}\text{O}$ -групп кристалла  $\text{LiNbO}_3$  [90], что соответствует максимальному квантовому выходу люминесценции данной полосы при возбуждении  $\lambda_{\text{возб}}=260 \text{ нм}$ . В различных источниках [86, 91-92] электронно-дырочная рекомбинация между  $\text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}$  и  $\text{O}^-$  наблюдается в диапазоне 2.9-2.6 эВ. Интенсивность данной люминесценции уменьшается на 50 % от гелиевой температуры до 220 К, при комнатной температуре она практически отсутствует [67, 86]. Кроме того, уместно отметить, что положение полосы собственной люминесценции в кристаллах  $\text{ANbO}_3$  (А – Li, Na,

К и т.д.) зависит от типа иона А. В ниобате натрия ( $\text{NaNbO}_3$ ) пик люминесценции пар  $\text{Nb}_{\text{Nb}}\text{-O}$ , вследствие большого ионного радиуса  $\text{Na}^+$  (98 пм), смещается в длинноволновую область и проявляется уже при 480 нм (2.59 эВ) [67]. Время жизни данной полосы излучения описывается моноэкспоненциальной компонентой и составляет по разным литературным источникам от 0.22 до 130 мкс [67, 86, 93].

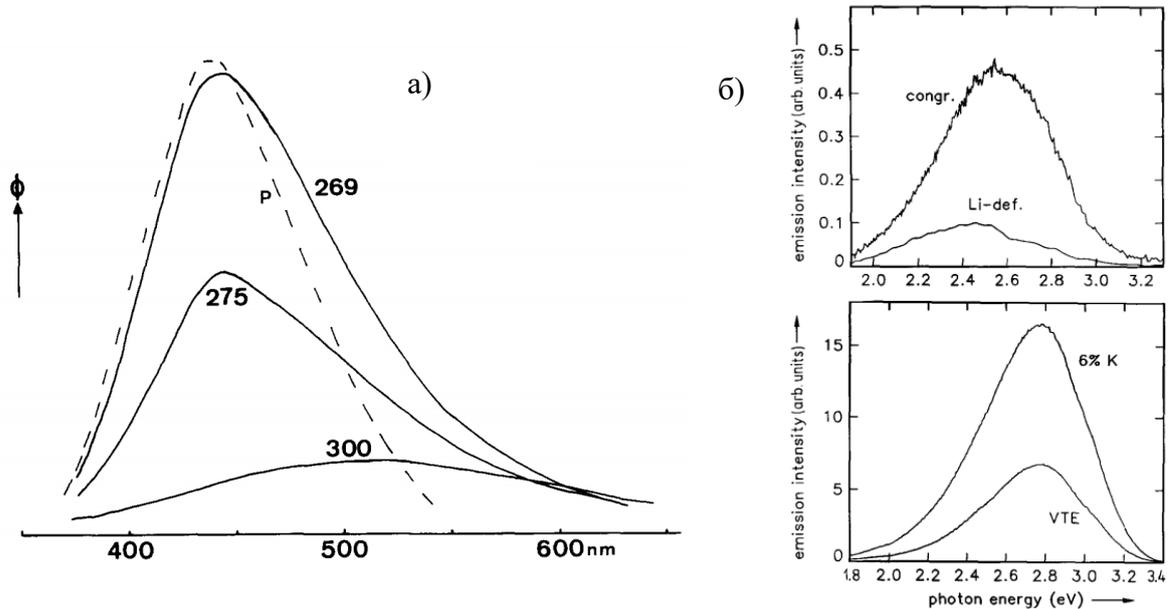


Рисунок 1.4 – Спектры фотолюминесценции: (а) – кристалла  $\text{LiNbO}_3$  конгруэнтного состава при разных уровнях возбуждения ( $\lambda_{\text{возб}}=269, 275$  и  $300$  нм) и их сравнение со спектром поликристалла (P) [88]; (б) – кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  конгруэнтного и стехиометрического составов (верхний график); кристаллов, полученных по технологии VTE (Vapor transport equilibration) и HTTSSG (нижний график) [80]

Люминесценция между  $\text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}$  и  $\text{O}^-$  зависит от стехиометрии и метода выращивания кристалла  $\text{LiNbO}_3$ , рисунок 1.4б. Увеличение дефицита по литию в кристалле приводит к значительному падению люминесцентного сигнала, и пик смещается в длинноволновую область ( $2.8 \text{ эВ} \rightarrow 2.4 \text{ эВ}$ ) подобно изменению длины волны возбуждающего излучения от 269 на 300 нм, рисунок 1.4б. Максимальная интенсивность свечения наблюдается в кристалле  $\text{LiNbO}_3$ , состав которого близок к стехиометрическому, полученном из конгруэнтного расплава в присутствии флюса  $\text{K}_2\text{O}=10.9$  мол. % [80]. Это говорит о том, что увеличение величина R приводит к росту излучательной рекомбинации  $\text{Nb}_{\text{Nb}}\text{O}$  пар [80]. Аналогичные закономерности наблюдаются в спектрах рентгенолюминесценции номинально чистых кристаллов различного состава (R) [91, 92].

Стоит отметить, что возбуждение люминесценции кристалла  $\text{LiNbO}_3$  конгруэнтного состава, и кристаллов, легированных  $\text{Ni}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  или  $\text{Eu}^{3+}$ , рентгеновским излучением показывает

собственное свечение  $Nb_{Nb}-O$  пар при 425 нм (2.92 эВ) при  $T=15$  К, и оно не зависит от радиационно-наведённых дефектов в процессе возбуждения [91]. Так, в процессе 2-х часового воздействия рентгеновским излучением в спектрах поглощения номинально чистых кристаллов  $LiNbO_3$  наводятся три полосы поглощения при 1.6, 2.3 и 3.3 эВ, природа которых связана с поляронами малого радиуса и дырочными поляронами [92].

В легированных кристаллах  $LiNbO_3:Zn$  спектр возбуждения имеет широкую полосу при 4.3 эВ [80]. При возбуждении энергией 4.3 эВ положение максимума полосы излучения при 2.7 эВ не зависит от концентрации Zn в кристалле, а интенсивность увеличивается на порядок, рисунок 1.5. Аналогичная закономерность наблюдается при легировании магнием кристалла  $LiNbO_3$  [81]. Это обусловлено уменьшением количества собственных точечных дефектов ( $Nb_{Li}$ ,  $V_{Li}$ ) по мере увеличения концентрации примеси (Zn или Mg) в кристалле ниобата лития. Выше пороговых концентраций  $ZnO > 7.00$  мол. % интенсивность люминесценции выходит на насыщение [80]. Легирование 4-мя мол. % MgO уменьшает ширину на полувысоте пика люминесценции до 80 нм. Положение пика зависит от энергии возбуждения: смещение в коротковолновую область длины волны возбуждающего излучения ( $\Delta\lambda_{возб}=100$  нм) приводит к изменению положения пика люминесценции на 35 нм [81]. Пороговое значение, при котором резко растёт интенсивность люминесценции центра свечения  $Nb_{Nb}-O$ , составляет  $MgO=4.0$  мол. % [81].

Время жизни ( $\tau$ ) оценивали в работе [81] на основании данных по затуханию фотолюминесценции, возбуждаемой эксимерным лазером ( $\lambda_{возб}=249$  нм) с длительностью импульса 20 нс. Для кристалла  $LiNbO_3$  конгруэнтного состава время жизни не зависит от температуры (100-300 К), рисунок 1.5 [81], а при температуре выше 200 К все легированные кристаллы показывают отсутствие зависимости  $\tau$  от температуры [81]. В кристаллах  $LiNbO_3:Mg$  выше порогового значения концентрации ( $>4.00$  мол. % MgO) время жизни выше, чем в допороговых кристаллах [81]. Аппроксимация кинетики фотолюминесценции описывается в рамках модели излучательной рекомбинации случайно распределённых доноров и акцепторов в кристалле и подтверждает природу люминесценции, связанной с рекомбинационными процессами свободного электрона проводимости или его локализованного состояния (поляроны малого радиуса типа  $Nb_{Nb}^{4+}$ ) в запрещенной зоне с дырочными центрами захвата (дырочный полярон типа  $O^-$ ) [81]. Изменение электрон-фононного взаимодействия при концентрации 4.00 мол. % MgO может быть ответственно за изменения поведения времен жизни для слабо и сильно легированных кристаллов: в «жесткой» решетке происходит увеличение времени затухания [81].

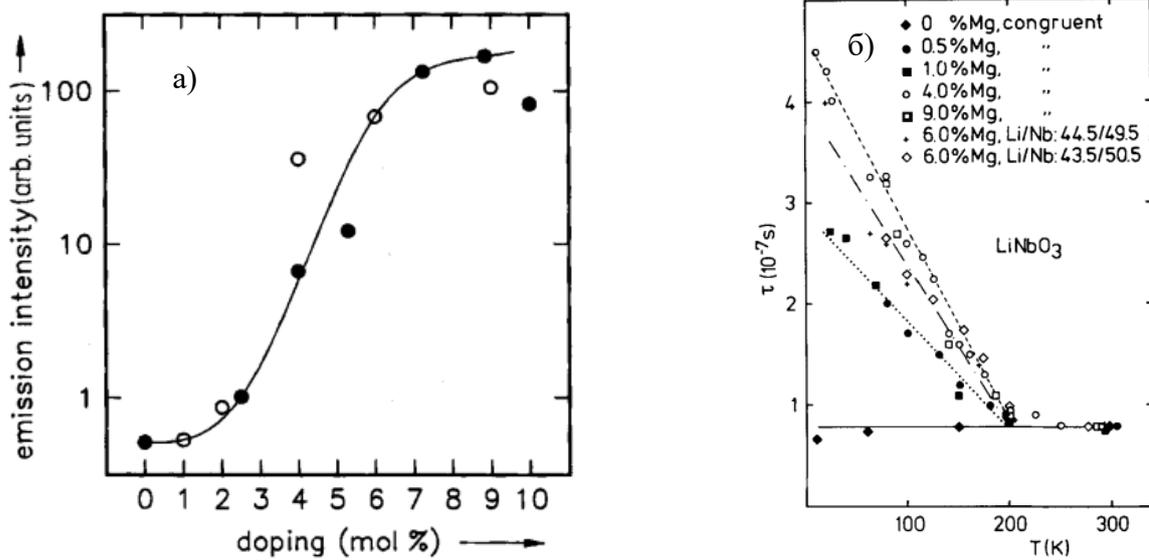


Рисунок 1.5 – Зависимость интенсивности пика при 2,7 эВ от концентрации ZnO (●) и MgO (○) в расплаве при возбуждении 4.6 эВ ( $T=80$  К) – (а). Температурное изменение времени жизни для серии кристаллов ниобата лития различного состава – (б) [80, 81]

Согласно исследованиям кинетики люминесценции, в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  наблюдается две величины времени жизни: в наносекундном ( $\tau_1=50$  нс) и микросекундном диапазоне [80]. Последнее не наблюдается в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$  [80]. Уменьшение температуры среды увеличивает время  $\tau_1$ . При этом в сильно легированных кристаллах  $\text{LiNbO}_3$  ( $\text{ZnO}=7.2$  или  $\text{MgO}=6.0$  мол. %) значения времен жизни в два раза больше, чем в номинально чистых и низколегированных кристаллах [80]. По данным кинетики затухания люминесценции при температуре жидкого гелия в кристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$  в рекомбинационных процессах участвуют два центра люминесценции (собственная люминесценция  $\text{Nb}_{\text{Nb}}-\text{O}$  и центры свечения с участием  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ ) [94]. В работе [94] зарегистрирована дополнительную полосу люминесценции при 3.7 эВ (в области края поглощения) в кристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$  при возбуждении импульсным пучком электронов. Данная полоса практически не зависит от температуры (100-450 К), то есть данный центр является стабильным [94].

Исследование эволюции спектра фотолюминесценции кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$  ( $\text{Mg}=3.0$  и  $7.0$  мол. %) во времени (time-resolved photoelectron spectroscopy), показывает распределение интенсивности свечения  $I(t, \lambda)$  с максимумом при 2.62 эВ в спектральном диапазоне от 400 до 650 нм и во временном диапазоне от  $10^{-9}$  до  $6 \cdot 10^{-6}$  с при  $T=150$  К [95]. Авторы предполагают, что фотолюминесценция при 2.62 эВ является результатом поляронной рекомбинации  $\text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}$  и  $\text{O}^-$ . При этом кинетика затухания данной полосы излучения описывается двумя экспоненциальными функциями. Для кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$  ( $\text{Mg}=7.0$  мол. %) величины длительности свечения  $\tau_1=12$

мкс и  $\tau_2=1.1$  с, для  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(\text{Mg}=3.0 \text{ мол. \%})$  –  $\tau_1=2$  мкс и  $\tau_2=0.1$  мс [95]. Быстрая релаксация обусловлена рекомбинацией с перескоком в одном месте (с одного узла кристаллической решетки на другой), тогда как медленная релаксация может быть объяснена насыщением ловушек, что приводит к прыжковой проводимости поляронов («hopping») [95]. Разница между длительностями свечения в зависимости от концентрации Mg в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(\text{Mg}=3.0 \text{ мол. \%})$  и  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(\text{Mg}=7.0 \text{ мол. \%})$  обусловлена образованием в последнем дефектов  $\text{Mg}_{\text{Nb}}$  и изменением поляронной проводимости [95]. В другой работе [79] выявлены две отчетливые компоненты затухания люминесценции пикосекундного диапазона в кристаллах  $\text{LiNbO}_3$  конгруэнтного состава и  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(4.2 \text{ и } 6.5 \text{ мол.\% MgO})$ . Изменение состава кристалла (стехиометрии и/или концентрации легирующей примеси Mg) в значительной степени влияет на более продолжительную компоненту длительности свечения. Так, близкий к стехиометрическому составу кристалл ( $R \approx 1$ ), полученный по технологии NTTSSG, и кристалл, легированный 1 мол. % MgO, имеют сопоставимые по величине длительности свечения. В конгруэнтном кристалле преобладает короткая компонента затухания, а легирование Mg приводит к увеличению продолжительной компоненты длительности свечения. Наличие обоих компонент затухания авторами обсуждается на основе модели автолокализованных экситонов [79, 96]. Предложено, что компонента с меньшей длительностью свечения обусловлена синглетным состоянием экситонов, которые не могут мигрировать через кристаллическую решетку из-за очень короткого собственного времени жизни, а продолжительная компонента обусловлена триплетным состоянием экситонов, рекомбинация которых наблюдается вблизи дефектных центров.

Стоит отметить, что интенсивность полосы люминесценции при 2.5 эВ, разложение которой даёт две индивидуальные полосы излучения 2.8 и 2.4 эВ, растёт, если температура увеличивается в диапазоне (100-230 К), что говорит о процессах рекомбинации электронов и дырок, а также их захвате на ловушках. Последние два процесса являются конкурирующими в ниобата лития. Увеличение интенсивности выше 100 К приводит к термическому высвобождению носителей заряда из ловушек [94]. Положение максимума при 2.4 эВ люминесценции зависит от стехиометрии и состояния образца [86, 91].

Из рисунка 1.4а видно, что форма спектра люминесценции является ассиметричной, что говорит о нескольких перекрывающихся центрах люминесценции в кристаллах в видимой области спектра. Смещение длины волны возбуждающего излучения в «красную» область приводит к активации вторичных центров люминесценции при 520 нм (2.4 эВ) в кристалле  $\text{LiNbO}_3$ , рисунок 1.4а [80, 88]. Избыточный ниобий в позиции лития (дефект  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ ) обуславливает люминесценцию в низкоэнергетической области спектра (при 2.3 эВ) [80, 86, 88], так как в основной позиции для Nb наблюдается более сильное электрон-фононное взаимодействие с

ионами решетки, чем в литиевой позиции. В поликристаллическом состоянии  $\text{LiNbO}_3$  с избытком ниобия (2 мол. %  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) в спектре возбуждения наблюдается два пика при  $\sim 260$  нм и 305 нм. Первый связан с собственной люминесценцией матрицы кристалла, второй – с дефектным центром  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ , излучение которого наблюдается в области 500-600 нм (2.48-2.07 эВ) [86]. В монокристалле  $\text{LiNbO}_3$  конгруэнтного состава наблюдается только люминесценция от центров свечения с участием точечных дефектов типа  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ ,  $\text{V}_{\text{Li}}$  и др. [86]. Стоит отметить, что люминесценция при 520 нм проявляется и в кристалле стехиометрического состава, но её интенсивность гораздо меньше [86, 88]. Из-за высокой вероятности безызлучательных процессов интенсивность полосы излучения при 520 нм в стехиометрическом кристалле при комнатной температуре и значение времени жизни ( $\tau=0.08$  мкс) малы [86, 91]. Необходимо учитывать, что люминесценция, возбуждаемая в ультрафиолетовой (УФ) области, будет зависеть от особенностей структурного состояния исследуемого образца, так как в поликристаллическом состоянии поверхность играет большую роль в процессах излучательной рекомбинации. В приповерхностной области доминирующий вклад в люминесцентный сигнал вносит собственное свечение  $\text{Nb}_{\text{Nb}}\text{-O}$  пар при 2.8 эВ [86, 88]. Данная люминесценция будет наблюдаться только при условии возбуждения люминесценции в УФ области спектра. Причём, согласно данным по катодолуминесценции, основной вклад в этот люминесцентный сигнал вносят полосы излучения при 525 и 580 нм, обусловленные центрами свечения с участием дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  [87, 97].

Квантово-механические расчёты электронной структуры ниобата лития показали, что возможно существование дефекта в виде стабильной гайтлер-лондоновской биполярной пары  $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}\text{-Nb}_{\text{Nb}}^{4+}$ , оптические переходы которой находятся в видимой области спектра при 2.3 и 2.0 эВ [70]. В спектре восстановленного кристалла  $\text{LiNbO}_3$  наблюдается широкая полоса поглощения при 2.5 эВ, которая обусловлена образованием стабильной биполярной пары  $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}\text{-Nb}_{\text{Nb}}^{4+}$  [83, 98]. По мере увеличения температуры ( $T=122\text{-}575$  К) происходит постепенная термическая диссоциация биполярных пар на отдельные поляроны малого радиуса (при повторной рекомбинации электронов)  $\text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}$  и  $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ . Поглощение последнего наблюдается в области 1.6 эВ [98]. Полоса поглощения при 1.3 эВ затухает на 98 % в течение 120 нс, благодаря рекомбинации электрона с дырочными центрами или его захвата на дефектах [94].

В кристаллах конгруэнтного состава возможно образование дырочных центров захвата, которые находятся вблизи литиевых вакансий  $\text{O}^-\text{V}_{\text{Li}}$  («bound hole polaron»), что сопровождается увеличением коэффициента поглощения в видимой области при 2.5 эВ [66, 68]. При комнатной температуре или под действием интенсивного освещения наблюдается слабое поглощение данного центра, что, вероятно, обусловлено рекомбинационными процессами с поляронами малого радиуса [8, 91]. Облучение потоком электронов при 77 К приводит к образованию дырочных центров захвата в виде  $\text{O}^-$  и спектр поглощения совпадает со спектром поглощения от

F-центра при 2.6 эВ. Интерпретация полосы поглощения при 2.5 эВ вызывает ряд дискуссий из-за наличия в ней несколько перекрывающихся полос, которые обусловлены биполяронами, дырочными и примесными центрами [66, 67, 94].

В работе [77] показано, что эмиссия кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  разного генезиса (не указано в источнике!) в ближней ИК области спектра, возбуждаемая рубиновым лазером ( $\lambda_{\text{возб}}=696$  нм), представлена широким максимумом ( $\Delta\lambda=200$  нм) при 840 нм (1.48 эВ). Причём она не зависит от ориентации кристалла относительно падающего излучения, но интенсивность полосы находится в прямой зависимости, как от длины кристалла, так и от мощности лазерного излучения [77]. Последнее исключает двухфотонное поглощение из валентной зоны в зону проводимости, следовательно, возбуждение происходит с примесных уровней в запрещенной зоне кристалла [77]. Обнаружено, что при увеличении температуры от 294 до 526 К интенсивность люминесценции убывает по экспоненциальному закону. Энергия активации, соответственно, равна  $E_a=0.28\pm 0.03$  эВ [77]. Предполагается, что центры свечения, участвующие в излучательной рекомбинации, ответственны и за фоторефрактивные свойства кристалла. При этом характерное время затухания соответствует времени, за которое фотоэлектрон будет повторно захвачен на ловушке [77]. Стоит отметить, что в зависимости от времени воздействия лазерного излучения возможна модуляция интенсивности люминесценции между видимой и ближней ИК областями спектра. В частности, с увеличением времени воздействия лазерного излучения ( $\text{N}_2$  лазер,  $\lambda_{\text{возб}}=337$  нм) происходит трансфер энергии между данными максимумами с преобладанием интенсивности в ближней ИК области [89]. В работе [87] интенсивная катодолюминесценция с максимумом при 800 нм в ближнем ИК диапазоне может также возникать и после приложения механического воздействия на поверхность кристалла. Профиль поляронной люминесценции от глубины возбуждения, полученный при исследовании спектра КРС, показывает более высокую интенсивность на поверхности, чем в глубине, причём на глубине порядка 7 мкм поляронная люминесценцию тушится [99].

Спектр поляронной люминесценции конгруэнтного кристалла, возбуждаемый как в ближней УФ области, так и в видимой области, состоит из двух перекрывающихся максимумов (рисунок 1.6а) [78, 99-101]. При этом высокоэнергетическая полоса излучения (1.5 эВ [8]), как наиболее чувствительная к изменению концентрации лития  $[\text{Li}_2\text{O}]$  в кристалле  $\text{LiNbO}_3$ , обусловлена поляроном малого радиуса  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  [78, 99, 100, 102]. Увеличение количества дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  увеличивает интенсивность данной полосы [101]. Исследование магнитного кругового дихроизма полосы поглощения при 1.6 эВ показывает, что её природа связана с поляроном малого радиуса  $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$  [94, 103]. Низкоэнергетическая полоса люминесценции (1.3 эВ [8]) обусловлена рекомбинацией электрона проводимости с дырочным поляроном  $\text{O}^-$  [101]. С другой стороны, в работе [104] поляронную люминесценцию в кристалле  $\text{LiNbO}_3$  объясняют на

основании «перескока» электрона между центрами  $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}\text{-Nb}_{\text{Nb}}^{5+}$  и  $\text{Nb}_{\text{Li}}^{5+}\text{-Nb}_{\text{Nb}}^{4+}$ . Стоит отметить, что при возбуждении люминесценции в конгруэнтном кристалле  $\text{LiNbO}_3$  в полосе поглощения биполяронов происходит их оптическая диссоциация на поляроны малого радиуса и наблюдается зависимость интенсивности поляронной люминесценции от концентрации полярона [100, 101].

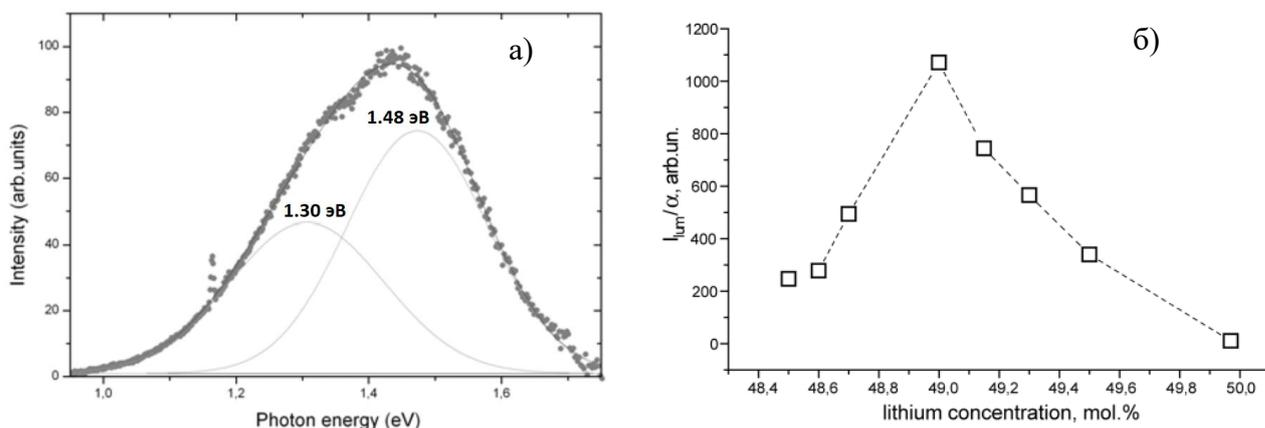


Рисунок 1.6 – Спектр фотолюминесценции в ближней ИК области спектра конгруэнтного кристалла  $\text{LiNbO}_3$  – (а). Зависимость интенсивности люминесценции при 760 нм от концентрации лития в кристалле – (б). Интенсивность нормирована на коэффициент поглощения, соответствующий полосе поглощения биполярона [78, 100]

Поляронная люминесценция чувствительна к стехиометрии: в стехиометрическом кристалле она мала относительно конгруэнтного кристалла и присутствует на уровне фона [99-101]. Максимальная интенсивность поляронной люминесценции наблюдается для кристалла  $\text{LiNbO}_3$  с составом  $[\text{Li}_2\text{O}]=49.02$  мол. %, рисунок 1.6б [100]. Кроме того, спектральное положение люминесцентного гало зависит от технологии выращивания кристалла  $\text{LiNbO}_3$ : кристалл, выращенный из конгруэнтного расплава, показывает один ассиметричный максимум при 800 нм. Кристалл  $\text{LiNbO}_3$ , выращенный из конгруэнтного расплава в присутствии щелочного растворителя  $\text{K}_2\text{O}$ , состав которого близок к стехиометрическому, и кристалл, полученный по технологии двойного легирования, – два явных максимума при 790 и 880 нм ( $I_{880}>I_{790}$ ) [100].

Увеличить интенсивность свечения в ближней ИК области возможно восстановительным отжигом. При этом интенсивность зависит от мощности лазерного излучения накачки (сублинейная зависимость) и указывает на процесс двух-фотонного поглощения [99-102]. Стоит отметить, что скорость изменения интенсивности относительно падающей мощности излучения кристалла  $\text{LiNbO}_3$ , отожжённого в атмосфере  $\text{H}_2$  при 500 °С в течение 11 часов выше, чем в течение 4 часов [99]. За счёт обратной диффузии кислорода и  $\text{Li}_2\text{O}$  в течение восстановительного отжига избыточные электроны в кристалле локализуются на атомах ниобия, находящихся как в

базовых, так и в литиевых позициях, что, как следствие, приводит к образованию биполярных пар [99]. При этом, интенсивность поляронной люминесценции пропорциональна концентрации биполярных пар [99, 100].

При  $T=290$  К поляронный спектр, возбуждаемый третьей гармоникой импульсного YAG:Nd лазера с частотой 200 Гц, описывается двумя экспоненциальными множителями, и величины времени жизни составляют  $\tau_1=0.42$  и  $\tau_2=1.52$  мкс [105], что подтверждает участие двух разных центров в излучательно-рекомбинационных процессах в ближней ИК области [101, 105]. С ростом температуры происходит тушение поляронной люминесценции, энергия активации составляет порядка 0.12-0.22 эВ [78, 104, 105]. Согласно данным работы [105] доминирование безызлучательных процессов поляронной люминесценции начинается при температуре 193 К.

Интересно отметить, что в ближней ИК области наблюдаются излучательные переходы, характерные для  $\text{Cr}^{3+}$  [82, 106, 107]. В спектрах люминесценции кристалла  $\text{LiNbO}_3$ , активированного  $\text{Cr}^{3+}$ , наблюдается широкое гало при 820 нм (1.51 эВ,  $\Delta\lambda = 150$  нм), природа которого связана с электронно-колебательными  ${}^4\text{T}_2$ - ${}^4\text{A}_2$  переходами иона  $\text{Cr}^{3+}$ . Кроме того, наблюдаются чисто электронные  ${}^2\text{E}$ - ${}^4\text{A}_2$  переходы (R-линии) в области  $\sim 735$  нм (1.69 эВ). В кристалле ниобата лития ионы  $\text{Cr}^{3+}$  могут локализоваться в разных позициях. Ионы  $\text{Cr}^{3+}$ , внедряясь в базовые позиции Li и Nb, будут давать спектрально различную люминесценцию. Например, центр люминесценции  $\text{Cr}_{\text{Li}}$  за счёт разной энергии электростатического взаимодействия с окружающими ионами решетки и дефектами даёт три различные R-линии: при 13690, 13620 и 13540  $\text{cm}^{-1}$  (1.70, 1.69 и 1.68 эВ) для  $\beta$ - $\text{Cr}_{\text{Li}}$ ,  $\alpha$ - $\text{Cr}_{\text{Li}}$  и  $\gamma$ - $\text{Cr}_{\text{Li}}$  центров, соответственно [82, 106, 107]. Буквы  $\alpha$  и  $\beta$  обозначают влияние дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  и  $\text{V}_{\text{Li}}$ , а буква  $\gamma$  – отсутствие дефектов вблизи  $\text{Cr}^{3+}$ . Люминесценция  $\gamma$ - $\text{Cr}_{\text{Li}}$  центра наблюдается только в кристалле  $\text{LiNbO}_3$ , состав которого близок к стехиометрическому. В конгруэнтном кристалле происходит уширение R-линий  $\text{Cr}^{3+}$  в 2-2.5 раза относительно кристалла, состав которого близок к стехиометрическому, полученном по VTE технологии [107]. Электронно-колебательные уровни  $\text{Cr}_{\text{Li}}$  и  $\text{Cr}_{\text{Nb}}$  в градиентно-активированных кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{Cr},\text{Mg}$  в нормальных условиях ( $T=300$  К) наблюдаются в виде близко расположенных максимумов при 11363 и 10869  $\text{cm}^{-1}$  (1.41 и 1.35 эВ) [106]. Легирование MgO приводит к «красному» смещению широких полос поглощения  ${}^4\text{A}_2$ - ${}^4\text{T}_2$  и  ${}^4\text{A}_2$ - ${}^4\text{T}_1$  для  $\text{Cr}^{3+}$ , а увеличение концентрации Mg (с 1 до 3 ат.%) уменьшает поглощение  ${}^4\text{A}_2$ - ${}^4\text{T}_2$  полосы за счёт изменения кристаллического поля [82, 108]. При этом при концентрации  $\text{Mg}>2$  ат. %, помимо локализации атомов Mg в позициях ниобия, происходит стимулирование излучательной рекомбинации центра  $\text{Cr}_{\text{Nb}}$  за счёт внедрения атома Mg в междоузлие [108].

При легировании ионами железа поверхности кристалла  $\text{LiNbO}_3$  с помощью магнетронного напыления происходит тушение поляронной люминесценции, вследствие уменьшения избыточных атомов Nb в литиевых позициях [84, 109]. При  $[\text{Fe}]=1$  ат.% в кристалле

$\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$  интегральная интенсивность поляронной люминесценции  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  падает на 50 % [109]. Ионы  $\text{Fe}^{2+}$  представляют донорные центры, и их характерная полоса поглощения наблюдается при 2,66 эВ, интенсивность которой пропорциональна концентрации  $[\text{Fe}^{2+}]$  [83]. После фотовозбуждения ионов  $\text{Fe}^{2+}$  электрон может быть повторно захвачен на  $\text{Fe}^{3+}$  или локализоваться на дефекте  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  с образованием полярона малого радиуса, что приводит к увеличению поляронной люминесценции  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  [83]. В другой работе [104] легирование железом стимулирует поляронную люминесценцию, возбуждаемую в видимой области, кристалла  $\text{LiNbO}_3$ . Спектр состоит из единственной полосы излучения при 1.4 эВ, интенсивность которой растёт с увеличением концентрации  $\text{Fe}=0.02\div 1.00$  мол. % [104]. Повышение температуры приводит к её тушению, почти полное отсутствие свечения наблюдается выше  $T>180$  К [104]. При этом увеличение концентрации железа в кристалле  $\text{LiNbO}_3$  слабо влияет на параметры люминесценции (время жизни, энергию активации и т.д.) [104]. Затухание люминесценции описывается моноэкспоненциальной зависимостью со временем жизни  $\tau=2.3$  мкс для кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$  (0.02 мол. %) и  $\tau=2.0$  мкс для кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$  (0.05 мол. %), лишь говорит об одном центре рекомбинации в данных кристаллах [104].

Процесс рекомбинации с участием атомов Fe можно рассматривать на основе модели двухфотонного поглощения [13, 110, 111]. При этом двухвалентное железо выступает в качестве донора электронов для дефекта  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ , перенос которых сопровождается поглощением кванта света. Затем дефект  $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$  повторно поглощает квант, переходя в метастабильное состояние. Согласно правилу Хунда, основной и возбуждённый термы полярона соответствуют  ${}^2\text{D}_{3/2}$  и  ${}^2\text{D}_{5/2}$  [105]. Полярон в возбуждённом состоянии релаксирует через  ${}^2\text{D}_{5/2}\text{-}{}^2\text{D}_{3/2}$  излучательный переход (поляронная люминесценция) или безызлучательно через зону проводимости, которая представляет собой пустые 4d-орбиталей ниобия регулярной позиции ниобия [105]. Фундаментальные исследования фотолюминесценции проведены на кристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}$  (0.043 мас. %) [112, 113]. При возбуждении линией УФ излучения с длиной волны 266 нм фотолюминесценция в видимой области отсутствует, однако по мере приближения длины волны возбуждающего излучения к видимому диапазону постепенно происходит появление и усиление люминесценции при ~620 нм, обусловленной атомами меди [112]. При возбуждении линией 467 нм в спектре фотолюминесценции кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}$  авторы работы [112] наблюдали широкополосную резонансную люминесценцию ионов  $\text{Cu}^{2+}$  с множественными фоновыми повторениями [112].

Вакуумный отжиг ( $T>973$  К) или отжиг в атмосфере водорода ( $T=1173$  К, 45 мин) показывает увеличение наведённых центров окраски в кристалле  $\text{LiNbO}_3$  и его цвет становится черным за счёт сильной полосы поглощения при ~510 нм, обусловленной потерей кислорода [77]. Исследования катодолюминесценции восстановленного кристалла показывают в спектре три

явных максимума при 410, 525 и 580 нм, интенсивность которых изменяется в ряде  $I_{525} > I_{580} > I_{410}$ . В процессе восстановительного отжига, как известно, происходит выделение  $\text{Li}_2\text{O}$  и  $\text{O}_2$ , доля которых будет зависеть от условий отжига и/или состава кристалла. Природу максимума при 525 нм сравнивают с сильной нестехиометрией на поверхности кристалла из-за десорбции  $\text{Li}_2\text{O}$  в процессе термообработки [87]. В то время как выделение  $\text{Li}_2\text{O}$  сохраняет электронейтральность решетки кристалла, диффузия  $\text{O}_2$  из кристалла в окружающую среду сопровождается обогащением кристалла избыточными электронами [92]. Следовательно, в кристалле под действием восстановительного отжига образуется кислородная вакансия с двумя локализованными электронами. Полоса поглощения в сильно восстановленных кристаллах при 2.6 эВ связана с F-центром, а при 3.2 эВ – с однократно ионизированным F-центром ( $\text{F}^+$ -центр) [92]. Воздействие излучения ксеноновой лампы мощностью 150 Вт при 80 К на восстановленный кристалл  $\text{LiNbO}_3$  приводит к смещению максимума поглощения из видимой в ближнюю ИК область с максимумом при 1.6 эВ. Такое происходит из-за отрыва электрона от F-центра и последующего его захвата на 4d-уровни  $\text{Nb}^{4+}$  [81].

#### **1.4. Эффект фоторефракции в кристаллах ниобата лития различного состава и его зависимость от состояния дефектной структуры кристалла**

Ниобат лития имеет окно прозрачности в области от 0.35 до 5 мкм (3.9-0.25 эВ) [3]. При прохождении лазерного излучения через кристалл  $\text{LiNbO}_3$  в зависимости от его мощности проявляется ряд фотоиндуцированных эффектов: лазерный пробой, фотоиндуцированное окрашивание, фотовольтаический или фоторефрактивный эффект, сопровождающийся фотоиндуцированным изменением оптического двулучепреломления при освещении кристалла [24, 114]. Эффект фоторефракции («optical damage») возникает при малых интенсивностях лазерного излучения [115]. Корреляция между фоторефрактивным эффектом и аномальным фотовольтаическим эффектом показана в работе [116]. При прохождении «синего» или «зелёного» лазерного луча, а также излучения в области собственного поглощения через кристалл со временем изменяются показатели преломления ( $\delta(\Delta n) = 10^{-4+3}$ ). При этом изменение необыкновенного показателя больше, чем изменение обыкновенного показателя преломления [115, 117]. Эффект фоторефракции не вызывается инфракрасным светом (1.15 и 1.06 мкм) [118]. Возникновение эффекта фоторефракции не требует когерентности возбуждающего света. Величина фоторефракции определяется интенсивностью и длительностью экспозиции возбуждающего излучения [117]. Наведённая оптическая неоднородность сохраняется в течение максвелловского времени релаксации, которое находится в обратной зависимости от темновой проводимости и фотопроводимости кристалла. Принудительно убрать наведённое оптическое

искажение возможно нагревом кристалла  $\text{LiNbO}_3$  до 423-443 К с изотермической выдержкой в течение 1.5-2 часов [115, 118, 119], либо однородным освещением всего кристалла лазерным излучением высокой мощности (например, ртутной газоразрядной лампой [11, 115] «optical bleaching»), либо приложением внешнего электрического поля [115].

В зависимости от целей использования кристаллов ниобата лития фоторефрактивный эффект может оказывать как положительное, так и отрицательное влияние на его оптические, в том числе люминесцентные, электрические и нелинейные свойства. Для голографической записи ниобат лития используется в качестве оптической ячейки памяти, что позволяет записывать информацию в объёме кристалла на долгие промежутки времени вплоть до месяца из-за низкой темновой проводимости [117, 120]. С другой стороны, фоторефрактивный эффект, как и фотолюминесценция, ограничивает применение ниобата лития в качестве активно-нелинейного материала и преобразователя излучения. Поскольку нарушается параметрическое усиление и условие квазисинхронизма, а также происходит рассеяние и деполяризация лазерного луча вследствие искажения фронта лазерного излучения, проходящего через кристалл.

Особенности эффекта фоторефракции в кристаллах  $\text{LiNbO}_3$  разного состава и технологий в значительной степени определяются особенностями дефектной структуры кристалла, описанных в разделах 1.1 и 1.2. Для объяснения природы фоторефрактивного эффекта существует несколько моделей [115, 121]. Автор [115] связал механизм фоторефракции с перемещением фотоиндуцированных электронов в неосвещённую область под действием дрейфовой компоненты поля с последующим их захватом на ловушках. Поле пространственного заряда между электронами на глубоких ловушках в неосвещённой лазерным излучением области и положительно ионизированными центрами в освещённой области приводит к изменению показателей преломления посредством электрооптического эффекта [115]. При этом, чем меньше длина волны возбуждающего излучения, тем легче наводится эффект фоторефракции [115]. Кроме того, отжиг в атмосфере дефицита кислорода приводит к увеличению скорости изменения показателей преломления [115]. В модели Чена [115] за эффект фоторефракции ответственно внутреннее электрическое поле. Величина этого поля, возникающая в освещённой области сегнетоэлектрика, составляет порядка  $10^4$ - $10^5$  В/см, что значительно больше ширины запрещённой зоны кристалла ниобата лития [115]. Природа внутреннего электрического поля, ответственного за дрейф фотовозбуждённых носителей заряда, прояснена не до конца. В работе [122] предложено объяснение эффекта фоторефракции в рамках пространственного изменения плотности макроскопической поляризации кристалла под действием лазерного излучения. В отличие от модели Чена внутреннее поле обусловлено перераспределением заряда и появлением компоненты поляризации, перпендикулярной поляризации кристалла [122]. Авторы [123] предложили объяснение эффекта фоторефракции на основании термодиффузионной

компоненты поля в процессе формирования голографической записи. Модель Гласса [121, 124] заключается в объяснении фоторефрактивного эффекта с точки зрения процессов поглощения с глубоких примесных уровней и процессов переноса заряда (микроскопика теории Гласса). Развитие модели Гласса нашлось в работах Фридкина [116], где эффект фоторефракции рассматривался как следствие более общего явления – фотогальванического эффекта в сегнетоэлектриках [125]. Следует отметить, что все описанные выше модели не учитывают состояние дефектной структуры кристалла  $\text{LiNbO}_3$ .

Величина фоторефрактивного эффекта в большей степени зависит от величин диффузионного и фотовольтаического полей и соответствующей проводимости кристалла (темновой и фотопроводимости), которые определяются, в том числе, дефектами, существующими в кристалле. Перенос фотовозбуждённых носителей заряда в кристалле в зависимости от состояния его дефектов играет ключевую роль. В какой-то степени особенности состояния дефектов кристалла учитывает микроскопическая теория, основанная на зонных представлениях переноса заряда в кристалле. В общем случае предполагается, что существуют донорные и акцепторные уровни в запрещенной зоне кристалла [126]. При этом все акцепторные уровни заполнены электронами, а донорные уровни ионизованы. В процессе воздействия лазерным излучением происходит ионизация акцептора с переносом электрона в зону проводимости. За время жизни в зоне проводимости происходит перенос носителей заряда по кристаллической решетке. Затем может происходить повторная рекомбинация с дыркой на акцепторном уровне или захват фотоэлектрона на глубокой ловушке электронов (глубокий донорный уровень). Неравновесное распределение заряда приводит к диффузии и дрейфу фотовозбуждённых носителей заряда в неосвещённую область кристалла, где происходит захват на ловушках. Движение ионов в решетке ограничено в пределах первой координационной сферы (случай ниобата лития), поэтому происходит неоднородное распределение объёмного заряда и, соответственно, образуется поле пространственного заряда. В силу отсутствия центра симметрии у кристаллов наблюдается линейный и квадратичный электрооптический эффект (эффекты Поккельса и Керра). В ниобате лития наблюдается линейный электрооптический эффект [115]. Последнее и наличие поля пространственного заряда приводят к модуляции коэффициентов преломления кристалла и проявлению эффекта фоторефракции.

В зависимости от состояния дефектной структуры кристалла ниобата лития, определяемой составом и технологией получения, ионная, зонная и поляронная составляющие проводимости кристалла ниобата лития заметно изменяются. Величина объёмной электропроводности кристалла  $\text{LiNbO}_3$  при комнатной температуре имеет величину меньшую, чем  $10^{-16} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$  [127]. Увеличить электропроводимость кристалла можно, увеличив его дефектность с помощью вакуумного отжига или ионного облучения, при этом величина

электропроводности кристалла увеличивается на 5 порядков при комнатной температуре [127]. Восстановительный отжиг уменьшает величину проводимости и увеличивает энергии активации процесса электропереноса [127]. В работе [128] показано, что зависимости от условий отжига кристалла конгруэнтного состава могут наблюдаться два механизма электропроводности. При температурах  $T \geq 300$  К основной механизм – поляронный, но по мере уменьшения температуры вплоть до температуры жидкого азота происходит «вымораживание» поляронов малого радиуса. При этом определяющим механизмом электропроводности в ниобате лития становятся прыжки биполяронов Гайтлера-Лондона по незаполненным узлам  $Nb_{Li}^{5+}$  [128]. Исследование темновой проводимости в ниобате лития осуществлялось авторами работы [129]. Было показано, что агрегация протонов  $H^+$  на ловушках сосредоточена на дефектных кластерах замещения  $Me_{Li}O_6$ , что уменьшает протонную проводимость [129]. В работе [31] показано, что увеличение проводимости кристалла ниобата лития можно добиться путём легирования переходными или щелочноземельными элементами.

В кристаллах ниобата лития преимущественным механизмом фоторефракции является фотовольтаический механизм [117, 125]. Электроны, локализованные на собственных и примесных дефектах, под действием света переходят в зону проводимости (модель примесь-зона), где перемещаются под действием дрейфовой и диффузионной компонент электрического поля и рекомбинируют на ловушках. При этом образуются сильные электрические поля, которые вследствие линейного электрооптического эффекта изменяют показатели преломления кристалла [117]. При повышении стехиометрии (увеличение величины R) фотопроводимость кристалла увеличивается. Увеличение стехиометрии приводит также к уменьшению коэффициента поглощения и, как следствие, уменьшению точечных дефектов в виде вакансий по литию ( $V_{Li}$ ), которые могут быть заняты избыточными атомами ниобия.

Основным методом регулирования величины фоторефрактивного эффекта является легирование фоторефрактивными и нефоторефрактивными катионами металлов. К фоторефрактивным элементам относятся элементы переменной валентностью ( $Fe^{2+/3+}$ ,  $Cu^{1+/2+}$ ,  $Mn^{2+/3+}$  и др.), которые образуют в кристалле фоточувствительные центры [121, 130]. В сильно легированных фоторефрактивными элементами кристаллах  $LiNbO_3$  эффект фоторефракции максимален при длинах волн менее 500 нм и практически отсутствует  $\lambda > 800$  нм [117]. К нефоторефрактивным элементам относятся  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $In^{3+}$ ,  $Sc^{3+}$ ,  $Er^{3+}$  и др., обладающие постоянной валентностью. Действие последних приводит к уменьшению эффекта фоторефракции ( $\delta(\Delta n) \sim 10^{-6}$ ) на два порядка по сравнению с номинально чистыми кристаллами  $LiNbO_3$  [31]. Как фоторефрактивные, так и нефоторефрактивные легирующие добавки существенно изменяют соотношение дефектов в структуре кристалла  $LiNbO_3$ .

Наличие донорных и акцепторных уровней у кристалла ниобата лития связано с фоточувствительными дефектными центрами. Квантово-механические расчёты зонной структуры кристалла ниобата лития [131] показали, что валентная зона состоит в основном из заполненных 2p-орбиталей кислорода, зона проводимости образована пустыми 4d-орбиталями ниобия. При этом ширина запрещенной зоны кристалла  $\text{LiNbO}_3$  конгруэнтного состава составляет порядка 3.72 эВ [132]. Считается, что акцепторные уровни энергии, которые участвуют в генерации свободных дырок в валентной зоне в процессе возбуждения, не участвуют в создании эффекта фоторефракции [121]. Подвижность дырок на ~1% меньше подвижности электронов в решетке кристалла, тем самым процесс рекомбинации происходит локально в месте возбуждения [121]. В качестве активных фоторефрактивных донорных центров обычно используется примесь  $\text{Fe}^{2+}$  [133]. Объяснение фоторефрактивных свойств первоначально описывалось в рамках одноцентровой модели для кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ , где процесс переноса заряда был реализован между  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  [24]. Под действием восстановительного или окислительного отжига возможно менять валентность у Fe, и тем самым управлять соотношением  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  (от 0.05 в атмосфере кислорода до 0.95 в атмосфере гелия) [121]. Кроме того, проводимость кристалла зависит от соотношения  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ : чем больше концентрация  $\text{Fe}^{3+}$ , тем меньше подвижность носителей заряда и меньше проводимость [121]. Элементы переменной валентности  $\text{Cu}^{1+/2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+/3+}$  и др. также могут улучшать фоторефрактивные свойства кристалла [121]. Однако, в нелегированных кристаллах  $\text{LiNbO}_3$  разного состава, в которых количество Fe находится на уровне следовых количеств, наблюдается слишком большие изменения двулучепреломления, которое невозможно объяснить с помощью одноцентровой модели. Кроме того, величина фоторефракции в рамках одноцентровой модели не зависит от длины волны и плотности мощности лазерного излучения [117].

В работах [24, 110, 111] была предложена двухцентровая модель эффекта фоторефракции в кристаллах  $\text{LiNbO}_3$ . В данной модели вводится дополнительный центр захвата фотоэлектрона, который в равновесном состоянии не заполнен. При этом в качестве вторичных фоторефрактивных центров предложены поляроны  $\text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}$ ,  $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$  и биполяронная пара  $\text{Nb}_{\text{Li}}-\text{Nb}_{\text{Nb}}$  [24, 117]. Диссоциация биполярона лазерным светом видимого диапазона (2.5-2.6 эВ) на поляроны малого радиуса приводит к генерации свободных электронов проводимости и, как следствие, к транспорту заряда при фотовозбуждении [24, 117]. При этом поляроны  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  и  $\text{Nb}_{\text{Nb}}$  являются донорами электронов с энергией активации 1,6 и 1,0 эВ, соответственно [24, 95, 134]. Высокая концентрация биполяронных пар возникает после восстановительного отжига кристалла ниобата лития конгруэнтного состава [24]. В стехиометрическом кристалле образуется значительно меньше биполяронов за счёт меньшего числа дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  относительно конгруэнтного кристалла ( $\approx 6$  ат.% [25] или 1 мол. % [135]). Несмотря на эту особенность,

кристаллы  $\text{LiNbO}_3$  стехиометрического состава, полученные из расплава с 58.6 мол. %  $\text{Li}_2\text{O}$  и выращенные по технологии НТТSSG из конгруэнтного расплава с 6.0 мас. %  $\text{K}_2\text{O}$ , показывают сравнительно большой эффект фоторефракции в экспериментах по фотоиндуцированному рассеянию света (ФИРС), чем конгруэнтный кристалл, рисунок 1.7 [136].

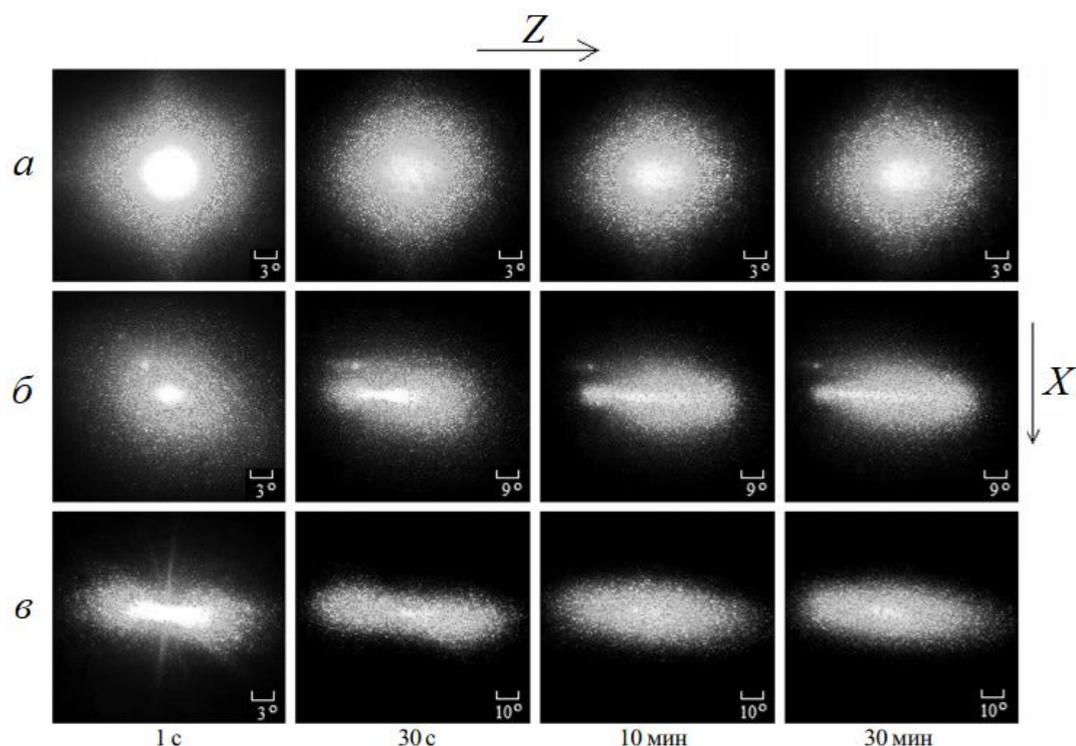


Рисунок 1.7 – Картины ФИРС номинально чистых кристаллов ниобата лития:

(а) –  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ , (б) –  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$  (6.0 мас. %  $\text{K}_2\text{O}$ ); (в) –  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ . Возбуждение  $\lambda_{\text{возб}}=532$  нм (аргоновый лазер с мощностью излучения 160 мВт) [136]

Эффект фоторефракции в кристалле  $\text{LiNbO}_3$  существенно зависит от концентрации нефоторефрактивных элементов  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{In}^{3+}$  и др.: чем больше концентрация легирующей примеси в кристалле, тем сильнее уменьшается изменение двулучепреломления. Уменьшение фоторефракции сопровождается уменьшением максвелловского времени, в частности, увеличением фотопроводимости кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Me}$  [31]. При этом деградация лазерного излучения не наблюдается вплоть до интенсивности лазерного излучения ( $\lambda=532$  нм) равной  $100 \text{ Вт}\cdot\text{см}^{-2}$  [31]. Согласно схеме внедрения в кристаллическую решетку легирующего элемента, последний приводит к уменьшению количества избыточного ниобия в позициях лития [110]. В рамках двуцентровой модели происходит уменьшение коэффициента поглощения при 785 нм, что говорит о вытеснении атомов ниобия атомами магния/цинка из литиевых октаэдров на всем концентрационном диапазоне легирующей примеси [31, 110]. Полное вытеснение из решетки  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  наблюдается при концентрациях  $\text{MgO}>3.0$  мол. % и  $\text{ZnO}>5.2$  мол. % [30, 45]. Двойное легирование приводит к конкурирующему действию фоторефрактивного и

нефоторефрактивных элементов, но, в отличие от кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$  с высоким эффектом фоторефракции, в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}:\text{Fe}$  (при концентрациях  $\text{ZnO} \geq 5.8$  мол. % в расплаве) наблюдается слабая тенденция к изменению  $\delta(\Delta n)$  с изменением концентрации железа и определяется только присутствием атомов Zn [31]. При этом динамическое раскрытие индикатрисы ФИРС не происходит и в кристаллах двойного легирования  $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}(0.009),\text{Mg}(5.04)$  и  $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}(0.02),\text{Zn}(4.34)$  мол. % [137, 138].

### Выводы к главе 1

1. Дифракционные методы исследования дефектной структуры номинально чистых кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  и легированных кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  и  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$  показывают, что в кристаллической решетке присутствуют точечные дефекты в виде избыточных катионов металлов в литиевых позициях ( $\text{Nb}_{\text{Li}}, \text{Zn}_{\text{Li}}, \text{Mg}_{\text{Li}}$ ), обусловленные нестехиометрией и изоморфным внедрением легирующего металла в решетку кристалла. Хорошее соответствие теоретической и экспериментальной рентгенограмм данных кристаллов достигается, если описывать его дефектную структуру в рамках вакансионных сплит-моделей. В легированных кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  и  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$  модель описания дефектной структуры кристалла зависит от наличия концентрационных порогов, при которых меняется распределение точечных дефектов вдоль полярной оси и скачком меняются физические свойства кристалла. Однако в виду малого содержания точечных дефектов и в зависимости от особенностей их упорядочения вдоль полярной оси кристалла предпочтение выбора модели и описание физических характеристик в рамках дефектной структуры остаётся за исследователем.

2. Люминесцентные свойства номинально чистых и легированных кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  определяются собственными и примесными дефектами структуры, в том числе поляронами малого радиуса. Основная излучательная рекомбинация в оптической области связана с  $\text{Nb}_{\text{Nb}}-\text{O}$  и  $\text{Nb}_{\text{Li}}-\text{O}$  парами, биполяронами  $\text{Nb}_{\text{Li}}-\text{Nb}_{\text{Nb}}$  и зависит от структурного состояния, технологии выращивания монокристаллов, стехиометрии, типа и концентрации легирующей примеси. Однако остаётся открытым вопрос о роли связанного дырочного полярона  $\text{O}^--\text{V}_{\text{Li}}$  в рекомбинационных процессах и о влиянии на эти процессы других типов дефектов, в частности,  $\text{OH}^-$  групп,  $\text{Zn}_{\text{Li}}, \text{Mg}_{\text{Li}}$ . При этом в литературе систематических исследований собственной люминесценции в ближней ИК области для легированных кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  и  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$  нами не обнаружено.

3. Фоторефрактивные свойства кристалла ниобата лития объясняются в рамках направленных процессов переноса заряда, перезарядки точечных дефектов, формирования внутреннего поля и электрооптического эффекта. Однако вопросы о природе многочисленных

фоторефрактивных центров (особенно в стехиометрических кристаллах  $\text{LiNbO}_3$ ), о природе и участии глубоких акцепторных уровней энергии, биполяронов и поляронов малого радиуса в формировании эффекта фоторефракции разного состояния дефектности остаются далеко невыясненными. Остаётся также открытым вопрос о связи фоторефрактивных и люминесцентных центров в кристаллах  $\text{LiNbO}_3$  разного состава.

## ГЛАВА 2. ПОЛУЧЕНИЕ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И КЕРАМИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{LiNbO}_3:\text{Me}$ ( $\text{Me} - \text{Nb, Zn, Mg}$ ) И $\text{ANbO}_4$ ( $\text{A} - \text{Gd, Y}$ ), МЕТОДЫ ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ, ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Ввиду важности роли различного рода дефектов, как собственных, так и лазерно-индуцированных, в формировании рекомбинационных процессов и многих практически значимых физических характеристик нелинейно-оптического кристалла  $\text{LiNbO}_3$ , как фазы переменного состава, следует подробно остановиться на описании всех стадий получения шихты и монокристаллических образцов  $\text{LiNbO}_3$  различного состава (номинально чистых и легированных, полученных по разным технологиям), исследованных в диссертации.

### 2.1. Приготовление гранулированной шихты ниобата лития для выращивания номинально чистых и легированных цинком и магнием монокристаллов ниобата лития

Для выращивания монокристаллов  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ ,  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ ,  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  и  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ , исследованных в диссертации, использовалась высокочистая и однородная по химическому составу монофазная гранулированная шихта ниобата лития с высоким насыпным весом, разработанная в ИХТРЭМС КНЦ РАН (ТУ 0.027.039) [139]. При этом в качестве экстрагентов при синтезе шихты использовались циклогексанон и диметиламиды карбоновых кислот. Синтез и основные характеристики шихты подробно описаны в работе [139]. Разработанный автором работы [140] метод высокотемпературного гранулирования шихты ниобата лития имеет ряд преимуществ перед обычным твердофазным синтезом пентаоксида ниобия с карбонатом лития при нагревании от 873 до 1374 К. Этап высокотемпературного гранулирования даёт возможность увеличить диффузионные процессы в температурной области предплавления, повысить газоотвод из реакционной зоны, препятствует заметному испарению лития в процессе высокотемпературного отжига, способствует сохранению постоянства состава шихты и препятствует появлению фаз, обогащенных по ниобию ( $\text{LiNb}_3\text{O}_8$ ) [55, 139]. Кроме того, при высокотемпературном гранулировании шихты ниобата лития уменьшается коррозия платинового тигля и количество наплавлений (с 4 до 2) по сравнению с использованием порошковой шихты, полученной только твердофазным синтезом [55, 139, 140]. Основные этапы получения гранулированной шихты ТУ 0.027.039 состоят в следующем.

Для получения высококачественной гранулированной шихты важную роль играет подготовка исходных компонентов. Компонент шихты  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  является фазой переменного состава и имеет множество полиморфных модификаций [141, 142, 143]. Для стабилизации стехиометрии относительно дефицита кислорода и устранения мешающих модификаций

проводился высокотемпературный отжиг  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , а также просушивание  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  для удаления из него адсорбированной воды. Для получения монофазных кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  были взяты количества  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , соотношение которых не выходило за область гомогенности метаниобата лития. В частности, для получения конгруэнтной шихты  $\text{LiNbO}_3$  ( $R=0.946$ ) состав смеси  $[\text{Li}_2\text{CO}_3]/[\text{Nb}_2\text{O}_5]$  содержал  $[\text{Li}_2\text{O}]=48.6$  мол. %.

Гранулированную шихту ниобата лития получали в едином цикле синтез-гранулирование из гомогенизированной смеси заданного соотношения  $[\text{Li}_2\text{CO}_3]/[\text{Nb}_2\text{O}_5]$ . Режим цикла синтез-гранулирование состоял из ступенчатого нагрева от 300 до 1523 К этой смеси в платиновом тигле. На каждом этапе при  $T=\text{const}$  проводилась выдержка смеси от получаса до нескольких часов [55, 139, 140]. Технологические особенности и параметры получения однородной, строго заданного отношения  $\text{Li}/\text{Nb}$  и высоким насыпным весом шихты ниобата лития по методу синтез-гранулирование более подробно описаны в работах [55, 139, 140]. При этом размер фракции полученной гранулированной шихты  $\text{LiNbO}_3$  конгруэнтного и стехиометрического состава в среднем составляет 1 мм [55, 139, 140]. Фазовый состав полученной шихты контролировали методами рентгенофазового анализа [139, 144]. Контроль отклонения состава шихты от конгруэнтного осуществлялся на основе концентрационных зависимостей температуры Кюри, определяемой методом дифференциального термического анализа (ДТА) [139, 144]. Концентрация следовых количеств примесных элементов в шихте  $\text{LiNbO}_3$  приведена в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Концентрация следовых количеств примесных катионов металлов в гранулированной шихте ниобата лития [145]

Величина	Примесные катионы металлов				
	Zr	Si, Ca, Fe, Sb, Al, Te	Ti	Co, Bi, Mo	Mn, Mg, Pb, Sn, Ni, Cr, V, Cu
Концентрация, мас. %	$<3 \cdot 10^{-3}$	$<1 \cdot 10^{-3}$	$<5 \cdot 10^{-4}$	$<4 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-4}$

Номинально чистые конгруэнтный и стехиометрический кристаллы ниобата лития ( $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$  и  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ ), исследованные в данной работе, были выращены из гранулированной шихты с концентрацией  $[\text{Li}_2\text{O}]=48.6$  и  $58.6$  мол. %, соответственно.

## 2.2. Выращивание номинально чистых и легированных цинком и магнием монокристаллов ниобата лития

Все исследованные в данной работе кристаллы были выращены из платиновых тиглей методом Чохральского в воздушной атмосфере на установке промышленного типа «Кристалл 2» с индукционным нагревом, оснащенной системой автоматического контроля диаметра кристалла [55]. Тепловая изоляция тигля для формирования необходимых тепловых условий обеспечивалась алундовой и циркониевой керамикой в сочетании с платиновым экраном определённой формы [139]. В процессе роста кристаллическая буля вращалась вокруг тригональной оси кристалла, и её вытягивание осуществлялось в кристаллографическом направлении [001]. Корректировка параметров роста (скорость вытягивания, скорость вращения, температура нагрева расплава и т.д.) проводилась в автоматическом режиме на основании данных о весе образца [55]. Выращивание производилось из платиновых тиглей диаметром 80-120 мм [55].

После отрыва кристаллической були от расплава она на несколько часов попадала в изотермическую зону, которую обеспечивал платиновый экран заданной формы. Изотермическая зона (120-130 мм при  $T=1481\div 1501$  К) в области послеростового отжига позволяла добиться гомогенизации состава монокристалла и устранению внутренних дефектов на микро-, мезо- и макроуровнях, а также снятия термоупругих напряжений за счёт процессов диффузии ионов [55, 140, 144]. Затем проводилось охлаждение монокристалла до комнатной температуры. Однако и после послеростового отжига в изотермической зоне монокристалл ниобата лития имеет в структуре ещё достаточное количество структурных дефектов различного уровня, термоупругие напряжения, а также домены с различными направлениями вектора спонтанной поляризации. Поэтому кристалл необходимо подвергать процедуре высокотемпературной монодоменизации.

Форма кристаллических булей  $\text{LiNbO}_3$  разного состава представляла собой цилиндр с диаметральной размером 40-80 мм и высотой 30-70 мм. Для каждого монокристалла технологические параметры роста приведены в работах [55, 140, 144]. Концентрации в верхней и нижней части були следовых количеств примесных катионов металлов в номинально чистом кристалле ниобата лития, согласно методу спектрального анализа [145, 146], приведены в таблице 2.2. Концентрационный анализ примесного состава легированных кристаллов ниобата лития показал аналогичные результаты [145, 146, 147].

Таблица 2.2 – Концентрация следовых количеств примесных элементов с верхней и нижней частей були ниобата лития, определенная методом спектрального анализа [145, 146]

Примесь	Концентрация, мас. %		Примесь	Концентрация, мас. %	
	1*	2**		1*	2**
Zr	$<1 \cdot 10^{-2}$	$<1 \cdot 10^{-2}$	Pb	$<1 \cdot 10^{-3}$	$<1 \cdot 10^{-3}$
Si	$<1 \cdot 10^{-3}$	$<1 \cdot 10^{-3}$	Al, Mg	$<5 \cdot 10^{-4}$	$<5 \cdot 10^{-4}$
Ti, Cr, Fe, Co, Ni	$<1 \cdot 10^{-3}$	$<1 \cdot 10^{-3}$	V, Mn, Cu	$<5 \cdot 10^{-4}$	$<5 \cdot 10^{-4}$
Mo	$<1 \cdot 10^{-3}$	$<1 \cdot 10^{-3}$	Sn	$<5 \cdot 10^{-4}$	$<5 \cdot 10^{-4}$

\* Верхняя часть були

\*\* Нижняя часть були

Далее подробно рассмотрим выращивание номинально чистых и легированных цинком и магнием монокристаллов  $\text{LiNbO}_3$ .

### 2.2.1. Выращивание номинально чистых монокристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ и $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$

Стехиометрический ( $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ ) и конгруэнтный ( $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ ) кристаллы и были получены из гранулированной шихты ниобата лития с концентрацией  $[\text{Li}_2\text{O}] = 58.6$  и  $48.6$  мол. %, соответственно. Технология получения кристаллов подробно описана в работах [55, 144, 145]. Кристалл конгруэнтного состава выращивается гораздо проще, чем стехиометрический кристалл. Используемые нами конгруэнтные кристаллы были выращены вблизи точки конгруэнтного плавления ( $[\text{Li}_2\text{O}] \approx 48.6$  мол. % при  $T \approx 1526$  К), где состав расплава соответствует составу растущего кристалла. Сложность получения монокристаллов стехиометрического состава обусловлена наличием слабого наклона линии ликвидус-солидус на фазовой диаграмме ниобата лития, рисунок 1.1а. Даже очень незначительные отклонения от состава шихты, симметрии теплового узла, вариации температурного градиента на границе «расплав-кристалл», параметров выращивания вызывают трудно контролируемые колебания состава кристалла [55]. Последнее в свою очередь приводит к оптическим и композиционным неоднородностям со сложным распределением структурных дефектов стехиометрических кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ . При выращивании монокристаллов ниобата лития номинально чистого состава необходимо выдерживать малый осевой температурный градиент для устойчивости процесса кристаллизации на границе «расплав-кристалл» и малые скорости выращивания монокристаллов [55, 144].

Перед выращиванием номинально чистых кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  расплав подвергали экспозиции в течение двух часов при температуре на  $\sim 200$  К выше температуры плавления метаниобата лития ( $\sim 1526$  К). Эта процедура позволяет добиться полной диссоциации

кластерных комплексов. Кроме того, происходит удаление газовых включений из расплава и его гомогенизация. Это позволяет устранить образование субзёрен и микровключений в монокристалле, которые создают механические напряжения и ухудшают его оптическое качество. Затем температуру расплава плавно снижали до температуры затравливания и плавно подводили затравку к верхней поверхности расплава в несколько этапов с выдержкой в течении 15 минут на каждом этапе для её постепенного нагрева. Затравливание, т.е. осуществление контакта затравки и поверхности расплава, проводили через 5-7 часов после образования расплава. Затем устанавливалась автоматическая программа, и вытягивание кристалла осуществлялось с заданными параметрами роста, которые варьировались при пересчёте на вес кристалла.

Выращивание кристаллов  $\text{LiNbO}_3^{\text{стех}}$  и  $\text{LiNbO}_3^{\text{конг}}$  осуществляли в воздушной атмосфере в условиях малого ( $\approx 2$  К/см) осевого температурного градиента [140]. Кристалл  $\text{LiNbO}_3^{\text{конг}}$  выращивали со скоростью вращения 7-20 об/мин и скоростью выращивания 3-5 мм/час [140]. Тигель с шихтой подвергали нагреву в два этапа. Сначала за один час осуществляли нагрев от комнатной температуры до 1373 К, затем в течение 6 часов постепенно повышали температуру до диапазона 1373-1543 К [140]. Кристаллы выращивали в направлении оси Z. Длина цилиндрической части були составляла  $\sim 55$  мм, диаметр  $\sim 40$  мм, масса  $\sim 350$  г ( $\sim 30\%$  расплава) [140]. Концентрации следовых количеств примесных катионов металлов в номинально чистых кристаллах ниобата лития соответствуют значениям таблицы 2.2. Величины температуры Кюри для верхней и нижней части були  $\text{LiNbO}_3^{\text{конг}}$  совпадали и составляли  $T_C=1418$  К [145, 146].

Главный недостаток выращивания стехиометрического кристалла из расплава с 58.6 мол. %  $\text{Li}_2\text{O}$  ( $\text{LiNbO}_3^{\text{стех}}$ ) заключается в невозможности получения крупногабаритных монокристаллов, обладающих однородным показателем преломления вдоль оси роста. Неоднородность показателя преломления кристалла  $\text{LiNbO}_3$  в данном случае обусловлена непостоянством параметров кристаллизации расплава вследствие различия составов расплава и растущего кристалла, поскольку в расплаве находится избыточное количество  $\text{Li}_2\text{O}$  (58.6 мол. %). По этой причине необходимо выращивать кристаллы с низкой скоростью роста из расплава большого объёма [55, 145]. Так, максимальный размер выращенного данным способом кристалла из 200 г расплава даже при малых скоростях роста ( $< 0.1$  мм/час) не превышает 10 мм в диаметре и 4 мм в длину, в то время как кристаллы конгруэнтного состава, как правило, выращивают с существенно большей скоростью (3-5 мм/ч) [148].

### 2.2.2. Выращивание стехиометрического монокристалла ниобата лития из расплава конгруэнтного состава с использованием флюса $K_2O$

Для выращивания крупногабаритных кристаллов стехиометрического состава с высоким оптическим качеством используется метод НТТSSG. При этом выращивание осуществляется из конгруэнтного расплава с добавлением щелочного флюса ( $K_2O$ ,  $Na_2O$  и др. [18, 149, 150]). Выращивание стехиометрического кристалла  $LiNbO_3$  из конгруэнтного расплава также возможно с применением добавки в виде неметаллического оксида (например,  $B_2O_3$ ) [151]. В данной работе в качестве флюса использовался оксид калия ( $K_2O$ ), концентрация которого в кристалле составляет 0.01-0.02 мас. %, согласно атомно-адсорбционному анализу, и сопоставима с концентрацией примесных катионов металлов (таблица 2.2). Столь малое его содержание в кристалле обусловлено тем, что ионный радиус  $K^+$  (133 пм) практически в 2 раза превышает соответствующее значение катиона  $Li^+$  (68 пм). Вследствие столь большого ионного радиуса ионы  $K^+$  неспособны изоморфно встраиваться в решетку кристалла [35]. Методом НТТSSG из расплава конгруэнтного состава ( $R=0.946$ ) можно получать кристаллы ниобата лития с разным отношением  $Li/Nb$  ( $0.946 < R < 1$ ). Использование флюса  $K_2O$  приводит к повышению стехиометрии и снижению температуры кристаллизации [18]. Предельное содержание  $K_2O$  в шихте ниобата лития конгруэнтного состава составляет 6.0 мас. % (9.3 мол. %  $K_2O$ ). Выше этого значения происходит кристаллизация двух фаз, а ниже него получают кристаллы  $LiNbO_3$  с величиной  $R < 1$  [145, 147]. Согласно данным химического анализа кристаллов, выращенных из расплава с 6.0 мас. %  $K_2O$ , содержание  $Nb_2O_5$  в расплаве составляет 89.86 мас. %, что соответствует содержанию  $Nb_2O_5$  в расплаве ниобата лития стехиометрического состава [119]. Следовательно, состав расплава ниобата лития и состав кристалла соответствуют стехиометрическому составу, т. е. реализовано конгруэнтное выращивание стехиометрического состава ниобата лития.

Соответствие выращенного кристалла  $LiNbO_{3\text{стех}}$  (6.0 мас. %  $K_2O$ ) стехиометрическому составу подтверждено такими физическими методами как ядерный магнитный резонанс, рентгеноструктурный анализ, спектроскопия комбинационного рассеяния света, а также величиной температурного синхронизма [119]. При этом кристаллы  $LiNbO_{3\text{стех}}$  (6.0 мас. %  $K_2O$ ) отличаются от кристаллов  $LiNbO_{3\text{стех}}$  существенно более высокой композиционной однородностью и существенно меньшим эффектом фоторефракции [152]. Монокристалл  $LiNbO_{3\text{стех}}$  (6.0 мас. %  $K_2O$ ) получен и предоставлен для исследований В.Т. Габриэляном (ОАО «Северные кристаллы», г. Апатиты).

### 2.2.3. Методы легирования катионами металлов кристалла ниобата лития

Для получения легированных цинком и магнием монокристаллов  $\text{LiNbO}_3$ , исследованных в данной работе, использовались три метода легирования шихты и расплава: прямое легирование расплава, легирование с использованием твердофазной лигатуры, гомогенное легирование с использованием прекурсора  $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Me}$  (Me – легирующий металл). Метод прямого легирования расплава заключается во введении легирующей добавки ( $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$  и др.) в гранулированную шихту ниобата лития перед процедурой наплавления тигля [55]. При этом номинально чистая гранулированная шихта  $\text{LiNbO}_3$  ( $R=0.946$ ) получается в процессе твердофазного синтеза из смеси  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  и  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  по схеме, описанной в разделе 2.1. Приготовление легированной шихты методом прямого легирования осуществляли путём смешивания во фторопластовом смесителе «пьяная бочка» с фторопластовыми стержнями в течение суток шихты конгруэнтного состава ( $R=0.946$ ) с необходимым количеством оксида легирующего металла ( $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$ ). Необходимо отметить, что при получении сильно легированных кристаллов метод прямого легирования, как правило, приводит к появлению в кристалле послеростовых термических напряжений, что часто приводит к растрескиванию кристалла и появлению полос роста [55].

Легирование кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  с использованием твердофазной лигатуры заключается в следующем. Осуществляется синтез специальной лигатуры состава  $\text{LiNbO}_3:\text{Me}$  путём смешения порошкообразной основы для лигатуры (шихты конгруэнтного состава,  $R=0.946$ ) с порошкообразным легирующим компонентом. При этом концентрация легирующего элемента Me в лигатуре приблизительно в 10 раз больше концентрации Me в кристалле. После тщательного смешения компонентов лигатуры в течение 24 часов в смесителе «пьяная бочка» осуществляли процесс гранулирования. Полученная гранулированная шихта  $\text{LiNbO}_3:\text{Me}$  (Me – Zn, Mg) имела в среднем насыпную плотность  $\sim 3.25$  г/см<sup>3</sup>. Методом твердофазного легирования был получен кристалл  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$  (5.23 мол. %  $\text{MgO}$  в кристалле). Для выращивания легированных кристаллов ниобата лития смешивают в необходимых пропорциях шихту конгруэнтного состава и гранулированную лигатуру  $\text{LiNbO}_3:\text{Me}$ . Содержание легирующего элемента в готовой шихте для выращивания монокристалла рассчитывают с учётом концентрации металла, внедрённого в лигатуру. Технология получения легированных кристаллов ниобата лития с использованием метода твердофазной лигатуры на примере синтеза монокристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$  подробно описана в работах [55, 147].

При методе гомогенного легирования, впервые предложенном в ИХТРЭМС КНЦ РАН [153] и развитом в дальнейшем в работах [154-158], легирующая добавка вводится в пентаоксид ниобия  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  на стадии его выделения из высокочистых ниобийсодержащих растворов. Полученный таким образом легированный пентаоксид ниобия  $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Me}$  используется в качестве

прекурсора при синтезе шихты ниобата лития. Необходимо отметить, что метод гомогенного легирования, в отличие от остальных методов, позволяет легировать кристалл  $\text{LiNbO}_3$  как металлическими, так и неметаллическими элементами [159]. В работе [55] показано, что в технологии сильного гомогенного легирования магнием (при концентрации магния выше пороговой), легирующую добавку необходимо вводить в высокочистый ниобиевый раствор, в то время как при легировании цинком и РЗЭ легирующую добавку необходимо вводить в высокочистый гидроксид ниобия, полученный путём его аммиачного осаждения из ниобийсодержащего раствора. Существенным преимуществом метода гомогенного легирования по сравнению с прямым легированием расплава является то, что он позволяет вводить более высокие концентрации легирующих элементов в кристалл [55], что чрезвычайно важно для получения материалов с предельно низким эффектом фоторефракции. Кроме того, композиционная однородность монокристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  и  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ , полученных методом гомогенного легирования, при таких высоких концентрациях легирующей добавки также оказывается выше, чем в аналогичных кристаллах, полученных методом прямого легирования расплава [55, 154-156].

#### **2.2.4. Некоторые особенности выращивания монокристаллов ниобата лития, легированных цинком и магнием в широком концентрационном диапазоне**

Для выращивания серии монокристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(0.19\div 5.29 \text{ MgO в кристалле})$  и  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(0.04\div 5.19 \text{ мол. \% ZnO в кристалле})$  применялась гранулированная шихта конгруэнтного состава (48.6 мол. %  $\text{Li}_2\text{O}$ ) с повышенной насыпной плотностью, созданная по методу синтез-гранулирование и описанная в разделе 2.1.1. Концентрация следовых количеств катионных примесей в шихте была  $10^{-4}$ - $10^{-3}$  мас. % (таблица 2.1). Выращивание кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(0.19\div 5.29 \text{ MgO в кристалле})$  и  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(0.04\div 5.19 \text{ мол. \% ZnO в кристалле})$  осуществляли из платиновых тиглей диаметром 80 мм. Тепловые условия и режимы выращивания монокристаллов подбирались экспериментально. Основные технологические параметры для легированных кристаллов представлены в работах [55, 151].

Методом прямого легирования расплава были получены монокристаллы:  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(0.04, 0.07, 1.19, 1.42, 2.01, 4.44, 4.50, 4.54, 4.59 \text{ и } 5.19 \text{ мол. \% ZnO в кристалле})$  и  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(0.19, 1.53, 1.66, 2.14 \text{ и } 3.03 \text{ мол. \% MgO в кристалле})$ . Осевой температурный градиент составлял 6 град/мм. Скорость вращения при росте кристалла – 12 об/мин, скорость роста – 6.8 мм/час при скорости перемещения кристалла 5.8 мм/час [55].

Методом легирования с использованием твердофазной лигатуры был получен кристалл  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.23 \text{ мол. \% MgO в кристалле})$ . Величина осевого температурного градиента

составляла 1 град/мм. Скорость вращения при росте кристалла – 12-16 об/мин, скорость перемещения кристалла 1.75 мм/час [55, 145, 147].

Методом гомогенного легирования были получены монокристаллы:  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (4.74 мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле) и  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5.29 мол. %  $\text{MgO}$  в кристалле). Скорость вращения при росте кристалла – 12 об/мин, скорость перемещения кристалла – 2 мм/час [55, 145, 147].

Сильно легированные кристаллы  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (4.54-5.19 мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле) были получены в едином технологическом цикле с использованием методики выращивания кристаллов из одного тигля, т.е. выращиванию каждого последующего кристалла из серии предшествовала дозагрузка требуемого количества шихты и легирующей примеси ( $\text{ZnO}$ ) в тигель [34, 55, 160, 161]. Данный технологический подход позволяет корректно проследить (при одинаковых технологических условиях) влияние близкой к пороговой концентрации цинка на величину оценочного эффективного коэффициента распределения легирующей примеси, а также на структурные, композиционные и оптические свойства кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (4.54-5.19 мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле). Подробное описание методики выращивания кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (4.54-5.19 мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле) и данные об изменении концентрации цинка вдоль оси роста кристаллов приведены в работах [34, 160, 161].

Перед выращиванием всех монокристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  и  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$  расплав гомогенизировали путём выдержки в течение двух часов при температуре  $\sim 1726$  К. Постоянная величина осевого градиента достигалась специальной конструкцией теплового узла [55], включающей в себя установку платинового экрана и учёт теплофизических характеристик циркониевой и алундовой керамики. Постоянство температурного градиента, в свою очередь, позволило снизить вероятность появления случайных температурных флуктуаций на межфазной границе «кристалл-расплав».

Концентрация легирующей примеси ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) в кристаллах определяли с помощью атомно-эмиссионной спектроскопии (спектрометр ICPS-9000, Shimadzu) с точностью  $\sim 2$  % [55].

### **2.2.5. Монодоменизация выращенных номинально чистых и легированных кристаллов ниобата лития**

Для исследования физических свойств и практического применения монокристаллов ниобата лития каждый выращенный кристалл необходимо перевести в монодоменное состояние. Кроме того, необходимо постоянно контролировать композиционную однородность выращенных монокристаллов.

Перед механической обработкой все выращенные кристаллы последовательно подвергались послеростовому термическому и электротермическому отжигу в установке Лантан

с целью формирования монокристаллического состояния и избавления от макро-, мезо- и микродефектов структуры кристаллов [55]. Температура Кюри и величина коэрцитивного поля зависят от состава кристалла. По этой причине режимы монокристаллизации для легированных кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Me}$  отличаются от режимов для номинально чистых кристаллов температурой отжига (с которой начинается данный процесс), величиной приложенного электрического поля и температурой выдержки кристалла вблизи точки Кюри. Высокотемпературный электродиффузионный отжиг проводился на буле с отшлифованными торцом и конусной частями. В качестве электродов служили слой шихты ниобата лития на дне платиновой чаши со стороны хвостовой части булы, а также микрокристаллический порошок ниобата лития, полученный после размолла в шаровой мельнице, с пластиной  $\text{LiNbO}_3$  и проволочным платиновым электродом со стороны конусной части. Для номинально чистых кристаллов ниобата лития высокотемпературный отжиг начинался с температуры 1453 К и имел несколько последовательных этапов выдержки и охлаждения при приложенном напряжении. Технологические параметры и условия данного отжига применительно к нашим номинально чистым кристаллам ниобата лития и легированным кристаллам подробно описаны в работе [55].

Контроль степени монокристаллизации номинально чистых кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  различного состава осуществлялся пьезоакустическим методом, основанным на определении частотной характеристики электрического импеданса образца, и путем определения величины статического пьезомодуля ( $d_{33\text{ст}}$ ) кристаллической булы при приложении механического напряжения вдоль полярной оси (прямой пьезоэффект) [55]. Подробно процедура монокристаллизации для кристаллов ниобата лития описана в работах [162-164].

### **2.2.6. Оценка оптического качества, композиционной однородности и фоторефрактивных свойств монокристаллов ниобата лития разного состава**

Однородность примесного состава монокристаллической булы по основным компонентам для кристаллов всех составов контролировалась по значению температуры Кюри, измеренной методом ДТА для пластин, срезанных с верхней и нижней части монокристаллической булы. В таблице 2.2 указаны следовые количества катионных примесей в исследованных в данной работе кристаллах ниобата лития, определенные методом спектрального анализа. Композиционная однородность всех монокристаллов контролировалась методом лазерной коноскопии, а чувствительность к повреждению лазерным излучением (фоторефрактивные свойства) – методом ФИРС.

Предварительная оценка оптического качества исследованных монокристаллов  $\text{LiNbO}_3$  производилась по средней плотности микродефектов, являющихся центрами рассеяния

лазерного излучения и методом оптической микроскопии по наличию в нём микро и макродефектов с использованием системы анализа изображений Tixomet, включающей оптический микроскоп Axio Observer.D1m фирмы Zeiss, состыкованный через цифровую видеокамеру PixeLink PL-B774U с компьютером. Некоторые виды микро- и макродефектов в структуре некоторых составов кристалла  $\text{LiNbO}_3$  описаны в монографии [165]. Плотность центров рассеяния лазерного излучения (использовался He-Ne лазер ЛГ-112,  $\lambda_{\text{возб}}=632.8$  нм) определяли как отношение количества наблюдаемых центров рассеяния к объёму исследуемого кристалла [55]. Для кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  оптического качества средняя плотность центров рассеяния не должна превышать  $10 \text{ см}^{-3}$  [55]. Однородность состава контролировалась также по значению температуры Кюри, измеренной методом дифференциально-термического анализа для конусной и торцевой частей монокристаллической булы, методами лазерной коноскопии и ФИРС. Установка для исследования коноскопических картин и картин ФИРС была оснащена специальным трехкоординатным столиком, позволяющим с высокой точностью перемещать исследуемый монокристалл относительно лазерного луча и получать, тем самым, картины с разных областей кристалла.

Возможности метода лазерной коноскопии и ФИРС для получения ценной информации о композиционной однородности, оптическом качестве и фоторефрактивных свойствах кристалла ниобата лития подробно описаны в монографии [117]. Эффект фоторефракции и сопутствующее ему фотоиндуцированное рассеяние света приводят к сильной деструкции лазерного луча и искажению его волнового фронта в нелинейно-оптическом кристалле  $\text{LiNbO}_3$ , что является серьезным мешающим фактором для генерации и преобразования лазерного излучения. Идеальная коноскопическая картина одноосного кристалла  $\text{LiNbO}_3$  должна иметь круговую симметрию, при которой «мальтийский крест» сохраняет целостность формы в центре поля зрения, а изохромы представляют собой концентрические окружности с центром в точке выхода оптической оси. При наличии в объёме исследуемого кристалла структурных аномалий, как собственных, так и лазерно-индуцированных, происходит заметное искажение его коноскопической картины.

### 2.3. Синтез керамических твердых растворов $\text{LiNbO}_3$ и $\text{ANbO}_4$ (A – Gd, Y)

Порошки  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{GdNbO}_4$ ,  $\text{YNbO}_4$  и  $\text{Gd}_{1-x}\text{NbO}_4:\text{Eu}_x$  ( $x=0.01, 0.20$  и  $0.40$  мол. %) были получены золь-гель методом в ИХТРЭМС КНЦ РАН по технологической схеме, описанной в работах [166, 167]. Данный метод имеет ряд преимуществ перед твердофазным синтезом, так как позволяет получать микрокристаллические порошки с контролируемым размером и морфологией частиц и использовать более низкие температуры синтеза порошков [166].

Первоначально из высокочистого Nb-содержащего раствора путём аммиачного осаждения (25% раствор  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) получали высокочистый гидроксид ниобия или смесь гидроксида ниобия и тантала, взятых в объёмах, соответствующих заданному значению конечных компонент. Удаление ионов  $\text{NH}_4^{4+}$  и  $\text{F}^-$  проводили деионизованной водой с последующей сушкой при 373 К. Далее полученный осадок смешивали с растворами  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$  заданной концентрации. Проводилось повторное аммиачное осаждение (25% раствор  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) с непрерывным перемешиванием до достижения pH среды 8-9. Затем производили процесс фильтрации через нутч-фильтр и промывкой деионизованной водой. Полученный осадок сушили при 383-393 К и далее подвергали высокотемпературному отжигу при 1473-1673 К в течение 3-х часов.

Гравиметрическим и потенциометрическим методами на иономере ЭВ-74 с F-селективным электродом ЭВЛ-1М3 определяли в исходных компонентах содержание Nb и концентрацию фторид-ионов [A7]. Фтор в синтезированных порошках контролировали методом пирогидролита и его значение составляет менее  $<1 \cdot 10^{-3} \%$  [A7]. Концентрация гадолиния в фильтратах и промывных растворах, определённая атомно-эмиссионной спектроскопией с индуктивно связанной плазмой на спектрометре Optima 8300 ИСП-АЭС, составила 0.1 мг/л [A7]. Рентгенофлуоресцентный анализ показал, что содержание Gd, Y и Nb в исследуемых порошках близко к теоретически рассчитанным значениям и находится в пределах погрешности прибора [A7]. Качественный фазовый анализ синтезированных порошков  $\text{GdNbO}_4$  и  $\text{YNbO}_4$ , проведённый на дифрактометрах Shimadzu XRD-6000 и ДРОН-3 с  $\text{CuK}_\alpha$ - и  $\text{CoK}_\alpha$ -излучением, показал соответствие моноклинной фазе  $\text{GdNbO}_4$  (база данных ICDD, карточка 04-008-3665), модификации  $\beta$ -фергусонита моноклинной сингонии  $\text{YNbO}_4$  (база данных ICDD, карточка 023-1486) согласно базе данных ICDD [A7].

Для получения керамических образцов по традиционной керамической технологии изначально синтезированные золь-гель методом порошки подвергались прессованию при удельном давлении  $100 \text{ кг/см}^2$  в форме таблеток диаметром 10 мм и высотой 2-3 мм. Полученные образцы спекали в печи сопротивления Nabertherm GmbH при 1473-1773 К в течение 3-5 ч [A7].

Технология горячего прессования и получение керамики  $\text{GdNbO}_4$  и  $\text{YNbO}_4$  по данной технологии разработана и проводилась в научно-исследовательском институте физики Южного федерального университета. Образцы горячепрессованной керамики (с извне приложенным давлением) получали с помощью модернизированной установки УГПЭ-2 [A7, 168]. Спекание проводили в течение 2 часов при температуре  $T_{\text{сп}}=1433 \text{ К}$  и давлении  $P=400 \text{ кг/см}^2$  для  $\text{GdNbO}_4$  и при  $T_{\text{сп}}=1453 \text{ К}$  и  $P=220 \text{ кг/см}^2$  в течение 1 часа для  $\text{YNbO}_4$  [A7]. Подача давления осуществлялась при комнатной температуре, поддерживалась на стадиях подъема температуры и изотермической выдержки [A7]. В процессе охлаждения приложенное давление снималось [A7].

Часть исследуемых образцов  $\text{GdNbO}_4$  подверглась вакуумному отжигу с целью установить его влияние на особенности люминесцентных свойств в видимой области спектра. Это, в частности, позволило исследовать процессы электронных релаксаций с участием дефектных центров, таких как вакансий по кислороду и F-центров, так как люминесценция соединений  $\text{ABO}_4$  (A – Gd, Y и т.п., B – Nb, Ta) сильно чувствительна к особенностям дефектной структуры материала [169-171].

Вакуумный отжиг проводили на оригинальной установке, разработанной в ИХТРЭМС КНЦ РАН на основе муфельной трубчатой печи СУОЛ-0.4.4/12 с оригинальной системой вакуумирования [172].

#### **2.4. Приготовление монокристаллических и керамических образцов для исследований**

Монокристаллические образцы для исследований методом фотолюминесценции и оптической абсорбционной спектроскопией в ближней УФ и видимой области вырезались из монокристаллизованных кристаллических буль  $\text{LiNbO}_3$  в форме прямоугольных параллелепипедов (размеры  $\sim 4 \times 5 \times 6 \text{ мм}^3$ ), ребра которых совпадали по направлению с кристаллографическими осями X, Y, Z (Z – полярная ось кристалла). Грани параллелепипедов тщательно полировались.

Керамика  $\text{LiNbO}_3$  конгруэнтного состава и керамики  $\text{GdNbO}_4$  и  $\text{YNbO}_4$ , полученные по традиционной керамической технологии и технологии горячего прессования, а также керамики  $\text{Gd}_{1-x}\text{NbO}_4:\text{Eu}_x$  ( $x=0.01, 0.20$  и  $0.40$  мол. %, ) представляли собой таблетки диаметром 10 мм и высотой 2-3 мм.

#### **2.5. Регистрация спектров поглощения и расчёт оптических характеристик исследуемых кристаллов**

Регистрация спектров отражения ( $R(\lambda)$ ) и пропускания ( $T(\lambda)$ ) исследуемых кристаллов ниобата лития осуществлялась на спектрофотометре СФ-56 производства ООО «ЛОМО-СПЕКТР». В качестве источников излучения используются дейтериевая лампа – для работы в области спектра от 190 до 340 нм и галогеновая лампа – для работы в области спектра от 340 до 800 нм. Шаг дискретизации равен 0,1 нм, ширина щели – 6 нм. В качестве фотоприёмника излучения используется фотодиод. Спектры скорректированы на отражение света поверхностью исследуемых образцов. Использовалась приставка для регистрации спектров зеркального отражения.

Оптические характеристики твёрдого тела: отражение, пропускание и поглощение, описываются спектрами отражения  $R(\lambda)$ , пропускания  $T(\lambda)$  и поглощения  $A(\lambda)$ , которые определяют относительную долю интенсивности света при отражении, пропускании и поглощении к интенсивности падающего света. Таким образом [173]:

$$R(\lambda) + T(\lambda) + A(\lambda) = 1 \quad (1)$$

Коэффициент поглощения рассчитывался из спектра пропускания при комнатной температуре, используя следующее соотношение [173]:

$$T \approx (1 - R)^2 \exp(-\alpha x) \quad (2)$$

$$\text{откуда } \alpha = \frac{1}{x} \ln \left( \frac{(1-R)^2}{T} \right),$$

где  $\alpha$  – коэффициент поглощения при данной длине волны,  $\text{см}^{-1}$ ;  $x$  – глубина проникновения излучения, см. Толщина поглощающего слоя равна толщине образца ( $x=d$ ).  $R$  и  $T$  – коэффициенты отражения и пропускания при данной длине волны. Таким образом, зная спектральную зависимость  $R(\lambda)$  и  $T(\lambda)$  можно построить спектральную зависимость поглощения  $\alpha(\lambda)$ .

Спектр поглощения позволяет определить край фундаментального поглощения твёрдого тела по аппроксимации линейной части спада коэффициента  $\alpha(\lambda)$  на ось абсцисс  $\lambda$ . Аппроксимация проводилась методом наименьших квадратов. Определение края собственного поглощения проводилось по наиболее крутому участку зависимости  $\alpha(\lambda)$ . Используя связь энергии с длиной волны ( $E_g = hc/\lambda_{\text{погл}}$ , где  $h$  – постоянная Планка, равная  $4.136 \cdot 10^{-15}$  эВ·с,  $c$  – скорость света,  $2.998 \cdot 10^8$  м/с) можно найти значение ширины запрещенной зоны.

По значению ширины запрещенной зоны можно рассчитать концентрацию лития ( $c_{Li}$ ) в кристалле и, как следствие, определить степень стехиометрии исследуемых кристаллов. Согласно методике, предложенной в работе [174]:

$$E = k\sqrt{50 - c_{Li}} + E_0 \quad (3)$$

отсюда  $c_{Li}$  можно найти следующим образом:

$$c_{Li} = 50 - \left( \frac{E - E_0}{k} \right)^2, \quad (4)$$

где  $c_{Li}$  – концентрация  $\text{Li}_2\text{O}$  в кристалле, мол. %;  $E$  – энергия, соответствующая краю поглощения при выбранном значении  $\alpha$ , эВ;  $k$  и  $E_0$  – постоянные коэффициенты. Параметр  $k$  равен  $-0.189 \pm 0.003$  эВ/ $\sqrt{\text{мол. \%}}$ ,  $E_0$  равен  $4.112 \pm 0.002$  и  $4.092 \pm 0.002$  эВ для  $\alpha=20$  и  $15$   $\text{см}^{-1}$ , соответственно [174]. В связи с тем, что некоторые кристаллы в нашей работе имели различную толщину, расчёт производился для кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  удовлетворяющих условию  $\alpha \geq 15$   $\text{см}^{-1}$ .

Для описания длинноволнового хвоста в спектре оптического поглощения используют две модели: модель экспоненциальной формы края поглощения по правилу Урбаха и модель прямых и не прямых межзонных переходов. Для описания спектральной зависимости коэффициента поглощения от энергии падающего фотона используется эмпирическое правило Урбаха, которое даётся следующим уравнением [175-177]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_y}\right), \quad (5)$$

где  $\alpha_0$  – постоянная величина;  $h$  – постоянная Планка;  $\nu$  – частота света;  $E_y$  – энергия Урбаха, эВ, которая указывает на степень неупорядоченности материала. Возьмём натуральный логарифм от обеих частей формулы (5) и получим линейную зависимость  $\ln(\alpha)$  от энергии падающего излучения. Энергию Урбаха можно найти из углового коэффициента уравнения прямой.

Если после поглощение фотона электрон из валентной зоны переходит в зону проводимости без изменения импульса или волнового числа  $k$ , то такие переходы называются прямыми. Интенсивное поглощение, связанное с прямыми переходами, будет иметь границу на длине волны, соответствующей минимальной ширине запрещенной зоны для «вертикальных» переходов [178]. Если минимум зоны проводимости смещён, то после поглощения фотона электрон из валентной зоны в зону проводимости переходит с изменением импульса, такие переходы называются непрямыми. Для оптических переходов с меньшей энергией требуется участие фононов, обеспечивающих сохранение импульса при изменении волнового вектора электрона. В процессе оптического поглощения возможны два типа взаимодействия с фононами в зависимости от того, поглощается фонон или испускается. Таким образом, энергия фонона, требуемая для перевода электрона через запрещенную зону, есть  $h\nu \geq E_g + E_\phi$  при испускании фонона с энергией  $E_\phi$  и  $h\nu \geq E_g - E_\phi$  – при поглощении фонона.

Ширина запрещенной зоны в кристаллах  $\text{LiNbO}_3$  разного состава колеблется в пределах 3.2-3.8 эВ [132], что близко к значению для широкозонных полупроводников. Определение  $E_g$  для прямых и не прямых переходов производился по методике, предложенной в работах [177-179]. Согласно соотношению Тауца:

$$\alpha(h\nu) \propto A(h\nu - E_g)^n, \quad (6)$$

где  $A$  – постоянная;  $h\nu$  – энергия фотона, эВ;  $E_g$  – разрешённый оптический переход, эВ, и  $n$  – показательный множитель, который зависит от электронного перехода в процессе поглощения. Для разрешённых прямых и непрямозонных переходов  $n$  равно  $\frac{1}{2}$  и 2,

соответственно [178, 179]. Проведём некоторые математические операции и найдём рабочие формулы:

$$\alpha^2 = \text{const}(h\nu - E_{g1}) - \text{для разрешенных прямозонных переходов},$$

$$\alpha^{1/2} = \text{const}(h\nu - E_{\pm}) - \text{для разрешенных непрямоzonных переходов},$$

где  $E_{g1}$  – энергия прямого перехода, эВ;  $E_{\pm} = E_{g2} \pm E_{\phi}$ ;  $E_{g2}$  – энергия непрямого перехода, эВ;  $E_{\phi}$  – энергия фонона, эВ. Знак «+» соответствует поглощению фонона, «-» – излучению фонона.

По аппроксимации линейного участка зависимостей  $\alpha^2$  и  $\alpha^{1/2}$  можно найти значения ширины запрещённых зон для прямых и непрямых переходов  $E_{g1}$ ,  $E_{g2}$  и энергию фононов  $E_{\phi}$ , соответственно.

## **2.6. Установка для регистрации спектров фотолюминесценции и спектрально-температурной люминесценции исследуемых образцов**

Измерение спектров фотолюминесценции проводилось в 90-градусной геометрии исследуемых образцов с помощью спектрографа SOL SL-100M с ПЗС-детектором FLI ML 1107 BlackIlluminated (Hamamatsu) в диапазоне длин волн 380-800 и 800-1050 нм с разрешением 0.2 нм в нормальных условиях. ПЗС-матрица в рабочем режиме охлаждалась элементом Пельте до -243 К. На рисунке 2.1 приведена схема экспериментальной установки. Время экспозиции равно 1 сек. Темп рекомбинации свободных носителей заряда исследуемых кристаллов высокая, и за время  $t < 1$  с успевает установиться равновесное состояние. Ширина входной щели монохроматора варьировалась (0.002÷1.00) мм. Максимальное значение люминесцентного сигнала нормировано на максимум чувствительности ПЗС-матрицы. В качестве источника возбуждения люминесценции использовался непрерывный He-Cd лазер ( $\lambda_{\text{возб}}=325$  нм, 15 мВт). Спектры регистрировались в трёх разных точках поверхности каждого исследуемого образца с последующим усреднением по интенсивности. Относительная погрешность интегральной интенсивности образца в среднем составляет 5 %. Из каждого фотолюминесцентного спектра вычитался фоновый сигнал.

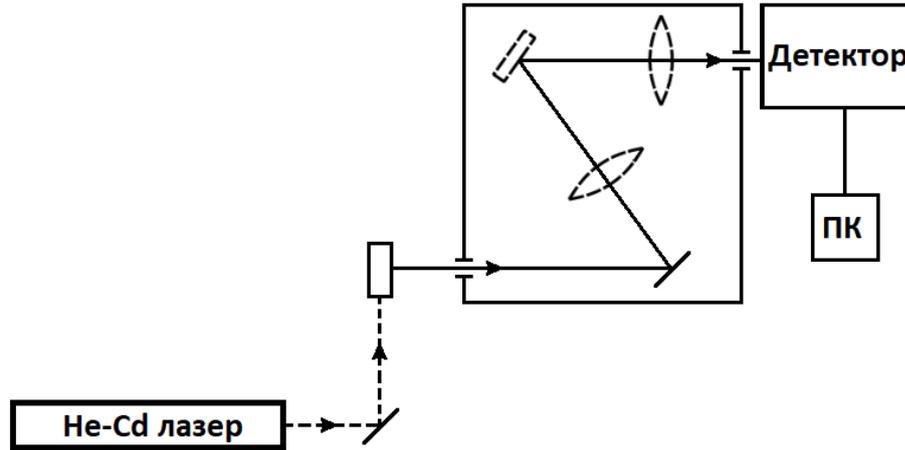


Рисунок 2.1 – Схема экспериментальной установки для регистрации спектров фотолюминесценции

Для устранения паразитной люминесценции, которая относится к несобственным поверхностным электронным состояниям, участвующих в рекомбинационных процессах, при осаждении на поверхности кристалла примесных молекул окружающей среды, осуществлялась обработка поверхности кристаллов этиловым спиртом. Излучательная рекомбинация с участием данных центров носит случайный характер, и рассмотрение влияния инородных молекул на изменение поверхностной люминесценции в данной работе не рассматривалось. На спектрах фотолюминесценции исследуемых образцов может проявляться пик при 650 нм, который, по-видимому, соответствует нелинейно-оптическому преобразованию частоты возбуждающего излучения, и его устраняли программно с помощью вычитания из контура основного спектра.

## 2.7. Обработка и анализ экспериментальных данных исследуемых образцов по статической фотолюминесценции и её температурному тушению

Анализ экспериментальных данных проводился с помощью разложения полезного люминесцентного сигнала на совокупность не взаимосвязанных компонент гауссовой формы, каждая из которых соответствует определённому типу центра свечения:

$$I(h\nu) = \sum_{i=1}^N I_m^i \exp\left(-0,5 * \frac{(h\nu - E_0^i)^2}{\Delta E_i}\right), \quad (7)$$

где  $I$  – теоретический контур спектра фотолюминесценции;  $I_m^i$  – максимальная интенсивность свечения  $i$ -го пика;  $h\nu$  – энергия, при которой регистрируется эмиссия, эВ;  $E_0^i$  – энергия, при которой наблюдается максимальная люминесценция  $i$ -го пика, эВ;  $\Delta E_i$  – ширина на

полувысоте  $i$ -го гауссового пика, эВ. Суммирование ведётся по количеству индивидуальных пиков люминесценции, необходимых для аппроксимации контура экспериментальной кривой. Количество индивидуальных пиков выбиралось на основании формы экспериментального контура, минимального их количества и литературным данным. Для обработки контуров спектральных линий были использованы пакеты программ: Origin 8.1, производства фирмы Origin Lab-Corporation, LabSpec 5.5, Bomem Grammes V. 2.03. (лицензионное ПО). Точность определения положений, ширин и интенсивностей индивидуальных полос свечения составляла  $\pm 0.004$ ,  $0.006$  эВ и  $5\%$ , соответственно.

Исследования температурного тушения люминесценции проводились при возбуждении кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  различного состава и генезиса He-Cd лазером и регистрация спектров фотолюминесценции в оптической области (видимой – 380-800 нм, ближней ИК области – 700-1050 нм). Приставка для нагревания была выполнена из корпуса с нихромовой нитью, к концам которой был подсоединён источник питания APS-7151. Измерения температуры проводились с помощью термопары мультиметра МУ64. Регистрация спектров фотолюминесценции проводилась во время нагрева образцов в диапазоне от 303 до 363 К с шагом 5 К со скоростью 4 К/мин. Для уменьшения времени цикла охлаждения использовался кулер процессора с питанием 12 В. Ширина входной щели монохроматора составляла 1.00 мм.

Для отдельного максимума люминесценции строились зависимости  $\ln(I)$  от обратной температуры с аппроксимацией с помощью уравнения, описывающего температурную зависимость эмиссии связанного экситона (согласно теории Мотта) [180]:

$$I(T) = I_0 \left[ 1 + \sum_{i=1}^n c_i e^{\frac{E_a^i}{kT}} \right]^{-1}, \quad (8)$$

где  $I_0$  – интенсивность излучения при  $T \rightarrow 0$ ;  $c_i$  – постоянный множитель;  $E_a^i$  – энергия активации, при которой происходит процесс температурного тушения эмиссии, эВ;  $k$  – постоянная Больцмана, равная  $8.617 \cdot 10^{-5}$  эВ·К<sup>-1</sup>;  $T$  – температура, К.

### ГЛАВА 3. ДЕФЕКТЫ, РЕКОМБИНАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОМИНАЛЬНО ЧИСТЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ И КЕРАМИК $\text{LiNbO}_3$ И $\text{ANbO}_4$ (A – Gd, Y), ПОЛУЧЕННЫХ ПО РАЗНЫМ ТЕХНОЛОГИЯМ

Номинально чистые нелинейно-оптические кристаллы  $\text{LiNbO}_3$  конгруэнтного и стехиометрического составов отличаются существенно разными по величине эффектом фоторефракции и напряжённостью коэрцитивного поля порядка  $\sim 21$  и  $\sim 5$  кВ/мм, соответственно [181]. При этом стехиометрические кристаллы, выращенные из расплава с 58.6 мол. %  $\text{Li}_2\text{O}$ , характеризуются сильной неоднородностью показателя преломления вдоль оси роста и, кроме того, из-за повышенного содержания в них дефектов в виде мелких ловушек электронов, гораздо более чувствительны к повреждению оптическим излучением, чем конгруэнтные кристаллы [182, 183]. В свою очередь, использование конгруэнтных кристаллов, отличающихся относительно низким эффектом фоторефракции и высокой однородностью показателя преломления по объёму були, в качестве эффективных преобразователей и модуляторов лазерного излучения на периодически поляризованных доменах микронных и субмикронных размеров существенно ограничено высоким значением коэрцитивного поля [13, 181].

Оптическое повреждение (эффект фоторефракции) зависит от количества собственных дефектов, которые образуют локальные уровни энергии различной глубины в запрещенной зоне кристалла. Для разработки высокосоввершенных оптических функциональных материалов с регулируемым (в том числе с максимально низким) эффектом фоторефракции на основе кристалла  $\text{LiNbO}_3$  актуально решение следующих задач: установление основных электронно-релаксационных процессов в структуре кристалла; установление природы локализованных уровней энергии и их расположения по энергии в запрещённой зоне кристалла; установление зависимостей электронно-релаксационных процессов и особенностей запрещенной зоны от состояния подрешетки дефектов кристалла. В данной главе предпринята попытка решения этих задач путем комплексного анализа оптических свойств кристаллов в области края собственного поглощения и проведения исследований спектров фотолюминесценции, дающих надежную информацию о природе центров свечения и уровней энергии в запрещенной зоне [79, 88, 102, 129]. Такой подход предполагает выявление и установление отличительных особенностей дефектов (центров свечения) и их локализации в кристаллической решетке, выявление излучательных рекомбинационных процессов, а также рассмотрение влияния состава и технологии получения монокристаллов  $\text{LiNbO}_3$  на распределение интенсивности свечения в спектре. Фотолюминесцентный анализ позволит полно изучить взаимосвязь практически значимых оптических характеристик кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  с их стехиометрией, особенностями технологий получения и локализации в кристалле различных центров свечения.

В качестве объектов исследования использованы полученные по разным технологиям, разрабатываемым в ИХТРЭМС КНЦ РАН, номинально чистый кристалл ниобата лития конгруэнтного состава ( $\text{LiNbO}_3$ конг,  $R=0.946$ ) и кристалл, состав которого близок к стехиометрическому, полученный по технологии HTTSSG в присутствии щелочного флюса  $\text{K}_2\text{O} \approx 6.0$  мас. % ( $\text{LiNbO}_3$ стех(6.0 мас. %  $\text{K}_2\text{O}$ )), и стехиометрический кристалл  $\text{LiNbO}_3$ стех, выращенный из расплава с 58.6 мол. %  $\text{Li}_2\text{O}$ . Результаты исследований, представленные в главе 3, опубликованы в работах [A1-A3, A5, A7-A9, A11-A13, A15, A16].

### **3.1. Край собственного поглощения, ширина запрещенной зоны кристаллов**

#### **$\text{LiNbO}_3$ конг, $\text{LiNbO}_3$ стех, $\text{LiNbO}_3$ стех(6.0 мас. % $\text{K}_2\text{O}$ ) и их изменение**

#### **в зависимости от состояния подрешетки точечных дефектов кристалла**

Оптические свойства кристалла ниобата лития определяются, в том числе, Li-O и Nb-O химическими связями, которые, в свою очередь, определяют геометрию кислородно-октаэдрических кластеров  $\text{MeO}_6$  ( $\text{Me} - \text{Li}^+$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ , легирующий металл) [24]. Присутствие внутренних заряженных дефектов влияет на распределение заряда и, следовательно, на величину изменения химических связей. Дефекты изменяют ширину запрещенной зоны, создают дополнительные энергетические уровни в ней, изменяют показатель преломления, особенности оптического поглощения и т.д. При этом влияние состава и технологии получения (включая получение шихты и исходных компонентов) номинально чистых кристаллов ниобата лития на его оптические свойства, в частности, на край оптического поглощения является определяющим.

На рисунке 3.1а представлена зависимость коэффициента поглощения  $\alpha(\lambda)$  от длины волны возбуждающего излучения кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ конг,  $\text{LiNbO}_3$ стех и  $\text{LiNbO}_3$ стех(6.0 мас. %  $\text{K}_2\text{O}$ ). Видно, что спектры оптического поглощения значительно отличаются друг от друга. Так в спектре кристалла  $\text{LiNbO}_3$ стех наблюдается интенсивное поглощение в «хвосте» спектра от 330-380 нм, что не наблюдается для других кристаллов. Последнее может указывать на большое количество точечных дефектов в виде мелких ловушек электронов, которые создают множественные мелкие донорные и акцепторные уровни энергии вблизи валентной зоны и зоны проводимости в запрещенной зоне кристалла. Следовательно, кристалл  $\text{LiNbO}_3$ стех, выращенный из расплава с 58.6 мол. %  $\text{Li}_2\text{O}$ , по мелким ловушкам электронов имеет более худшее оптическое качество и отличается более высоким эффектом фоторефракции по сравнению с кристаллами  $\text{LiNbO}_3$ конг и  $\text{LiNbO}_3$ стех(6.0 мас. %  $\text{K}_2\text{O}$ ), что проявляется в большем угле раскрытия спекл-структуры индикатрисы ФИРС в кристалле  $\text{LiNbO}_3$ стех [184].

Необходимо отметить, что на фазовой диаграмме состав стехиометрического кристалла находится практически на границе области гомогенности, рисунок 1.1а. Этот факт, а также

высокая летучесть лития при высоких температурах приводят к тому, что вблизи стехиометрического состава существует область неустойчивых твердых растворов, что приводит к сложно контролируемым условиям роста и затрудняет получение высокосовременного и оптически однородного кристалла  $\text{LiNbO}_3$ . По этим же причинам кристалл  $\text{LiNbO}_3$  стехиометрического состава при комнатной температуре может находиться в метастабильном состоянии.

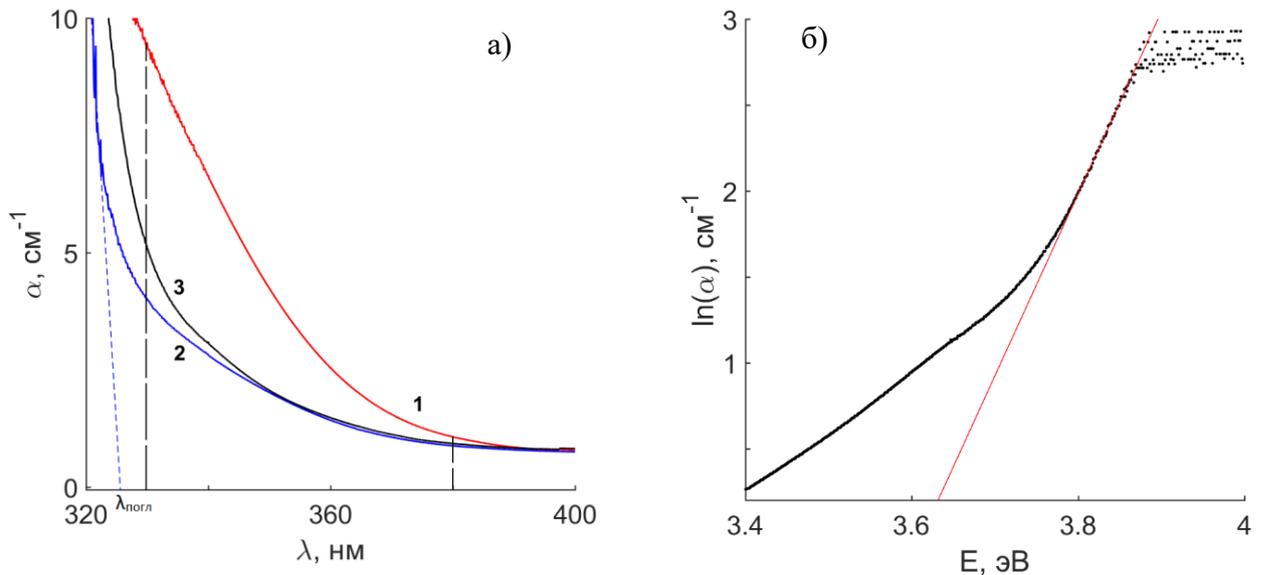


Рисунок 3.1 – Спектры оптического поглощения кристаллов ниобата лития – (а):  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$  (1),  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}(6.0 \text{ мас. \% K}_2\text{O})$  (2),  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$  (3). Зависимость  $\ln(\alpha)$  от  $E$  для расчёта энергии Урбаха кристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$  – (б)

Рассмотрим наблюдаемые изменения особенностей края фундаментального поглощения данных кристаллов. Обращает на себя внимание то, что спектры поглощения кристаллов  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$  и  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}(6.0 \text{ мас. \% K}_2\text{O})$  отличаются только смещением спектра последнего в сторону высоких энергий, рисунок 3.1а. В качестве примера на рисунке 3.1а представлена аппроксимация линейной части (пунктирная линия) спектра кристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}(6.0 \text{ мас. \% K}_2\text{O})$  для определения края фундаментального поглощения. В таблице 3.1 представлены рассчитанные значения края собственного поглощения, а также другие зонные характеристики (энергия Урбаха –  $E_u$ , ширина запрещенной зоны прямого и непрямого переходов –  $E_{g1}$  и  $E_{g2}$ , энергия фононов –  $E_\phi$ ) номинально чистых кристаллов ниобата лития. Из данных таблицы 3.1 видно, что увеличение стехиометрии приводит к смещению края поглощения в сторону меньших длин волн и максимальное значение края собственного поглощения наблюдается в кристалле  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}(6.0 \text{ мас. \% K}_2\text{O})$ , полученном по технологии NTTSSG.

Таблица 3.1 – Оптические характеристики исследованных кристаллов ниобата лития

Кристалл	$\lambda_{\text{погл}}^*$	R	$E_y$	$E_{g1}$	$E_{g2}$	$E_f$	Фононы [24]
	нм	–	мэВ	эВ	эВ	см <sup>-1</sup>	см <sup>-1</sup>
LiNbO <sub>3</sub> конг	330.0	0.948	94.4	3.8134	3.6438	114	120
LiNbO <sub>3</sub> стех	326.9	0.952	93.2	3.8462	3.5403	1187	–
LiNbO <sub>3</sub> стех(6.0 мас. % K <sub>2</sub> O)	326.0	–	50.7	3.8261	3.6899	328	323–333

\*  $\Delta\lambda_{\text{погл}} = \pm 0.1$  нм.

Наличие в структуре комплексных дефектных центров  $Nb_{Li}O_6$  приводит к изменению формы (геометрии) кислородно-октаэдрических кластеров  $MeO_6$ , длин химических связей и т.д., и, как следствие, – к смещению края фундаментального поглощения в длинноволновую область спектра. Характерно, что кристаллы, выращенные с различным соотношением  $K_2O$  в шихте, исследованные в работе [185], показывают постепенное в зависимости от концентрации  $K_2O$  смещение края фундаментального поглощения в сторону коротких длин волн относительно кристалла  $LiNbO_3$ конг. При этом максимальное смещение ( $\Delta\lambda_{\text{погл}} = 14$  нм) соответствует кристаллу  $LiNbO_3:K_2O$  (10.5 мас. %  $K_2O$ ) [185]. В нашем случае наибольшее смещение  $\Delta\lambda_{\text{погл}} = 4$  нм относительно кристалла  $LiNbO_3$ конг наблюдается в кристалле  $LiNbO_3$ стех(6.0 мас. %  $K_2O$ ), что говорит о наилучшем приближении его состава к идеальному стехиометрическому соотношению ( $R=1$ ).

Считается, что основной вклад в изменение положения края собственного поглощения в номинально чистых кристаллах ниобата лития вносят избыточные атомы Nb в позициях лития (дефект  $Nb_{Li}$ ) [174, 186]. В то же время меньшее количество дефектов  $Nb_{Li}$  должно наблюдаться в стехиометрических ( $R=1$ ) кристаллах  $LiNbO_3$ стех и  $LiNbO_3$ стех(6.0 мас. %  $K_2O$ ), а в кристалле  $LiNbO_3$ конг конгруэнтного состава ( $R=0.946$ ) их должно быть максимальное количество, приблизительно 6 ат.% [25]. По положению  $\lambda_{\text{погл}}$  при  $\alpha \geq 15$  см<sup>-1</sup> можно качественно оценить величину R на основании расчёта концентрации  $c_{Li}$  по формуле, описанной в главе 2 (формула 4). Оценка состава кристалла  $LiNbO_3$ стех(6.0 мас. %  $K_2O$ ) не проводилась, поскольку, большая толщина имеющегося в нашем распоряжении образца (7 мм) не позволяет получить соответствующие значения  $\lambda_{\text{погл}}$  при  $\alpha \geq 15$  см<sup>-1</sup>. Полученные нами величина R для кристаллов  $LiNbO_3$ конг и  $LiNbO_3$ стех составляют 0.948 и 0.952 (таблица 3.1), что говорит об уменьшении концентрации точечных дефектов  $Nb_{Li}$  кристаллической решетки с повышением стехиометрии и подтверждает выводы работ [174, 186].

На основании расчёта величины энергии Урбаха (таблица 3.1) можно сказать, что кристалл  $LiNbO_3$ стех(6.0 мас. %  $K_2O$ ) имеет наибольшую композиционную и оптическую

однородность, чем кристаллы  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$  и  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ . В качестве примера на рисунке 3.16 представлено нахождение значения энергии Урбаха по аппроксимации линейного участка на ось абсцисс зависимости  $\ln(\alpha(E))$  для кристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ . Напомним, что экспоненциальный характер оптического поглощения, согласно модели Урбаха, обычно наблюдается в кристаллических и аморфных материалах. Так характерное значение энергии Урбаха для аморфных материалов составляет 10-100 мэВ [177]. Данная величина представляет собой ширину локализованных состояний в запрещенной зоне кристалла, связанную со структурными дефектами и беспорядком в материале [175, 177]. Для кристаллов величина энергии Урбаха может служить для оценки беспорядка чередования структурных элементов в катионной подрешетке, количества дефектов различного уровня в кристалле, количества малоугловых границ зёрен и т.д. Значение энергии Урбаха для кристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$  также подтверждает его высокую (относительно других исследованных кристаллов) композиционную и оптическую неоднородность за счёт образования мелких уровней на краях запрещенной зоны кристалла. Кроме того, значение  $E_U$  для кристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ , выращенного из расплава с содержанием 58.6 мол. %  $\text{Li}_2\text{O}$ , сопоставимо с таковым (96 мэВ) для кристалла  $\text{LiNbO}_3$ , полученного с помощью VTE метода [177]. Высокое значение  $E_U$  кристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$  объясняется высоким количеством собственных точечных дефектов решетки ( $\text{Nb}_{\text{Li}}$ ,  $V_{\text{Li}}$ ,  $V_{\text{Nb}}$  и т.д.) и, как следствие, высокой степенью нарушения порядка чередования основных катионов металлов ( $\text{Li}^+$  и  $\text{Nb}^{5+}$ ) вдоль полярной оси кристалла.

Ниобат лития имеет ширину запрещенной зоны, характерную для широкозонного полупроводника [178, 184]. Наличие размытого края поглощения кристалла ниобата лития может указывать на непрямозонный характер межзонных переходов. Вблизи края фундаментального поглощения, а также на его «хвосте», в процессе поглощения могут участвовать колебания кристаллической решетки (фононы) кристалла. Влияние электрон-фононного взаимодействия на спектр поглощения можно оценить по методике, предложенной в работах [177-179, 187]. Такие исследования для кристалла ниобата лития впервые выполнены в работах [177, 187]. На рисунке 3.2 приведены в качестве примера полученные нами результаты определения ширин запрещённой зоны для прямого и непрямого (с участием фонона) переходов для кристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ . Рассчитанные значения для исследуемых кристаллов протабулированы в таблице 3.1.

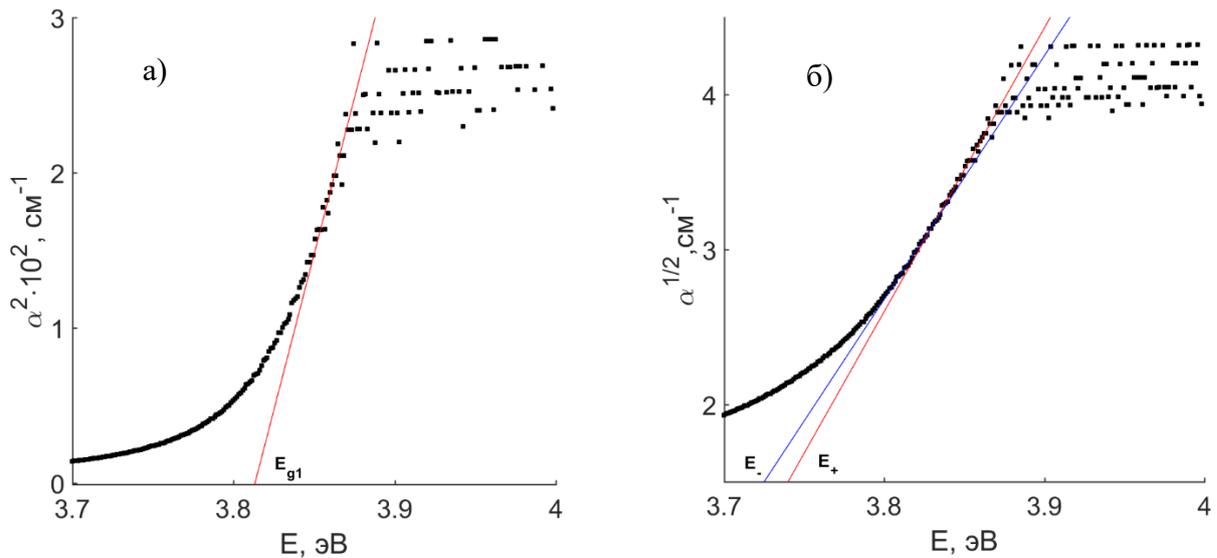


Рисунок 3.2 – Зависимости  $\alpha^2(h\nu)$  и  $\alpha^{1/2}(h\nu)$  для определения прямого ( $E_{g1}$ , а) и непрямого ( $E_{g2}$ , б) переходов в кристалле  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$

Согласно квантово-механическим расчётам методом функционала плотности (метод DFT), выполненным в работе [131], электроны валентной зоны расположены на 2p-орбиталях O, а 4d-орбитали Nb формируют зону проводимости. Для переноса заряда с 2p-орбитали O на 4d-орбиталь Nb необходим квант света, энергия которого сопоставима с шириной запрещённой зоны. Согласно работе [188] потолок валентной зоны расположен в точке Г, а дно зоны проводимости смещено в точку 0,4Г-К, где точки Г и К – это центр и одно из высоко симметричных направлений зоны Бриллюэна в гексагональной ячейке ниобата лития [189]. В процессе поглощения происходит изначально прямой переход в области Г точки. Непрямой переход сопровождается поглощением фононов кристаллической решетки. Фононный спектр первого порядка кристалла ниобата лития расположен в диапазоне от 100 до 900  $\text{cm}^{-1}$  (12÷112 мэВ) [13]. Оценку прямого и непрямого перехода можно рассчитать по аналогии с работой [177] (см. главу 2). Следовательно, вблизи края поглощения должны наблюдаться электрон-фононные переходы, которые определяются законами сохранения импульса и энергии. Рассчитанные нами значения ширины запрещённой зоны прямых переходов соответствуют: 3.8134, 3.8462 и 3.8261 эВ ( $\pm 0.004$  эВ) для кристаллов  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ ,  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$  и  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}(6.0 \text{ мас. \% K}_2\text{O})$ , соответственно. Стоит отметить, что стехиометрические образцы показывают большее значение  $E_{g1}$  прямого перехода, чем конгруэнтный кристалл. Это связано с более совершенными структурой катионной подрешетки и кислородно-октаэдрических кластеров  $\text{MeO}_6$  кристаллов  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$  и  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}(6.0 \text{ мас. \% K}_2\text{O})$ , состав которых близок к идеальному стехиометрическому составу ( $R \approx 1$ ), по сравнению с таковыми для кристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ .

Как правило, для полупроводников  $E_g$  зависит от расстояния между атомами, и чем меньше длина химической связи, тем больше ширина запрещённой зоны [189]. Действительно, согласно рентгеноструктурным исследованиям в конгруэнтном кристалле значение длинных и коротких связей в  $NbO_6$  октаэдре больше значений таковых для кристалла стехиометрического состава [34, 190].

Значения  $E_{g2}$  непрямого перехода и энергии фононов кристаллической решетки для данных кристаллов приведены в таблице 3.1. Для кристалла  $LiNbO_{3\text{стех}}$  (6.0 мас. %  $K_2O$ ) взаимодействие электронов возбуждения наиболее вероятно с фононами  $E(TO)=317-325\text{ см}^{-1}$ , либо  $A_1(TO)=332-334\text{ см}^{-1}$  [13]. Последний относится к фундаментальным колебаниям решетки кристалла и соответствует «жёстким» поворотам (вращательным качаниям) кислородного октаэдра  $O_6$ , как целого, вокруг полярной оси [13, 191]. Для кристалла  $LiNbO_{3\text{конг}}$  электрон-фононное взаимодействие наиболее вероятно с фононом при  $120\text{ см}^{-1}$   $A_1(TO)$ , который соответствует двухчастичному состоянию акустических фононов с суммарным волновым вектором, равным нулю [183]. Интересно отметить, что интенсивность данной линии, относящейся к спектру второго порядка, зависит от стехиометрии образца: она равна нулю в спектре КРС кристалла строго стехиометрического состава, характеризующегося наиболее упорядоченной катионной подрешеткой [13, 55, 192]. Разница в значениях  $E_{g1}$  и  $E_{g2}$ , представленных в работе [177], вероятно, связана с меньшей толщиной исследуемых образцов.

В кристаллах  $LiNbO_3$  с разупорядоченной катионной подрешеткой существует достаточно большое значение энергии  $E_f$ , что может указывать на более сложный характер электрон-фононных взаимодействий. Для таких кристаллов характерен достаточно развитый спектр второго порядка [193, 194]. Могут образовываться квазичастицы из взаимодействующих фононов (оптических и акустических) или смешивания однофононных состояний с двухфононными вследствие резонанса Ферми, что проявляется, в частности, в спектре КРС. В частности, резонансом Ферми обусловлено увеличение интенсивности с увеличением разупорядочения катионной подрешетки линии с частотой  $120\text{ см}^{-1}$   $A_1(TO)$  типа симметрии [13].

Стоит отметить, что расчёт по методике прямых и не прямых переходов достаточно чувствителен к изменению параметров аппроксимации линейного участка из-за наличия в спектре поглощения кристалла  $LiNbO_{3\text{стех}}$  длинноволнового «хвоста» поглощения, что может вносить сильную погрешность в измерения. Наличие длинноволнового «хвоста» на кривой поглощения может быть обусловлено наличием либо вакансионных точечных дефектов, которые «размывают» запрещенную зону кристалла, либо следовыми количествами неконтролируемых примесей, входящих в кристалл в процессе роста из расплава. Последние находятся в исследуемых кристаллах на уровне следовых количеств ( $\approx 10^{-3}-10^{-4}$  мас. %), что, по-видимому,

слабо сказывается на изменении ширины запрещенной зоны кристалла  $\text{LiNbO}_3$ <sub>стех</sub>, а также других кристаллов.

### 3.2. Дефекты и особенности рекомбинационных процессов в объеме и на поверхности кристаллов $\text{LiNbO}_3$ <sub>конг</sub>, $\text{LiNbO}_3$ <sub>стех</sub> и $\text{LiNbO}_3$ <sub>стех</sub>(6.0 мас. % $\text{K}_2\text{O}$ )

В бесконечно транслируемой кристаллической решетке возможно существование точечных дефектов в виде дефектов Френкеля, химических примесей внедрения и замещения. Размер реального кристалла ограничен, и на границе раздела двух сред («кристалл-окружающая среда») происходит резкий скачок его физических свойств. Согласно теории роста идеального кристалла [35], граница «кристалл-окружающая среда» представляет собой атомно-гладкую поверхность. В реальных кристаллах в приповерхностной области всегда будут присутствовать многочисленные приповерхностные дефекты, в частности дефекты Шоттки, адсорбированные атомы и молекулы, винтовые дислокации, макродефекты. При выращивании кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  в воздушной атмосфере на поверхности кристалла могут адсорбироваться молекулы водяного пара, тем самым создаются множественные водородные связи над поверхностью и в объеме кристалла [195]. При этом изменяются параметры упругого взаимодействия в пограничном слое [196]. В качестве поверхностных центров люминесценции могут выступать микро- и макродефекты, сколы, трещины, границы зёрен, стенки доменов, что значительно меняет свойства кристалла в приповерхностном слое относительно его объёма.

Таким образом, можно разделить фотолюминесценцию кристаллов ниобата лития на две составляющие, имеющие различную природу. Первая основана на возбуждении фотолюминесценции с приповерхностных дефектов (сколы, трещины, объёмные дефекты, шероховатости, нарушение трансляционного порядка, выход дислокаций и т.д. [197]) кристалла ниобата лития, спектральное распределение которой наблюдается в «синей» области спектра [97, 198]. Вторая представляет собой «объёмную» люминесценцию. Возможно, что определение «объёмной» фотолюминесценции для кристалла  $\text{LiNbO}_3$  при возбуждении УФ излучением не совсем корректно в силу небольшой проникающей способности лазерного излучения УФ диапазона (в нашем случае  $\lambda_{\text{возб}}=325$  нм) в глубь кристалла. По этой причине, чтобы не возникло заблуждения, в дальнейшем под «объёмной» фотолюминесценцией будем понимать люминесценцию спектрально отличную от поверхностной. Спектральное распределение фотолюминесценции с «объёма» кристалла сосредоточено в видимой и ближней ИК областях [81, 97, 100]. В силу аппаратных ограничений в данной работе будут отдельно рассмотрены каждая из данных спектральных областей. Причем «объёмная» фотолюминесценция более чувствительна к изменению стехиометрии, концентрации легирующей примеси и ряда других

особенностей кристалла, чем поверхностная фотолюминесценция. Далее рассмотрим поверхностную люминесценцию номинально чистых кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ <sub>конг</sub>,  $\text{LiNbO}_3$ <sub>стех</sub> и  $\text{LiNbO}_3$ <sub>стех</sub>(6.0 мас. %  $\text{K}_2\text{O}$ ). После чего перейдём к изучению излучательной рекомбинации центров свечения в их «объёме». Данную люминесценцию ранее получали в ряде работ [97, 198].

### 3.2.1. Поверхностная фотолюминесценция кристаллов $\text{LiNbO}_3$ <sub>конг</sub>, $\text{LiNbO}_3$ <sub>стех</sub>, $\text{LiNbO}_3$ <sub>стех</sub>(6.0 мас. % $\text{K}_2\text{O}$ )

На рисунке 3.3а представлены нормированные спектры фотолюминесценции кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ <sub>конг</sub>,  $\text{LiNbO}_3$ <sub>стех</sub>,  $\text{LiNbO}_3$ <sub>стех</sub>(6.0 мас. %  $\text{K}_2\text{O}$ ), а также микрофотографии возбуждаемой люминесценции приповерхностного слоя кристалла  $\text{LiNbO}_3$ <sub>конг</sub>. Микрофотография люминесцирующих областей кристалла  $\text{LiNbO}_3$ <sub>конг</sub> представлена на рисунке 3.3б. Из рисунка 3.3а видно, что спектры кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ <sub>конг</sub>,  $\text{LiNbO}_3$ <sub>стех</sub> и  $\text{LiNbO}_3$ <sub>стех</sub>(6.0 мас. %  $\text{K}_2\text{O}$ ) состоят из широкой полосы люминесценции сложной формы, максимум интенсивности которой наблюдается при  $E_{\text{макс}}=2.75$  эВ. Дополнительные максимумы явно наблюдаются при  $\sim 2.6$  и  $2.9$  эВ, остальные максимумы расположены в низкоэнергетическом «хвосте» люминесценции. В связи с этим нами было произведено разложение спектров на ряд индивидуальных максимумов гауссовой формы, рисунок 3.3а. Характеристики отдельных пиков ( $I$  – интенсивность пика;  $E$  и  $\Delta E$ , эВ – положение и ширина на полувысоте максимума) для каждого кристалла представлены в таблице 3.2.

Стоит отметить, что основные полосы люминесценции (3-6, таблица 3.2) смещены в высокоэнергетическую область в среднем на 0.03 эВ для кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ <sub>стех</sub> и  $\text{LiNbO}_3$ <sub>стех</sub>(6.0 мас. %  $\text{K}_2\text{O}$ ) относительно кристалла  $\text{LiNbO}_3$ <sub>конг</sub>, что коррелирует с полученными нами данными (рисунок 3.1а) об изменении края фундаментального поглощения и положения локализованных уровней энергии в запрещённой зоне кристаллов. Смещение в высокоэнергетическую область говорит о более упорядоченной структуре катионной подрешётки и более совершенной форме кислородных октаэдров в приповерхностном слое стехиометрических кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ <sub>стех</sub> и  $\text{LiNbO}_3$ <sub>стех</sub>(6.0 мас. %  $\text{K}_2\text{O}$ ).

Ввиду явной схожести спектров исследуемых кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ <sub>конг</sub>,  $\text{LiNbO}_3$ <sub>стех</sub> и  $\text{LiNbO}_3$ <sub>стех</sub>(6.0 мас. %  $\text{K}_2\text{O}$ ) (рисунок 3.3а) можно считать, что природа каждой полосы излучения для этих кристаллов связана с центрами свечения одинакового происхождения. При этом во всех фотолюминесцентных спектрах от приповерхностного слоя исследуемых монокристаллов ниобата лития интенсивный максимум при 2.78 эВ, рисунок 3.3а, обусловлен излучательной рекомбинацией пары  $\text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}\text{-O}^-$  в основном ниобиевом октаэдре [80].

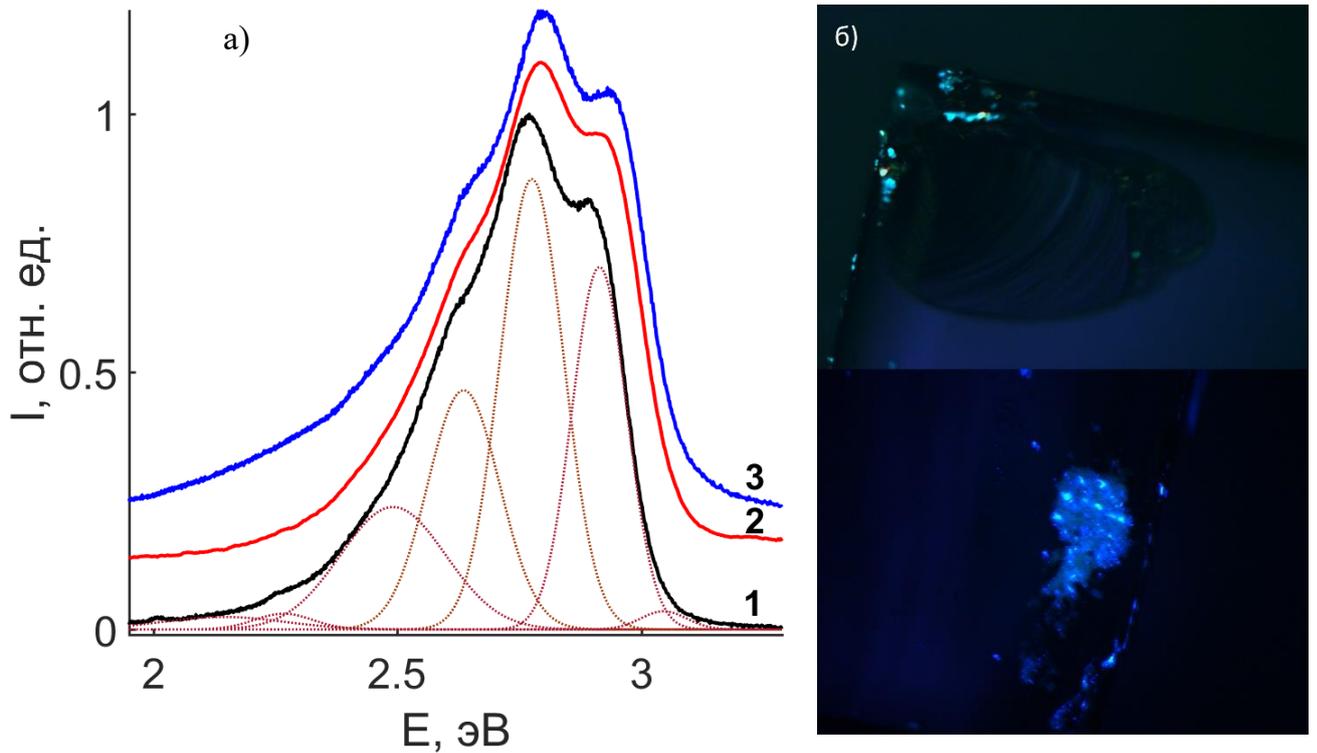


Рисунок 3.3 – Нормированные спектры фотолюминесценции номинально чистых кристаллов ниобата лития (а): 1 –  $\text{LiNbO}_3_{\text{конг}}$ ; 2 –  $\text{LiNbO}_3_{\text{стех}}$ ; 3 –  $\text{LiNbO}_3_{\text{стех}}(6.0 \text{ мас. \% K}_2\text{O})$ .

Микрофотографии фотолюминесценции ( $\lambda_{\text{возб}}=380\text{-}440 \text{ нм}$ ) на поверхности монокристалла  $\text{LiNbO}_3_{\text{конг}}$  – (б)

Таблица 3.2 – Спектральные характеристики полос люминесценции исследуемых кристаллов

№	Кристалл								
	$\text{LiNbO}_3_{\text{конг}}$			$\text{LiNbO}_3_{\text{стех}}$			$\text{LiNbO}_3_{\text{стех}}(6.0 \text{ мас. \% K}_2\text{O})$		
	I, отн. ед.	E, эВ	$\Delta E$ , эВ	I, отн. ед.	E, эВ	$\Delta E$ , эВ	I, отн. ед.	E, эВ	$\Delta E$ , эВ
1	0.008	2.144	0.296	0.010	2.064	0.286	0.014	2.064	0.268
2	0.005	2.268	0.141	0.025	2.322	0.284	0.050	2.315	0.308
3	0.064	2.491	0.255	0.059	2.518	0.231	0.066	2.519	0.229
4	0.086	2.636	0.174	0.098	2.661	0.186	0.094	2.663	0.176
5	0.142	2.776	0.153	0.133	2.796	0.153	0.143	2.805	0.155
6	0.099	2.914	0.132	0.124	2.940	0.154	0.115	2.952	0.145
7	0.004	3.046	0.111	0.007	3.088	0.129	0.012	3.095	0.145

В работе [97] полагают, что полоса излучения при 2.97 эВ обусловлена присутствием примеси цинка кристалле  $\text{LiNbO}_3$ . Однако на основании наших данных полоса излучения при

2.91 эВ наблюдается во всех спектрах фотолюминесценции номинально чистых кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  (рисунок 3.3а), в которых примесь цинка отсутствует, таблица 2.2. Причина появления двух рядом расположенных полос люминесценции (при 2.91 и 2.78 эВ) может быть следующей. В кристалле  $\text{LiNbO}_3$  в основном ниобиевом октаэдре существует два разных расстояния Nb-O вдоль полярной оси. Короткое расстояние, равное 1.879 Å, образует ковалентную связь, а длинная связь, равная 2.126 Å, имеет электростатический характер [13, 25]. Следовательно, природу полосы излучения при 2.91 эВ в спектрах фотолюминесценции исследуемых кристаллов можно объяснить излучательной рекомбинацией между другой парой  $\text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}\text{-O}^-$  в основном ниобиевом октаэдре. Из таблицы 3.2 видно, что разница относительных интенсивностей этих двух полос люминесценции ( $\Delta I_{5-6}=0.009$  и 0.028) минимальна для кристаллов  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$  и  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}(6.0 \text{ мас. \% K}_2\text{O})$ . Это говорит о более равномерном распределении поглощенной энергии между двух пар  $\text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}\text{-O}^-$  относительно кристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ . Такая особенность может быть обусловлена наличием более правильной формы кислородных октаэдров в кристаллах близких по составу к стехиометрическому.

С другой стороны, наличие нескольких доминирующих максимумов при 2.64, 2.78 и 2.91 эВ может быть обусловлено люминесценцией с различных 4d-орбиталей атома Nb в октаэдре  $\text{NbO}_6$ . Ион ниобия в структуре кристалла  $\text{LiNbO}_3$  имеет в своем окружении шесть ионов кислорода. В теории кристаллического поля присутствие Nb в окружении шести кислородов приводит к снятию вырождения и расщеплению его 4d-уровней под действием октаэдрического поля кислородов. То есть 4d-орбитали ( $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$ ,  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xz}$ ) по энергии уже не эквиваленты друг другу. Величина расщепления полем лигандов зависит от типа лигандов, координационного числа центрального атома и расстояния между атомами [199]. То есть, применительно к кристаллу  $\text{LiNbO}_3$  – от особенностей локализации иона  $\text{Nb}^{5+}$  в катионной подрешетке. Кроме того, дальнейшее увеличение расстояния между центральным ионом и лигандами приводит к перекрыванию их оболочек (атомных орбиталей) с образованием молекулярных орбиталей в идеальном  $\text{NbO}_6$ -октаэдра. Известно, что в кристалле  $\text{LiNbO}_3$  2p-орбитали  $\text{O}^{2-}$  полностью заполнены электронами и образуют валентную зону, а свободные 4d-орбитали  $\text{Nb}^{5+}$  – зону проводимости [131, 200]. Процесс возбуждения сопровождается переносом заряда из 2p-орбитали  $\text{O}^{2-}$  на одну из 4d-орбиталей  $\text{Nb}^{5+}$ , что соответствует увеличению электронной плотности заряда у  $\text{Nb}^{5+}$ .

В процессе электронных релаксаций происходят безызлучательные переходы в наименьшее возбуждённое состояние  $\text{Nb}^{4+}$  и затем происходит рекомбинация с дыркой на 2p-орбитали  $\text{O}^-$ . В кристалле ниобата лития любого состава кислородные октаэдры искажены, то есть симметрия идеального октаэдра ( $\text{O}_h$ ) понижается. Кроме того, ионы  $\text{Nb}^{5+}$  смещены из centrosymmetricного положения, что обуславливает наличие спонтанной поляризации,

направленной вдоль полярной оси, и сегнетоэлектрических свойств кристалла. Всё это должно приводить к дополнительному изменению положения уровней энергии  $\text{NbO}_6$ -группы и, как следствие - к ненулевой вероятности излучательной рекомбинации с них. Кроме того, граница «кристалл-окружающая среда» также может вносить поправки в расположение энергетических уровней  $\text{NbO}_6$ -группы за счёт, например, адсорбции молекул кислорода,  $\text{CO}_2$  и т.д. на поверхности кристалла. Таким образом, природа данных максимумов при 2.64, 2.78 и 2.91 эВ может быть связана с внутриконтинуальными переходами только в октаэдрической  $\text{NbO}_6$ -группе, и по этой причине люминесценция в «синей» области спектра практически не зависит от состава кристалла. По этой причине, насколько известно на данный момент из анализа литературы (см. главу 1), люминесценция в синей области спектра не исследовалась. Единственная аналогия связана с подобием спектра такой «синей» фотолюминесценции в кристаллах  $\text{LiNbO}_3$  с излучательной рекомбинацией, наблюдаемой в работе [201], в керамических твёрдых растворах ниобатов-танталатов щелочных или редкоземельных элементов.

Вклад в интенсивность и ширину пиков люминесценции  $\text{NbO}_6$ -групп на поверхности кристалла зависит от состояния дефектности и технологии выращивания монокристаллов. В спектрах фотолюминесценции кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ , выращенных из расплавов с разным содержанием  $[\text{Li}_2\text{O}]$ , относительная интенсивность люминесценции максимумов 2.64 и 2.91 эВ и их ширины в кристалле  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$  увеличиваются относительно кристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ , таблица 3.2. Центральный максимум при 2.75 эВ в ширине не изменяется, а его интенсивность падает на  $\Delta I=0.010$ . Изменение данных параметров может говорить об изменении вероятности излучательных переходов внутри  $\text{NbO}_6$ -группы на границы раздела двух фаз вследствие изменения электростатического взаимодействия с ионами решетки второй координационной сферы катиона  $\text{Nb}^{5+}$ . Вклад в изменение взаимодействий могут вносить дефекты в виде избыточных атомов ниобия, локализованных в литиевых октаэдрах (дефект  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ ). В кристалле  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$  данных дефектов наибольшее количество относительно стехиометрического кристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ . Уменьшение количества дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  с ростом R приводит, по-видимому, к изменению распределения электронов проводимости по излучательным уровням  $\text{NbO}_6$ -групп, и в кристаллах  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$  и  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}(6.0 \text{ мас. \% K}_2\text{O})$  интенсивность люминесценции при 2.64 и 2.91 эВ будет увеличиваться, таблица 3.2.

Локальные микронапряжения решетки могут играть не последнюю роль в формировании путей излучательной рекомбинации  $\text{NbO}_6$ -группы. Изменение поляризуемости вследствие изменения микронапряжений кислородных октаэдров приводит к изменению расстояния между центральным катионом Nb и шестью кислородами и, как следствие, – к изменению вероятности люминесценции с тех или иных уровней  $\text{NbO}_6$ -группы. Уширение линий при 2.64 и 2.91 эВ в

спектрах кристаллов  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$  и  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}(6.0 \text{ мас. \% K}_2\text{O})$  относительно  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$  можно объяснить с точки зрения податливости ниобиевого октаэдра ( $\text{NbO}_6$ ) к локальным механическим напряжениям. Избыточные атомы ниобия в литиевых позициях должны формировать прочный анионный каркас вследствие образования химических (преимущественно ковалентных) связей с координационными кислородами в  $\text{LiO}_6$ . Доля ковалентных связей в литиевом октаэдре будет меньше, чем в основном ниобиевом октаэдре из-за большего размера кластера  $\text{LiO}_6$  по сравнению с кластером  $\text{NbO}_6$  [25]. Под действием механических напряжений кластеры  $\text{NbO}_6$  в окружении которых находятся только кластеры  $\text{LiO}_6$ , должны легче подвергаться упругим деформациям решетки и, как следствие, должна увеличиваться доля излучения и уширения полос при 2.64 и 2.91 эВ, таблица 3.2, в кристаллах с меньшим количеством дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ . В качестве таких кристаллов в нашей работе выступают кристаллы  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$  и  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}(6.0 \text{ мас. \% K}_2\text{O})$ , состав которых приближен к стехиометрическому соотношению ( $R=1$ ).

В области малых энергий ( $E < 2.5$  эВ) центры свечения в основном обусловлены собственными дефектами кристаллической решетки кристалла. В кристалле  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$  в качестве одного из таких дефектов выступает дефект в виде ниобия в позиции лития ( $\text{Nb}_{\text{Li}}$ ) [25]. Концентрация таких дефектов в конгруэнтном кристалле составляет  $\sim 1$  мол. % [135]. Излучательная рекомбинация с участием дефекта  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  наблюдается в области 525 нм (2.36 эВ) [88]. По мере приближения в кристалле ниобата лития величины  $R$  к 1 количество данных дефектов уменьшается. В идеальном стехиометрическом кристалле дефекты  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  полностью отсутствуют. Однако, высокая (в 5 раз больше в сравнении с  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ ) относительная интенсивность полосы люминесценции при 2.27 эВ в спектре кристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ , природа которой связана с дефектом  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  говорит о том, что в исследованных нами кристаллах  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$  и  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}(6.0 \text{ мас. \% K}_2\text{O})$  могут существовать дополнительные центры люминесценции (таблица 2.2). Наличие таких дополнительных примесных дефектов с большим эффективным сечением поглощения и эффективной излучательной рекомбинацией возможно благодаря доминированию механизмов внедрения примесного или легирующего элемента в литиевый, а не в ниобиевый октаэдр. Это обусловлено тем, что литиевый октаэдр больше, чем ниобиевый [25]. Важно отметить, что в стехиометрических кристаллах ( $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$  и  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}(6.0 \text{ мас. \% K}_2\text{O})$ ) такая ситуация наиболее возможна благодаря практически полному отсутствию точечного дефекта  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ . Однако, определить какие примесные элементы вносят дополнительный вклад в люминесцентный сигнал не представляется возможным из-за их малых (следовых) концентраций ( $\sim 10^{-4}$  мас. %).

Известно, что в кристалле  $\text{LiNbO}_3$  ниобий в позиции лития создаёт, согласно механизму электронейтральности, вакансию по ниобию ( $4/5V_{\text{Nb}}$ ) или 4 вакансии по литию ( $V_{\text{Li}}$ ) в пересчёте на один дефект  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  [25, 36, 39]. Последний случай является доминирующим (см. главу 1).

Согласно исследованиям катодолюминесценции излучательная рекомбинация при 2.5 и 3.3 эВ может быть обусловлена вакансиями по литию и ниобию на поверхности кристалла [202], соответственно. Если считать (в первом приближении), что относительная интенсивность полосы люминесценции соответствует количеству центров свечения и исходить из предположения о том, что центры свечения  $Nb_{Li}$  приводят к появлению дефектов  $V_{Li}$ , то, используя данные таблицы 3.2, можно рассчитать отклонение от модели литиевых вакансий в зависимости от состава исследуемого кристалла. Таким образом, рассчитанное отклонение ( $\Delta_{Li}$ ) составляет +0,44, -0,64 и +0,66 для  $LiNbO_{3стех}$ ,  $LiNbO_{3конг}$  и  $LiNbO_{3стех}(6.0 \text{ мас. \% } K_2O)$ , соответственно. Знак «-» соответствует дефициту  $V_{Li}$ , а знак «+» – их избытку. Величина  $\Delta_{Li}$  для  $LiNbO_{3стех}$  и  $LiNbO_{3стех}(6.0 \text{ мас. \% } K_2O)$  косвенно указывает на наличие дополнительных многозарядовых элементов в литиевых позициях на поверхности данных кристаллов. Кроме того, в стехиометрическом кристалле наблюдается незначительная люминесценция при 3.3 эВ, что указывает на увеличение концентрации центров свечения с участием вакансий по ниобию, рисунок 3.3а. Таким образом, согласно модели литиевых вакансий, в приповерхностном слое кристалла  $LiNbO_{3конг}$  могут присутствовать одновременно  $V_{Li}$  и  $V_{Nb}$  дефекты; а в кристалле  $LiNbO_{3стех}$  в основных позициях лития присутствуют дополнительные примесные ионы, которые увеличивают избыток дефектов  $V_{Li}$ . Несмотря на это, доля таких дефектов будет пропорциональна количеству примесных элементов и их степени окисления в кристалле и составлять  $10^{-4}$ - $10^{-3}$  мас. %. В тоже время в кристалле  $LiNbO_{3конг}$   $V_{Li}$  будет около 4 мол. % относительно 1 мол. % дефектов  $Nb_{Li}$  [135], и их количество будет уменьшаться по мере приближения к  $R=1$ . Следовательно, в кристаллах  $LiNbO_{3стех}$  и  $LiNbO_{3стех}(6.0 \text{ мас. \% } K_2O)$  высокая интенсивность свечения в области малых энергий связана с увеличением стехиометрии кристалла, то есть с уменьшением концентрации собственных основных дефектов кристалла. При этом кристалл  $LiNbO_{3стех}(6.0 \text{ мас. \% } K_2O)$  показывает максимальный рост интенсивности свечения в данной области, что указывает на высокий параметр  $R$  данного кристалла. Технология выращивания с использованием флюса  $K_2O=6.0 \text{ мас. \%}$  позволяет получить кристалл с составом близким к стехиометрическому ( $R \approx 1$ ) [203]. С другой стороны, выращивание кристалла  $LiNbO_{3стех}$  технологически сложно вследствие смещения состава расплава от дистектической точки, что приводит к значительной неоднородности состава по длине кристаллической були, возникающей в процессе роста, и, как следствие, вариации физических свойств по объему кристалла. Это обуславливает отклонение в меньшую сторону состава от  $R=1$  (раздел 3.1) и меньший вклад в интенсивность фотолюминесценции в области  $E < 2.5$  эВ относительно кристалла  $LiNbO_{3стех}(6.0 \text{ мас. \% } K_2O)$ .

### 3.2.2. Объёмная фотолюминесценция в оптической области кристаллов $\text{LiNbO}_3$ конг., $\text{LiNbO}_3$ стех, $\text{LiNbO}_3$ стех(6.0 мас. % $\text{K}_2\text{O}$ )

Рассмотрим фотолюминесценцию с «объёма» номинально чистых кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ конг.,  $\text{LiNbO}_3$ стех и  $\text{LiNbO}_3$ стех(6.0 мас. %  $\text{K}_2\text{O}$ ) в оптической области спектра. На рисунке 3.4 представлены спектры фотолюминесценции исследуемых кристаллов, где присутствует широкое люминесцентное гало с максимумом при 2.04 эВ для  $\text{LiNbO}_3$ конг. Увеличение стехиометрии кристалла приводит к сильному тушению люминесценции: интегральная интенсивность спектра кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ стех и  $\text{LiNbO}_3$ стех(6.0 мас. %  $\text{K}_2\text{O}$ ) уменьшается при этом на ~80% и ~30% относительно  $\text{LiNbO}_3$ конг. Кроме того, наблюдается подъём интенсивности люминесценции в низкоэнергетической области спектра (<1.8 эВ), наиболее резкий для кристалла  $\text{LiNbO}_3$ стех(6.0 мас. %  $\text{K}_2\text{O}$ ). Объяснение наличия «хвоста» люминесценции в ближней ИК области данных кристаллов будет представлено ниже.

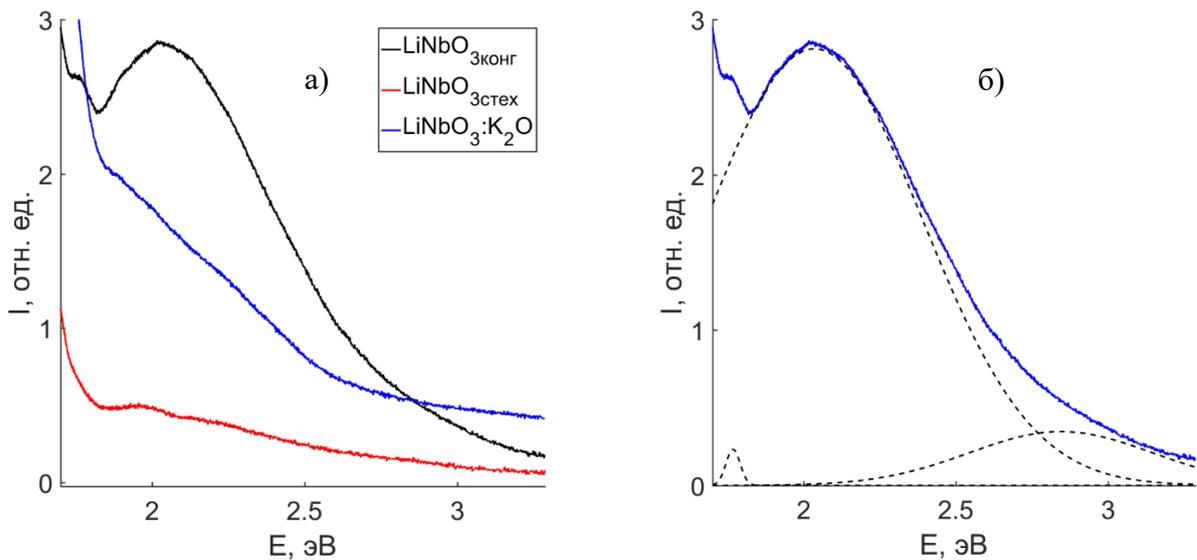


Рисунок 3.4 – Спектры фотолюминесценции номинально чистых кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ конг.,  $\text{LiNbO}_3$ стех и  $\text{LiNbO}_3$ стех(6.0 мас. %  $\text{K}_2\text{O}$ ) – (а). Пример разложения спектра фотолюминесценции кристалла  $\text{LiNbO}_3$ конг на ряд индивидуальных максимумов – (б)

В более ранних опубликованных работах [A5, A8, A9, A11, A15, A16] проводилось разложение экспериментальных спектров на ряд составляющих гауссовой формы, положение максимумов которых известны из литературных данных по фотолюминесценции, катодолуминесценции, рентгенолюминесценции и т.д. [70, 80, 86, 88, 202]. На основании полученных нами новых экспериментальных данных по температурному тушению люминесценции (обсуждение температурного тушения люминесценции номинально чистых

кристаллов описано в следующем разделе) разложение будем проводить на основании полос люминесценции, интенсивность которых уменьшается с ростом температуры кристалла. В таблице 3.3 представлены спектральные характеристики спектров исследуемых кристаллов после разложения на ряд индивидуальных максимумов гауссовой формы. Максимум вблизи  $\sim 1.91$  эВ может быть обусловлен нелинейно-оптическими преобразованиями лазерного излучения в фотолюминесцентных спектрах исследуемых образцов и его рассмотрение в данной работе не обсуждается.

Таблица 3.3 – Спектральные характеристики полос люминесценции исследуемых кристаллов

№	Кристалл								
	LiNbO <sub>3</sub> конг			LiNbO <sub>3</sub> стех			LiNbO <sub>3</sub> стех(6.0 мас. % K <sub>2</sub> O)		
	I, отн. ед.	E, эВ	ΔE, эВ	I, отн. ед.	E, эВ	ΔE, эВ	I, отн. ед.	E, эВ	ΔE, эВ
1	2321	1.767	0.055	3609	1.696	0.200	1244	1.780	0.134
2	–	–	–	954	1.941	0.205	5393	1.886	0.230
3	28105	2.035	0.841	4175	2.061	0.893	14677	2.043	0.779
4	3464	2.846	0.710	1040	2.899	0.686	4547	2.869	0.850

В идеальном строго стехиометрическом ( $R=1$ ) кристалле LiNbO<sub>3</sub>, в котором отсутствуют дефекты Nb<sub>Li</sub>, может быть только один центр люминесценции, обусловленный наличием катионов Nb<sup>5+</sup>, связанных с анионами кислорода O<sup>2-</sup> электростатической и ковалентными связями и локализованных в кислородных октаэдрах O<sub>6</sub> в своих позициях. В процессе возбуждения происходит перенос электрона в зону проводимости и последующий его захват с образованием полярона малого радиуса (Nb<sub>Nb</sub><sup>4+</sup>) стабилизированного искажениями решетки [89]. В валентной зоне образуется дырка, которая локализуется на 2p-орбитали O<sup>-</sup> [89]. Далее происходит процесс рекомбинации носителей заряда: электрона на 4d-орбитали Nb<sup>4+</sup> и дырки 2p-орбитали O<sup>-</sup>, излучение которого, согласно литературным данным [86] и нашим экспериментальным данным по поверхностной фотолюминесценции, находится в «синей» области спектра. Нарушение стехиометрии ( $R<1$ ) в монокристалле LiNbO<sub>3</sub> приводит к дефициту лития и, согласно измерениям плотности и рентгеноструктурным исследованиям, избыточные атомы ниобия располагаются в литиевых позициях, формируя дефект Nb<sub>Li</sub> [25]. Дефект Nb<sub>Li</sub> может аналогичным образом локализовать на 4d<sup>0</sup>-орбитали один электрон зоны проводимости, тем самым образуя второй полярон малого радиуса Nb<sub>Li</sub><sup>4+</sup> (4d<sup>1</sup>) [8, 86]. При этом для сохранения электронейтральности кристалла образуется четыре вакансии по литию (4V<sub>Li</sub>). Дырка на 2p-орбитали O<sup>-</sup> может быть связана с ближайшим дефектом V<sub>Li</sub>, образуя полярон типа O<sup>-</sup>-V<sub>Li</sub>.

Излучательную рекомбинацию дефектных центров  $Nb_{Li}$ -O спектрально приписывают в ближней ИК области спектра [100]. Таким образом, в структуре кристалла  $LiNbO_3$  конгруэнтного состава присутствует два основных центра люминесценции: центры, обусловленные наличием катионов  $Nb^{5+}$ , находящихся в кислородных октаэдрах  $O_6$  в своих позициях, и центры, обусловленные наличием катионов  $Nb^{5+}$ , находящихся в позициях катионов  $Li^+$  идеальной структуры (точечный дефект  $Nb_{Li}$ ) [13, 86, 88]. В работах [86, 88] показано, что при  $\lambda_{возб} \geq 300$  нм в реальных кристаллах ниобата лития номинально чистого состава активируются преимущественно центры свечения с максимумом при 510-520 нм (2.39-2.43 эВ), которые приписывают точечным дефектам  $Nb_{Li}$ . Такая особенность может указывать на образование биполярной пары  $Nb_{Li}$ - $Nb_{Nb}$ .

Первоначально, локализация электрона на 4d-орбитали  $Nb_{Li}$  должна приводить к изменению электростатического взаимодействия с соседними ионами. Согласно данным ЭПР, стабильная локализация электрона наблюдается на  $d_{z^2}$ -орбитали, которая сонаправлена с осью третьего порядка (полярной осью) кристалла ниобата лития [99]. При этом уменьшается кулоновское отталкивание между  $Nb_{Nb}$  и дефектом  $Nb_{Li}$ , и, как следствие, происходит смещение положения дефекта  $Nb_{Li}^{4+}$  на  $\Delta z$  по направлению к ближайшему катиону  $Nb_{Nb}^{5+}$  и образование из атомных орбиталей общей молекулярной орбитали  $Nb_{Li}$ - $Nb_{Nb}$  [204]. Этот процесс сопровождается расширением кислородного треугольника между данной парой. При этом электронная плотность сосредоточена ближе к дефекту  $Nb_{Li}$  [204]. Вследствие фотоиндуцированного образования пары  $Nb_{Li}^{4+}$ - $Nb_{Nb}^{5+}$  ( $4d^1$ - $4d^0$ ), рисунок 3.5, возможна релаксация носителя заряда из зоны проводимости и, как следствие, эмиссия в оптической области спектра с образованием биполярной пары  $Nb_{Li}^{4+}$ - $Nb_{Nb}^{4+}$  ( $4d^1$ - $4d^1$ ).

Согласно квантово-механическим расчётам [70] теоретически рассчитанные значения оптических переходов синглетной гайтлер-лондоновской биполярной пары  $Nb_{Li}^{4+}$ - $Nb_{Nb}^{4+}$  равны 2.0 и 2.3 эВ, соответственно. Кроме того, биполярная пара  $Nb_{Li}$ - $Nb_{Nb}$  ( $4d^1$ - $4d^0$ ) должна являться более глубокой ловушкой электронов и по уровню энергии находится ниже, чем дефекты  $Nb_{Li}$  за счёт стабилизации искажениями кристаллической решётки и электростатического взаимодействия между ионами разной степени окисления. При этом, по-видимому, существует два конкурирующих процесса: образование биполярной пары, то есть захват фотовозбуждённого электрона зоны проводимости, сопровождаемый излучением в области 2.0 эВ, и рекомбинация электрона  $Nb_{Li}^{4+}$  с дырочным поляроном малого радиуса  $O^{\cdot}$ . Образование биполярной пары, по-видимому, будет зависеть от степени перекрытия d-d орбиталей соседних Nb, то есть от расстояния между  $Nb_{Nb}$  и  $Nb_{Li}$  в решетке кристалла. Качественная схема энергетических уровней данных центров свечения представлена на рисунке 3.6.

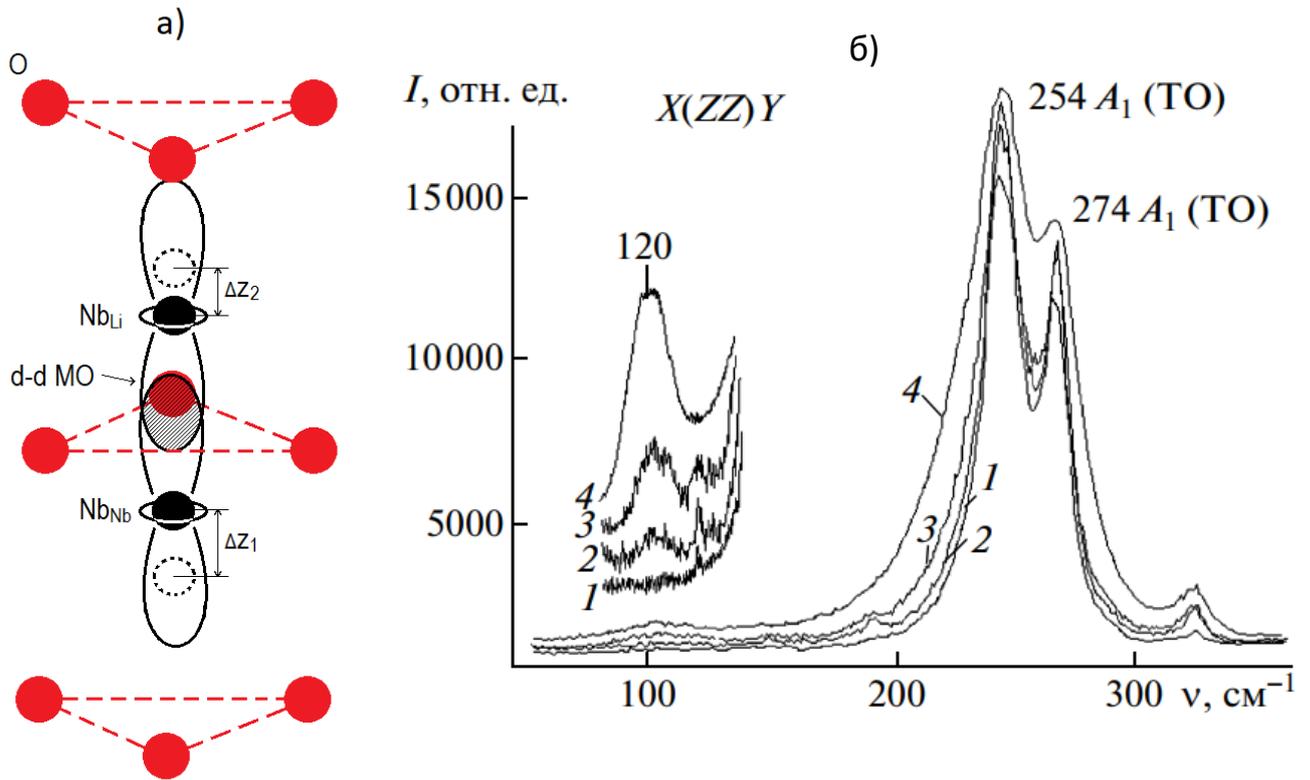


Рисунок 3.5 – Образование биполярной пары  $Nb_{Li}-Nb_{Nb}$  в структуре кристалла ниобата лития (а); на основании работы [205] фрагменты спектра КРС монокристаллов ниобата лития в низкочастотной области: 1 –  $LiNbO_{3\text{стех}}$ ; 2 –  $LiNbO_{3\text{стех}}(4.5 \text{ мас. \% } K_2O)$ ; 3 –  $LiNbO_{3\text{стех}}(6.0 \text{ мас. \% } K_2O)$ ; 4 –  $LiNbO_{3\text{конг}}$  (б)

Таким образом, максимумы люминесценции, наблюдаемые в спектрах кристаллов  $LiNbO_{3\text{конг}}$ ,  $LiNbO_{3\text{стех}}$  и  $LiNbO_{3\text{стех}}(6.0 \text{ мас. \% } K_2O)$  при 2.04, 2.06 и 2.04 эВ, соответственно, обусловлены наличием дефектов  $Nb_{Li}$ . В конгруэнтном кристалле  $LiNbO_3$  количество дефектов  $Nb_{Li}$  составляет  $\approx 6$  ат. % или 1 мол. % [25, 135]. С увеличением величины R количество дефектов  $Nb_{Li}$  и, соответственно, интенсивность фотолюминесценции, обусловленной этими дефектами, должна уменьшаться. В идеальном стехиометрическом кристалле точечные дефекты  $Nb_{Li}$  полностью отсутствуют [13]. В связи с этим, количество центров свечения комплексного дефекта  $Nb_{Li}-Nb_{Nb}$  увеличивается по мере уменьшения стехиометрии кристалла  $LiNbO_3$ : оно максимально для  $LiNbO_{3\text{конг}}$ , и минимально для  $LiNbO_{3\text{стех}}$ , таблица 3.3. В кристалле  $LiNbO_{3\text{стех}}(6.0 \text{ мас. \% } K_2O)$  присутствуют центры свечения  $Nb_{Li}-Nb_{Nb}$ , несмотря на приближение его состава к стехиометрическому ( $R=1$ ). По-видимому, происходит не полное вытеснение Nb из базовых позиций лития. Данные хорошо коррелируют с данными по оценке отклонения стехиометрии по линии с частотой  $120 \text{ см}^{-1}$  в спектре КРС номинально чистых кристаллов, рисунок 3.5б [205]. Интенсивность данной линии равна нулю в спектре  $LiNbO_{3\text{стех}}$  и отлична от нуля в спектре  $LiNbO_{3\text{стех}}(6.0 \text{ мас. \% } K_2O)$  [205]. Наибольшая интенсивность данной полосы наблюдается в

спектре  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$  и, как следствие, состав данного кристалла имеет наибольшее отклонение от стехиометрического [205]. Кроме того, полученные данные хорошо согласуются с данными рентгеноструктурного анализа кристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$  (5.5 мас. %  $\text{K}_2\text{O}$ ), согласно которым часть ионов ниобия локализуется в литиевых позициях с образованием дефекта  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  [206].

Эффективность преобразования энергии в излучение видимого диапазона при образовании биполярона  $\text{Nb}_{\text{Li}}\text{-Nb}_{\text{Nb}}$  будет зависеть от расстояния между соседними атомами  $\text{Nb}_{\text{Nb}}$  и  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ . Чем больше длина связи между ними, тем меньше перекрывание их d-d орбиталей, и, как следствие, уменьшается вероятность люминесценции в данной спектральной области. Действительно, согласно рентгеноструктурным исследованиям, расстояние металл-металл в кристалле  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$  меньше, чем в  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ . Так расстояния между  $\text{Nb}_{\text{Nb}}$  и  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  составляют 3.051 и 3.060 Å для кристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$  и  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$  [34, 58]. Это может приводить к нелинейной зависимости интенсивности люминесценции биполярона  $\text{Nb}_{\text{Li}}\text{-Nb}_{\text{Nb}}$  от состава кристалла. Кроме того, наличие высокой плотности мелких уровней на границы запрещенной зоны кристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ , приводит к высокой доле рассеивания поглощённой энергии на колебаниях кристаллической решётки.

Наличие полосы излучения при 2.85-2.89 эВ связано с излучательной рекомбинацией  $\text{Nb}^{4+}\text{-O}^-$ , где ниобий находится в своём октаэдре [86]. При этом захват электрона  $\text{Nb}^{4+}$  сопровождается расщеплением ЭПР спектра и смещением g в искаженном октаэдрическом кластере, рисунок 3.6б [89]. Захват дырки  $\text{O}^-$  сопровождается широким ЭПР сигналом около  $g=2$ , характерным для многих оксидных материалов, рисунок 3.6 [89]. Кроме того, положение максимума при 2.85 эВ сравнимо с положением максимума в спектре фотолюминесценции, регистрируемой от поверхностных дефектов номинально чистых кристаллов  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ ,  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$  и  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$  (6.0 мас. %  $\text{K}_2\text{O}$ ). Аналогичная ситуация также характерна для керамических твёрдых растворов ниобатов щелочных и редкоземельных элементов [201].

Смещение положения в спектре фотолюминесценции кристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$  максимумов № 3 и 4 (рисунок 3.4, таблица 3.3) в высокоэнергетическую область (по сравнению с максимумами в спектре кристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ ) может быть связано с изменением оптического поглощения кристаллов в области края фундаментального поглощения и, соответственно, с изменением ширины запрещенной зоны. В разделе 3.1 было уже показано, что край фундаментального поглощения в кристаллах  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$  и  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$  составляет 326.9 и 330.0 нм (3.793 и 3.757 эВ). При этом различие ширины запрещённой зоны составляет  $\approx 0.036$  эВ между кристаллами  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$  и  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ . Эффект смещения может быть обусловлен изменением поляризуемости кислородно-октаэдрических кластеров  $\text{MeO}_6$ , определяющих нелинейно-оптические и сегнетоэлектрические свойства ниобата лития, при изменении состава кристалла.

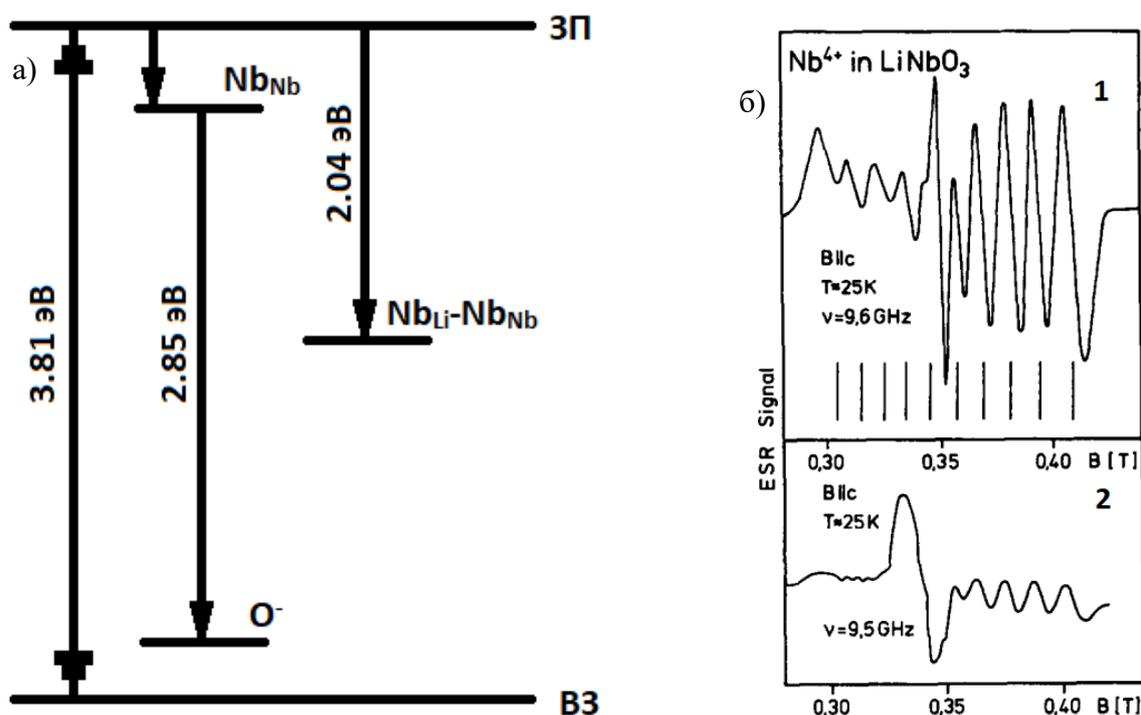


Рисунок 3.6 – Качественная схема основных каналов излучательной рекомбинации в видимой области спектра по данным края фундаментального поглощения и фотолюминесценции кристалла LiNbO<sub>3</sub>конг (а). ЭПР спектры (б) в кристалле LiNbO<sub>3</sub>конг: 10 линий соответствуют Nb<sup>4+</sup> (1), широкое поглощение вблизи 0.34Т – O<sup>-</sup> (2) [68]

Стоит отметить, что интенсивность люминесценции с «объёма» на два порядка слабее, чем эмиссии с приповерхностных дефектов исследуемых кристаллов LiNbO<sub>3</sub>. Это может быть связано с малым сечением поглощения и излучением дефектных центров, участвующих в процессах электронных релаксаций. Кроме того, поверхностные дефекты являются областью, где сконцентрирована максимальная концентрация точечных и примесных дефектов, винтовых дислокаций, дефектов Шоттки и т.д. Адсорбция атомов и молекул окружающей среды на поверхности может вносить дополнительное электростатическое воздействие, изменяя рекомбинационные процессы и каналы излучательных и безызлучательных переходов. В то время как в «объёме» исследованных кристаллов вследствие их высокой композиционной однородности точечные дефекты распределены равномерно, что убирает дополнительное паразитное воздействие окружающей среды.

Относительно малая интенсивность излучательной рекомбинации в видимой области спектра центров с участием дефектов Nb<sub>Li</sub> может происходить преимущественно из-за рассеяния большей части поглощенной энергии на колебаниях кристаллической решётки. Так, по данным работы [25], амплитуда тепловых колебаний иона Nb<sup>5+</sup>, находящегося в литиевом октаэдре, ≈ в 7 раз больше амплитуды колебаний иона Nb<sup>5+</sup>, находящегося в NbO<sub>6</sub>. Кроме того, люминесценция

биполярона  $Nb_{Li}-Nb_{Nb}$  будет конкурировать с эмиссией  $Nb_{Li}O$  пар, и, по-видимому, высокая интенсивность «хвоста» люминесценции в ближней ИК области спектра (рисунок 3.4), может быть обусловлена доминированием последних в процессах излучательной рекомбинации. Стоит отметить, что увеличение времени воздействия на кристалл возбуждающего излучения, в том числе в УФ области, приводит к перекачке энергии в ближнюю ИК область [89]. В случае стационарных спектров фотолюминесценции, рисунок 3.4, интенсивность остаётся постоянной во времени, что говорит о процессе насыщения и установления термодинамического равновесия между процессами генерации, трансфера и рекомбинации носителей заряда.

На рисунке 3.7а представлены спектры фотолюминесценции в ближней ИК области спектра кристаллов  $LiNbO_{3\text{конг}}$ ,  $LiNbO_{3\text{стех}}$   $LiNbO_{3\text{стех}}(6.0 \text{ мас. \% } K_2O)$ . Спектры всех трех кристаллов состоят из сложного ассиметричного гало люминесценции с максимумом при  $\sim 1.48$  эВ. Интегральная интенсивность спектра кристалла  $LiNbO_{3\text{стех}}$  уменьшается на 24% относительно интенсивности спектра кристалла  $LiNbO_{3\text{конг}}$ , но в спектре кристалла  $LiNbO_{3\text{стех}}(6.0 \text{ мас. \% } K_2O)$  она увеличивается в 2.5 раза. Этот факт может говорить о достаточно сильной зависимости интенсивности фотолюминесценции от состава и технологии получения кристаллов  $LiNbO_3$ . Вариация в интенсивности свечения в зависимости от технологии выращивания монокристаллов наглядно представлена в работе [100], рисунок 3.7б. Так спектр кристалла  $LiNbO_{3\text{стех}}(6.0 \text{ мас. \% } K_2O)$ , полученного по технологии HTTSSG, показывает два отдельных максимума при 775 и 886 нм ( $\sim 1.6$  и 1.4 эВ) [100]. Интенсивность последнего является доминирующей, в отличие от спектра кристалла  $LiNbO_{3\text{конг}}$ , в котором наблюдается широкая полоса люминесценции. Интенсивность в спектре, вероятно, зависит от длины волны возбуждающего излучения, так как возбуждение спектра фотолюминесценции лазерным излучением видимого диапазона приводит к диссоциации биполяронной пары на отдельные поляроны малого радиуса с последующей их рекомбинацией на дырочных центрах с эмиссией в ближней ИК области [100].

На всех спектрах кристаллов  $LiNbO_{3\text{конг}}$ ,  $LiNbO_{3\text{стех}}$ ,  $LiNbO_{3\text{стех}}(6.0 \text{ мас. \% } K_2O)$ . присутствует провал при 1.5 эВ (\* на рисунке 3.7а), который, по-видимому, связан с процессом перепоглощения, то есть спектр излучения перекрывается со спектром поглощения какого-либо центра люминесценции. В связи с малой глубиной провала и слабой зависимостью его от состава можно предположить, что такой центр может быть обусловлен наличием следовых количеств неконтролируемой примеси в исследованных кристаллах. Из рисунка 3.7а видно, что люминесцентное гало является сложным. В таблице 3.4 представлены спектральные характеристики индивидуальных полос излучения после разложения спектров исследуемых кристаллов на ряд индивидуальных полос излучения гауссовой формы.

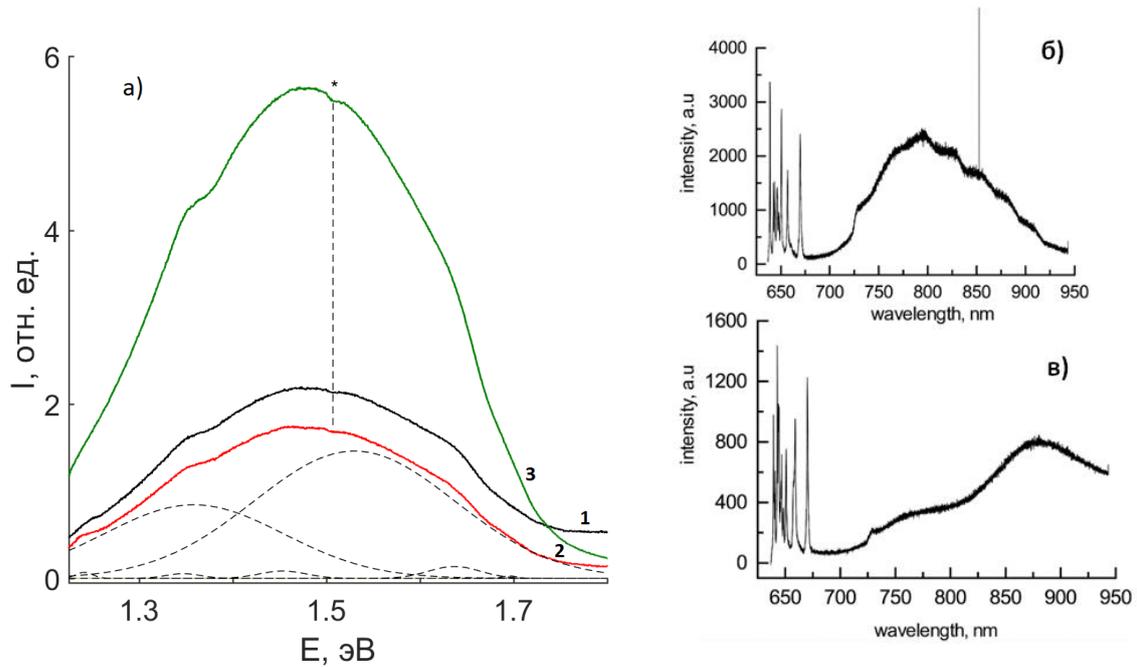


Рисунок 3.7 – Спектры фотолюминесценции (а) номинально чистых кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  конг (1),  $\text{LiNbO}_3$  стех (2) и  $\text{LiNbO}_3$  стех (6.0 мас. %  $\text{K}_2\text{O}$ ) (3). В качестве сравнения приведены литературные данные по фотолюминесценции кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  конгруэнтного состава (б) и кристалла, полученного по технологии НТТSSG с использованием флюса  $\text{K}_2\text{O}$  (в) [100]

Таблица 3.4 – Спектральные характеристики полос люминесценции исследуемых кристаллов

№	Кристалл								
	$\text{LiNbO}_3$ конг			$\text{LiNbO}_3$ стех			$\text{LiNbO}_3$ стех (6.0 мас. % $\text{K}_2\text{O}$ )		
	I, отн. ед.	E, эВ	$\Delta E$ , эВ	I, отн. ед.	E, эВ	$\Delta E$ , эВ	I, отн. ед.	E, эВ	$\Delta E$ , эВ
1	585	1.244	0.024	693	1.242	0.021	622	1.238	0.036
2	994	1.346	0.029	538	1.347	0.044	2662	1.345	0.037
3	9501	1.354	0.237	8448	1.359	0.226	34680	1.374	0.235
4	851	1.454	0.054	845	1.454	0.059	2679	1.449	0.089
5	18647	1.534	0.291	14621	1.530	0.253	43711	1.545	0.225
6	1175	1.637	0.045	1363	1.637	0.065	4931	1.634	0.069
7	–	–	–	269	1.696	0.019	1042	1.694	0.022

После разложения спектров на составляющие наблюдается, по крайней мере, 7 индивидуальных пиков люминесценции: 1.24, 1.35(2), 1.35(3), 1.45, 1.53, 1.64 и 1.70 эВ. При этом два максимума при 1.35 и 1.53 эВ доминируют во всех спектрах фотолюминесценции исследуемых кристаллов, остальные представляют собой малоинтенсивные пики эмиссии,

таблица 3.4. Главный максимум соответствует  $\sim 1.53$  эВ. Его интенсивность в 1.3 раза меньше в спектре кристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$  и 2.3 раза больше в спектре кристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}(6.0 \text{ мас. \% K}_2\text{O})$  относительно спектра  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ . Для кристаллов  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ ,  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$  и  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}(6.0 \text{ мас. \% K}_2\text{O})$  отношение интенсивностей  $I_3/I_5$  составляет 0.51, 0.58 и 0.79, соответственно. Следовательно, при изменении состава кристалла происходит перераспределение интенсивности люминесценции между двумя пиками при 1.53 и 1.35 эВ, причем интенсивность последнего увеличивается с увеличением стехиометрии кристалла.

Отметим, что дополнительные максимумы малой интенсивности (1.24, 1.35(2), 1.45, 1.64 и 1.70 эВ) могут быть обусловлены люминесцентными примесями типа Cr, V и т.д., присутствующими в следовых количествах в кристалле  $\text{LiNbO}_3$  любого состава. Так полоса излучения при  $\sim 1.71$  эВ соответствует следовым количествам примеси Cr [106, 108]. Анализ люминесцентных свойств градиентно-активированных кристаллов показал [106], что помимо основных R-линий иона  $\text{Cr}^{3+}$  на спектрах присутствует широкополосная эмиссия на электронно-колебательных  ${}^4\text{T}_2\text{-}{}^4\text{A}_2$  переходах в ближней ИК области. При этом, положение иона Cr в катионной подрешетке кристалла влияет на данную люминесценцию: Cr в позиции лития даёт люминесценцию при 1.4 эВ, а Cr в позиции ниобия – при 1.3 эВ [106].

Согласно литературным данным природа излучения в ближней ИК области связана с поляронной люминесценцией ниобата лития (см. главу 1). Публикации, посвященные исследованиям поляронной люминесценции единичны. В частности, наиболее изученные поляроны малого радиуса в ниобате лития –  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  и  $\text{Nb}_{\text{Nb}}$  и их эмиссия представлена в работах [78, 101]. Регулировать количество поляронов малого радиуса  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  и  $\text{Nb}_{\text{Nb}}$  [13] можно с помощью термической или оптической диссоциации биполяронной пары  $\text{Nb}_{\text{Li}}\text{-Nb}_{\text{Nb}}$ . Рекомбинация электрона на 4d-орбитали  $\text{Nb}_{\text{Nb}}$  с дыркой на 2p-орбитали O даёт люминесценцию в «синей» области спектра, как было описано выше. Точечный дефект  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  является глубокой ловушкой электронов, что говорит о расположении локального уровня энергии ближе к середине ширины запрещённой зоны кристалла [204, 207]. Поэтому электронно-дырочная рекомбинация  $\text{Nb}_{\text{Li}}\text{-O}$  представляется возможной в ближней ИК области, и, как следствие, в спектре должна проявляться только одна полоса излучения. Однако наличие двух интенсивных полос люминесценции при 1.53 и 1.35 эВ указывает на более сложный характер каналов излучательной рекомбинации. Следует отметить, что данные полосы излучения, по-видимому, «генетически» связаны с дефектом  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  и зависят от технологии выращивания монокристаллов ниобата лития. Так в кристалле  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ , выращенном из расплава с 58.6 мол. %  $\text{Li}_2\text{O}$ , интенсивность полос при 1.53 и 1.35 эВ меньше на 22 и 11 % относительно интенсивности соответствующих полос кристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ , что указывает на уменьшение в нём числа дефектов в виде ниобия в литиевых позициях ( $\text{Nb}_{\text{Li}}$ ). Кроме того, уменьшение количества дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  сопровождается

уменьшением дефектов компенсации избыточного  $|4e|$  заряда  $Nb_{Li}$ . В качестве таких дефектов выступают литиевые и ниобиевые вакансии ( $V_{Li}$  и  $V_{Nb}$ ) [25, 36, 39].

Дальнейшие рассуждения о собственных дефектах и их влиянии на люминесцентные свойства будут описаны в рамках модели литиевых вакансий, так как данная модель является доминирующей для описания расположения катионов в кристалле ниобата лития различного состава и генезиса [13]. С другой стороны, в кристалле  $LiNbO_{3стех}(6.0 \text{ мас. \% } K_2O)$  наблюдается интенсивная поляронная люминесценция несмотря на то, что его состав ( $R=0.99$ ) наиболее близок к идеальному стехиометрическому составу ( $R=1$ ) [208]. Однако, в кристалле  $LiNbO_{3стех}(6.0 \text{ мас. \% } K_2O)$ , в отличие от кристалла  $LiNbO_{3конг}$ , наблюдается раскрытие индикатрисы ФИРС (что указывает на наличие эффекта фоторефракции) при 160 мВт в течение  $\sim 60$  с. Этот факт может указывать на наличие в кристалле  $LiNbO_{3стех}(6.0 \text{ мас. \% } K_2O)$  дефектов  $Nb_{Li}$  и ряда дополнительных донорных и акцепторных ловушек захвата (мелких ловушек электронов), повышающих эффект фоторефракции [209]. Таким образом, можно утверждать, что в кристалле  $LiNbO_{3стех}(6.0 \text{ мас. \% } K_2O)$ , как и в кристалле  $LiNbO_{3стех}$ , количество фоторефрактивных центров в виде мелких ловушек электронов больше, чем в кристалле  $LiNbO_{3конг}$ .

В работе [101] авторы связали наличие двух полос фотолюминесценции при 920 и 854 нм в кристалле  $LiNbO_3$  со следующими центрами излучения. Первая полоса связана с излучательной рекомбинацией свободного электрона зоны проводимости с дырочным поляроном  $O^-$ . Второй максимум может быть обусловлен либо образованием полярона  $Nb_{Li}^{4+}$  в процессе захвата электрона на  $Nb_{Li}^{5+}$  и последующего переноса заряда на уровни  $Nb_{Nb}^{4+}$  [68], либо собственными дефектами  $Nb_{Li}$ , число которых зависит от числа биполярных пар в кристалле [102]. Стоит отметить, что в процессе фотовозбуждения около края фундаментального поглощения образуется свободная дырка в валентной зоне, которая локализована на 2p-орбитали  $O^-$ . Координационное число кислорода равно 4, то есть два атома ниобия и два атома лития в идеальном стехиометрическом кристалле [210]. Так как дефект  $Nb_{Li}$  приводит к образованию вакансий по литию, следовательно, в координационной окружении кислорода присутствует дефект  $V_{Li}$ , вместе с которым кислород формируют дырочные ловушки  $O^-V_{Li}$ . Расположение данных уровней энергии в запрещенной зоне кристалла, по-видимому, соответствуют уровням внутри запрещенной зоны по крайней мере большей по энергии, чем уровень  $O^-$  [8]. Следовательно, рекомбинация свободного электрона с дырочным поляроном  $O^-$  приводила бы к люминесценции в оптическом диапазоне спектра. Возможно, что электронно-дырочная рекомбинация происходит между электроном зоны проводимости и центром  $O^-V_{Li}$  с эмиссией в ближней ИК области спектра [8, 102].

С другой стороны, поскольку дефекты  $Nb_{Li}$  выступают в качестве глубокой ловушки электронов, то электронно-дырочная рекомбинация  $Nb_{Li}-O$  пар должна проявляться в ближней ИК области спектра, что может соответствовать, полосе излучения при 1.53 эВ. Положение полосы излучения в видимой области спектра соответствует 2.85 эВ, природа которой связана с центрами свечения  $Nb_{Nb}-O$ . При этом разница энергий  $\Delta E=2.85-1.53=1.32$  эВ, что хорошо коррелирует с эмиссией при 1.35 эВ. Следовательно, можно предположить, что процесс переноса заряда между  $Nb_{Nb}$  ( $4d^1$ ) и  $Nb_{Li}$  ( $4d^0$ ) сопровождается эмиссией при более низких энергиях. Расширенная диаграмма электронных релаксаций с учётом предположительно новых полос излучения в запрещенной зоне кристалла  $LiNbO_{3\text{конг}}$  представлена на рисунке 3.8.

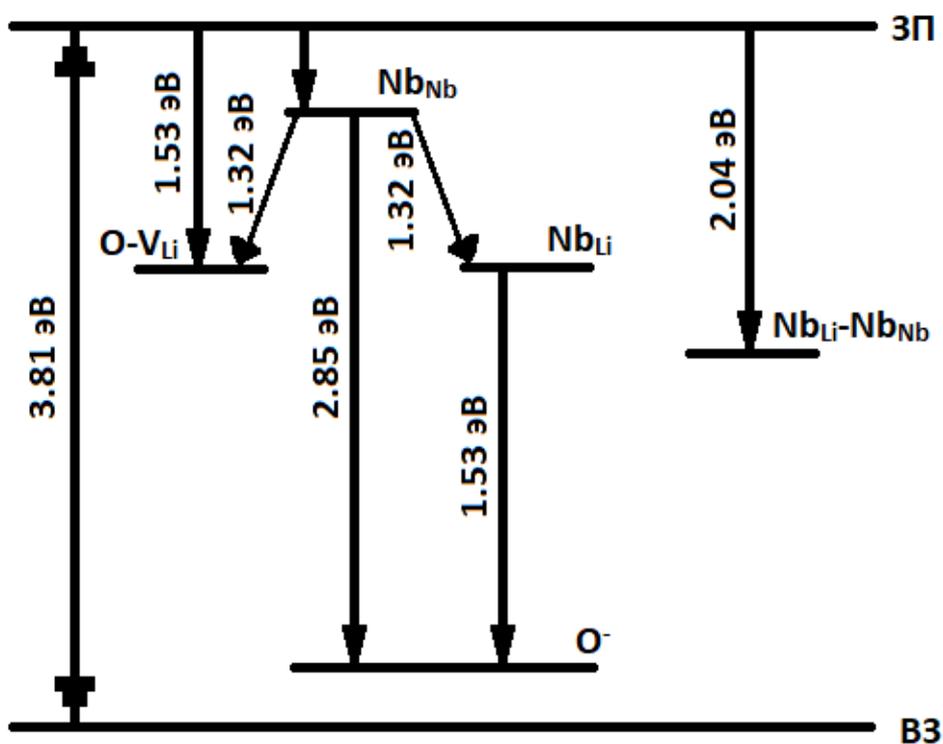


Рисунок 3.8 – Дополненная схема основных каналов излучательной рекомбинации в видимой области спектра по данным края фундаментального поглощения и фотолюминесценции кристалла  $LiNbO_{3\text{конг}}$

Таким образом, из выполненного анализа спектров фотолюминесценции следует, что природа полос люминесценции 1.53 и 1.35 эВ не совсем ясна, так как происходит anomalous изменение интенсивности свечения в кристалле  $LiNbO_{3\text{стех}}$  (6.0 мас. %  $K_2O$ ), состав которого близок к стехиометрическому. Вклад в основные полосы люминесценции (1.53 и 1.35 эВ) может быть аддитивным из-за перекрывающихся спектров излучения разных центров свечения. Количество центров свечения, по-видимому, будет зависеть от количества донорных и

акцепторных уровней захвата, неразрывно связанных с дефектами  $Nb_{Li}$ . Возможно, присутствует пороговое значение дефектов  $Nb_{Li}$  при котором с приближением к концентрационному порогу снизу происходит уменьшение люминесценции в ближней ИК области, а после порогового значения происходит перестройка структуры энергетических уровней с одновременным усилением поляронной люминесценции. Однако, исследования кинетики поляронной люминесценции, возбуждаемой импульсным источником [78], показывает моноэкспоненциальное тушение полос излучения при 1.44 и 1.30 эВ с временами жизни  $\tau_1=0.42$  мкс и  $\tau_2=1.42$  мкс, соответственно.

Кристалл  $LiNbO_{3\text{стех}}$ , выращенный из расплава с  $[Li_2O]=58.6$  мол. %, обладает наименьшей излучательной рекомбинацией в оптическом диапазоне благодаря меньшему числу люминесцентно активных дефектных центров. В кристалле  $LiNbO_{3\text{конг}}$  основной вклад в люминесцентный сигнал вносят центры свечения с участием дефекта  $Nb_{Li}$ , в частности,  $Nb_{Li}-Nb_{Nb}$  в видимой области и  $Nb_{Li}-O$  в ближней ИК области. В кристалле  $LiNbO_{3\text{стех}}(6.0 \text{ мас. \% } K_2O)$ , полученном по технологии НТТSSG, присутствует остаточное количество собственных дефектов  $Nb_{Li}$ , часть из которых приводит к аномальному росту интенсивности свечения в ближней ИК области спектра.

### **3.3. Температурное тушение центров излучательной рекомбинации в оптической области кристаллов $LiNbO_{3\text{конг}}$ , $LiNbO_{3\text{стех}}$ , $LiNbO_{3\text{стех}}(6.0 \text{ мас. \% } K_2O)$**

На рисунке 3.9 представлены изменения интенсивности свечения в нормированных спектрах фотолюминесценции кристаллов  $LiNbO_{3\text{конг}}$ ,  $LiNbO_{3\text{стех}}$  и  $LiNbO_{3\text{стех}}(6.0 \text{ мас. \% } K_2O)$  в температурном диапазоне 303-363 К. Видно, что с повышением температуры происходит тушение фотолюминесценции для всех исследуемых кристаллов. Каждый спектр разбивался на ряд индивидуальных пиков гауссовой формы на основании данных, описанных в предыдущем разделе. Путём аппроксимации зависимости  $I(T)$  уравнением Мотта (формула 8) получали энергии активации процессов тушения люминесценции для отдельно взятых пиков. Разложение не проводилось для кристалла  $LiNbO_{3\text{стех}}$  в связи с его слабой люминесценцией в видимой области. В таблице 3.5 представлены энергии активации различных полос излучения. Все полосы люминесценции описываются моноэкспоненциальной зависимостью.

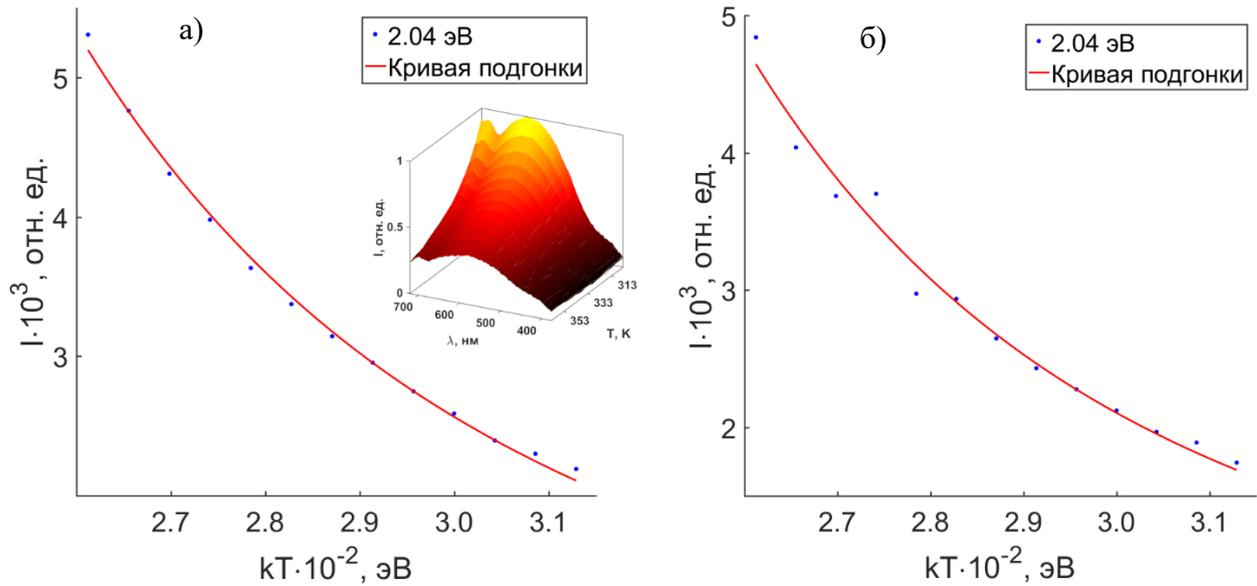


Рисунок 3.9 – Температурная зависимость интенсивности полосы люминесценции при 2.04 эВ для кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ конг (а) и  $\text{LiNbO}_3$ стех(6.0 мас. %  $\text{K}_2\text{O}$ ) (б). Вставка – температурное тушение фотолюминесценции для кристалла  $\text{LiNbO}_3$ конг.

Таблица 3.5 – Спектральное положение полос люминесценции и значения энергии активации температурного тушения в исследуемых кристаллах ниобата лития

№	Кристалл					
	$\text{LiNbO}_3$ конг		$\text{LiNbO}_3$ стех		$\text{LiNbO}_3$ стех(6.0 мас. % $\text{K}_2\text{O}$ )	
	Е, эВ	$E_a$ , эВ	Е, эВ	$E_a$ , эВ	Е, эВ	$E_a$ , эВ
1	2.04	0.143	2.06	–	2.04	0.160
2	1.53	0.584	1.53	0.618	1.55	0.620
3	1.35	0.541	1.36	0.599	1.37	0.672

Из таблицы 3.5 видно, что значение энергии активации для полосы излучения с максимумом при 2.04 эВ говорит о схожем характере центра свечения, как в кристалле  $\text{LiNbO}_3$ конг, так и в кристалле  $\text{LiNbO}_3$ стех(6.0 мас. %  $\text{K}_2\text{O}$ ). В качестве такого центра выступает биполярная пара  $\text{Nb}_{\text{Li}}-\text{Nb}_{\text{Nb}}$ . Энергия активации данной полосы излучения в кристалле  $\text{LiNbO}_3$ стех(6.0 мас. %  $\text{K}_2\text{O}$ ) имеет значение  $E_a=0.160$  эВ, что на 17 мэВ больше, чем соответствующее значение в конгруэнтном кристалле. Малое значение энергии активации говорит о сильном тушении биполярной люминесценции с ростом температуры кристалла. Стоит отметить, что максимум люминесценции при 2.04 эВ смещается в сторону высоких энергий по мере увеличения температуры кристалла  $\text{LiNbO}_3$ конг. По мере увеличения

температуры происходит увеличение амплитуды тепловых колебаний решетки, что должно приводить к увеличению среднего расстояния между атомами Nb в базовой и литиевой позициях. В свою очередь, увеличенное расстояния должно приводить к уменьшению степени перекрытия d-d орбиталей и, как следствие – к снижению вероятности излучательной рекомбинации биполярона. Таким образом, наблюдаются два конкурирующих процесса: излучательные и безызлучательные переходы биполярона. Небольшое значение энергии активации (~160 мэВ) достаточно, чтобы доминирующим механизмом стал процесс безызлучательных релаксаций пары  $Nb_{Li}-Nb_{Nb}$  при незначительном увеличении температуры кристалла, рисунок 3.10а. Последнее объясняет слабую интенсивность свечения в видимой области спектра всех исследуемых кристаллов  $LiNbO_{3\text{конг}}$ ,  $LiNbO_{3\text{стех}}$ ,  $LiNbO_{3\text{стех}}(6.0 \text{ мас. \% } K_2O)$ .

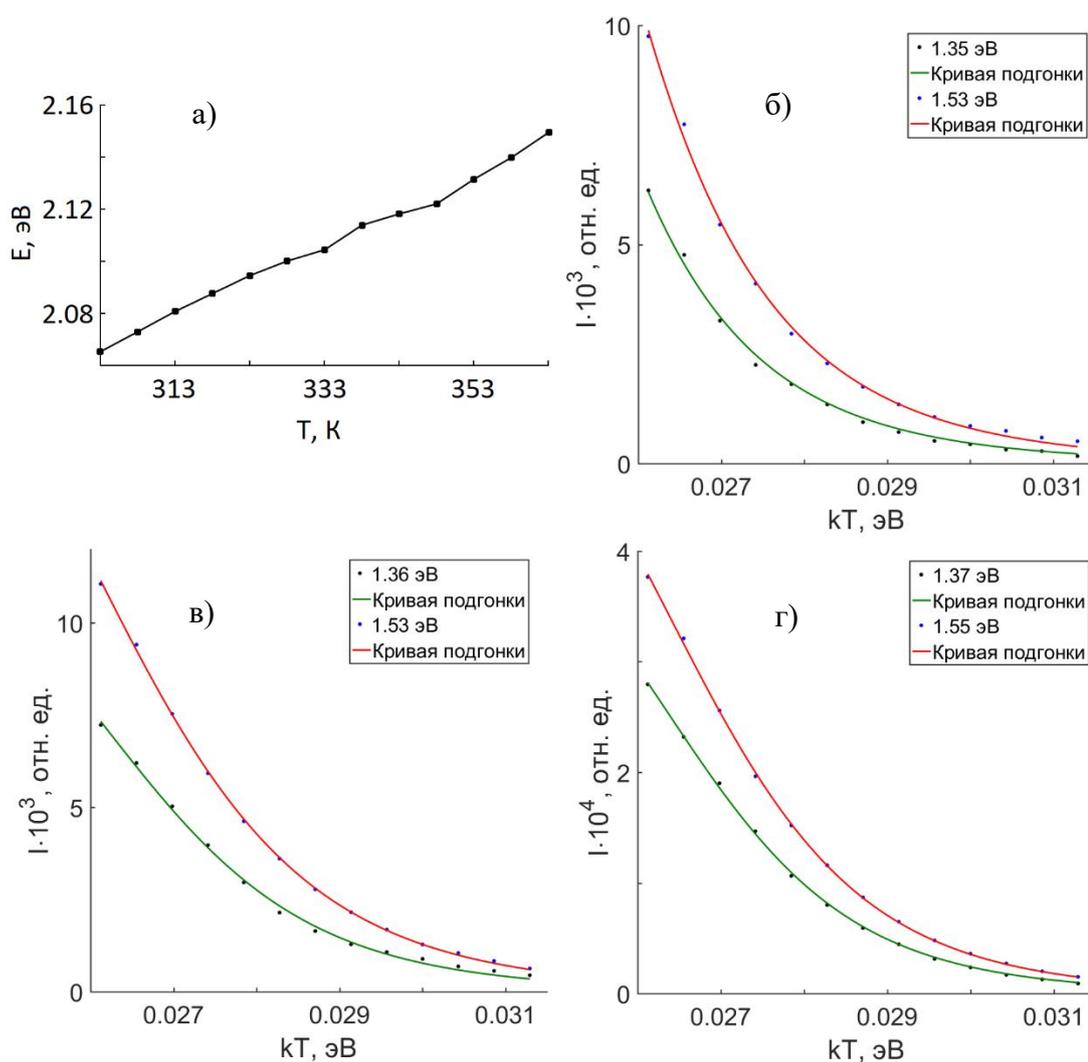


Рисунок 3.10 – Зависимость положения максимума при 2.04 эВ от температуры кристалла  $LiNbO_{3\text{конг}}$  (а). Кривые температурного тушения люминесценции, измеренных для максимумов 1.36 и 1.54 эВ в режиме нагрева для кристаллов  $LiNbO_{3\text{конг}}$  (б),  $LiNbO_{3\text{стех}}$  (в) и  $LiNbO_{3\text{стех}}(6.0 \text{ мас. \% } K_2O)$  (г)

Далее рассмотрим температурное тушение в ближней ИК области люминесценции от двух максимумов при 1.35 и 1.53 эВ для номинально чистых кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ <sub>конг</sub>,  $\text{LiNbO}_3$ <sub>стех</sub>  $\text{LiNbO}_3$ <sub>стех</sub>(6.0 мас. %  $\text{K}_2\text{O}$ ). Полученные значения энергии активации для каждого пика протабулированы в таблице 3.5. На рисунке 3.10б-г представлены зависимости интенсивности полос люминесценции при 1.35 и 1.53 эВ от температуры в режиме нагрева для кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ <sub>конг</sub>,  $\text{LiNbO}_3$ <sub>стех</sub> и  $\text{LiNbO}_3$ <sub>стех</sub>(6.0 мас. %  $\text{K}_2\text{O}$ ). Полосы люминесценции при 1.35 и 1.53 эВ имеют более высокую стойкость к температурному тушению относительно биполярной люминесценции. При этом в кристалле  $\text{LiNbO}_3$ <sub>конг</sub> наблюдается наименьшее значение  $E_a$  для обеих полос излучения относительно таковых для кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ <sub>стех</sub> и  $\text{LiNbO}_3$ <sub>стех</sub>(6.0 мас. %  $\text{K}_2\text{O}$ ), что может говорить о более «жесткой» структуре последних: структура кислородных октаэдров  $\text{O}_6$  в исследованных стехиометрических кристаллах менее искажена относительно идеальной структуры по сравнению с таковыми для конгруэнтного кристалла.

#### **3.4. Дефекты и особенности фотолюминесценции в номинально чистой керамике $\text{LiNbO}_3$ и в керамиках $\text{ANbO}_4$ (A – Gd, Y), полученных по разным технологиям**

Представления, развитые в разделах 3.1-3.3 для дефектных центров люминесценции, существующих в монокристаллах  $\text{LiNbO}_3$  разного состава и разной технологии получения, тонкие особенности структуры которых хорошо изучены в литературе, можно распространить на более сложные в структурном отношении ниобийсодержащие керамики  $\text{ANbO}_4$  (A – Gd, Y) и  $\text{LiNbO}_3$ , особенности дефектной структуры которых и их связь с центрами люминесценции в литературе практически не изучены.

Из литературных данных известно существование двух полиморфных модификаций твердых растворов  $\text{ANbO}_4$  (A – Gd, Y): высокотемпературной тетрагональной (структурный тип шеелита, Т-тип) и низкотемпературной моноклинной фаз (структурный тип фергюсонит, М-тип) [211-213]. В свою очередь моноклинная фаза М-типа может иметь искажённую кристаллическую модификацию М'-типа, получение которой происходит в определённых условиях ниже 1723 К [211-213]. Атомы Nb в кристаллической структуре М-типа (I2/a) находятся в тетраэдрическом окружении атомов кислорода (4 связи Nb-O) [213, 214]. В кристаллической модификации М'-типа (P2/a) атомы Nb находятся в искажённом кислородном октаэдре с 6 связями Nb-O [211, 213, 214]. Объём элементарной ячейки кристаллической фазы М'-типа примерно в два раза меньше объёма ячейки М-типа и среднее расстояние Nb-O меньше [211, 213].

Спектры фотолюминесценции керамик  $\text{YNbO}_4$ , полученных по традиционной керамической технологии и технологии горячего прессования, состоят из сложной люминесцентной полосы с главным максимумом при ~2.6 эВ, рисунок 3.11а. Интенсивность в

максимуме слабо меняется в зависимости от технологии синтеза керамики и её изменение  $\Delta I$  составляет порядка 2 %. Профиль спектров исследуемых образцов отличается в низкоэнергетической области ( $E < 2.5$  эВ): значение ширины на полувысоте люминесцентного гало отожжённой керамики  $YNbO_4$  составляет  $\sim 0.77$  эВ, которое в 1,1 раза меньше такового значения для горячепрессованной керамики  $YNbO_4$ .

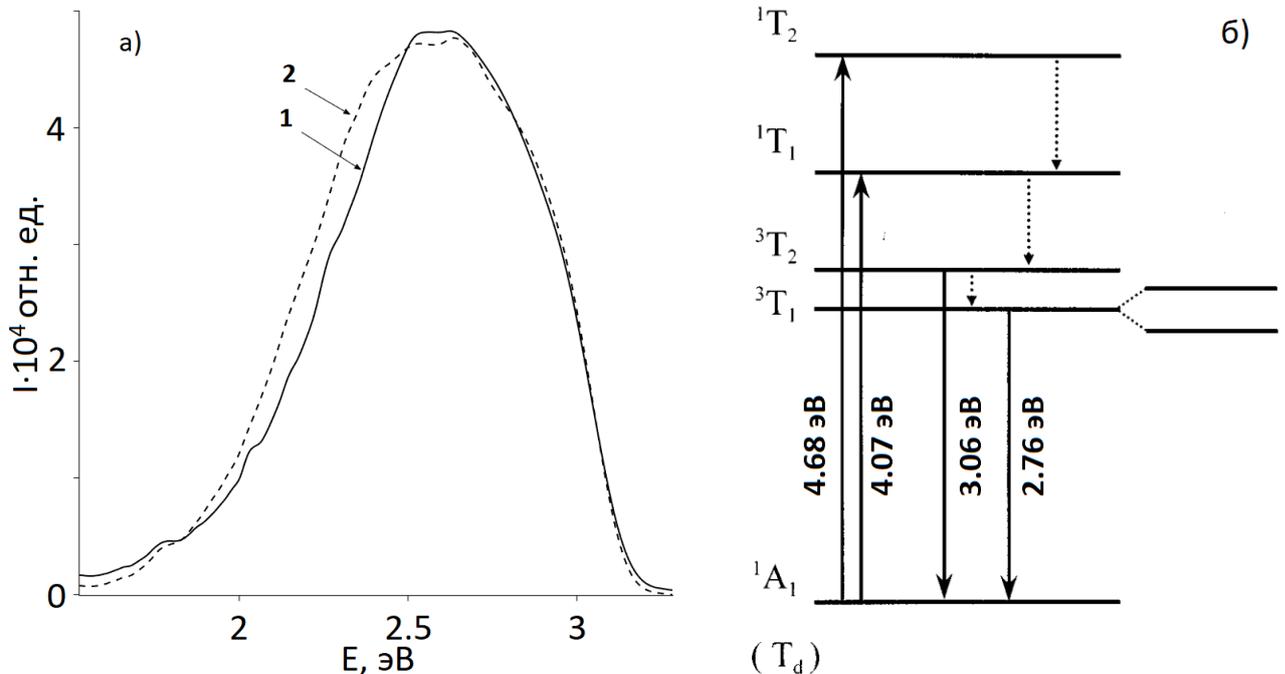


Рисунок 3.11 – Спектры фотолюминесценции исследуемой керамики  $YNbO_4$ , полученной по традиционной керамической технологии (1) и по технологии горячего прессования (2) – (а), энергетическая структура уровней группы  $[NbO_4]^{3-}$  [215] – (б)

В таблице 3.6 представлены спектральные характеристики ( $I$  – интегральная интенсивность,  $E$ , эВ – положение максимума,  $\Delta E$ , эВ – ширина на полувысоте) основных полос люминесценции, полученных после разложения спектров исследуемых образцов на ряд индивидуальных максимумов гауссовой формы. Стоит отметить, что в спектрах обоих керамик  $YNbO_4$  наблюдаются, помимо основных полос люминесценции (таблица 3.6), малоинтенсивные максимумы при 1.79, 1.93, 2.03, 2.14 и 2.26 эВ. Данные максимумы могут быть обусловлены излучательными  $4f^n-4f^n$  переходами РЗЭ, которые присутствуют в матрице образцов в виде следовых количеств неконтролируемой примеси [216].

Природа центров свечения, эмиссия которых наблюдается при 3.00, 2.87, 2.69 и 2.47 эВ, может быть связана с  $[NbO_4]^{3-}$  группами матрицы  $YNbO_4$  и описана в рамках теории кристаллического поля. Энергетическая схема данной группы представлена на рисунке 3.11б [201, 216, 217]. Наибольшей вероятностью излучательных переходов обладают переходы

${}^3T_2-{}^1A_1$  и  ${}^3T_1-{}^1A_1$ , которые наблюдаются при  $\sim 3.06$  и  $2.76$  эВ, соответственно [218, 219]. Наличие дополнительного максимума в матрице исследуемых керамик может быть обусловлено расщеплением уровней энергии кристаллическим полем и спин-орбитальным взаимодействием, согласно работам [215, 220].

Таблица 3.6 – Спектральные характеристики основных полос люминесценции керамики  $YNbO_4$

№	Керамика $YNbO_4$					
	традиционная керамическая технология			технология горячего прессования		
	I, отн. ед.	E, эВ	$\Delta E$ , эВ	I, отн. ед.	E, эВ	$\Delta E$ , эВ
1	0.440	2.466	0.543	0.594	2.446	0.576
2	0.162	2.689	0.382	0.139	2.742	0.303
3	0.092	2.870	0.263	0.066	2.901	0.192
4	0.043	3.001	0.192	0.040	3.016	0.160

В зависимости от технологии синтеза положение максимума люминесценции перехода  ${}^3T_2-{}^1A_1$  может меняться в диапазоне  $2.98 \div 3.10$  эВ [216, 221]. Из таблицы 3.6 видно, что спектральные характеристики линий зависят от технологии синтеза керамики  $YNbO_4$ . Первые три максимума (1-3, таблица 3.6) смещаются в высокоэнергетическую область спектра горячепрессованной керамики  $YNbO_4$  и их  $\Delta E$  меньше на 17-27 % относительно таковых отожженной керамики. Кроме того, вклад данных максимумов в общий сигнал люминесценции горячепрессованной керамики  $YNbO_4$  меньше вклада в отожженной керамике, таблица 3.6. Уменьшение вклада в общий люминесцентный сигнал косвенно можно связать с изменением положения энергетического уровня  ${}^1T_1$  [218, 222] вблизи которого происходит возбуждение люминесценции. При чём полоса поглощения  ${}^1A_1-{}^1T_1$  [218, 222] должна претерпевать смещение в высокоэнергетическую область относительно длины волны возбуждающего излучения ( $E_{\text{возб}}=3.82$  эВ). Это говорит о том, что в горячепрессованной керамике  $YNbO_4$  возможно присутствует менее искажённая структура  $[NbO_4]^{3-}$  групп относительно таковых отожжённого образца.

В горячепрессованной керамике  $YNbO_4$  вклад в уширение максимума при  $2.45$  эВ увеличивается относительно такого значения отожжённой керамики. Это может быть обусловлено уменьшением размера частиц за счёт увеличения числа дефектов (дислокаций и точечных дефектов) на границах зёрен. Такие дефекты могут изменять кристаллическое поле и вносить локальные возмущения в энергетическую схему группы  $[NbO_4]^{3-}$  керамики  $YNbO_4$ . Следовательно, керамика  $YNbO_4$ , полученная по традиционной керамической технологии, имеет

меньшее количество дефектов относительно керамики, полученной по технологии горячего прессования.

Аналогичные данные получаются для керамики  $GdNbO_4$ , полученной по традиционной керамической технологии и методом горячего прессования. На рисунке 3.12 представлены спектры фотолюминесценции отожжённой и горячепрессованной керамики  $GdNbO_4$ , полученной до и после вакуумного отжига. Люминесценция исследуемых образцов сосредоточена в «синей-зелёной» области спектра с максимумом при  $\sim 460$  нм (2.7 эВ). При этом ширина на полувысоте на 18 % меньше в спектре керамики  $GdNbO_4$ , полученной по традиционной керамической технологии, что говорит о более однородной структуре центров свечения, то есть о меньшем количестве дефектов, эмиссия которых наблюдается в видимой области спектра, в частности, в длинноволновой области.

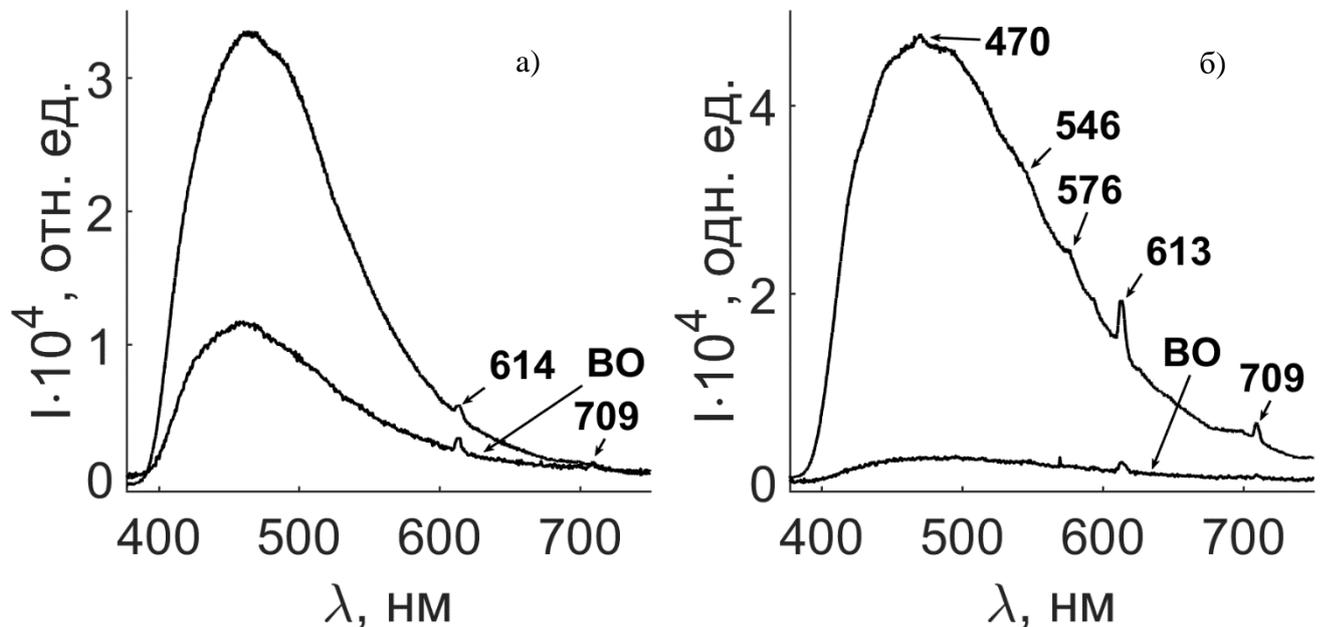


Рисунок 3.12 – Спектры фотолюминесценции керамических образцов: (а) –  $GdNbO_4$ , полученной по традиционной керамической технологии, до и после вакуумного отжига; (б) –  $GdNbO_4$ , полученной по технологии горячего прессования, до и после вакуумного отжига

Интенсивность люминесценции в «синей-зелёной» области спектра горячепрессованной керамики  $GdNbO_4$  выше на  $\sim 40$  % интенсивности свечения отожжённой керамики  $GdNbO_4$ , что, по-видимому, обусловлено более совершенной микроструктурой керамики, полученной по технологии горячего прессования [А7]. Стоит отметить, что данная люминесценция хорошо коррелирует с фотолюминесценцией, регистрируемой с приповерхностной области кристаллов ниобата лития различного состава (см. раздел 3.2).

Поскольку обычно спектр излучения определяется природой аниона и симметрией позиции атомов кислорода, расположенных вокруг центрального атома, то люминесценцию можно приписывать электронным переходам в комплексных анионах  $[\text{NbO}_4]^{3-}$ . В процессе возбуждения происходит захват электрона ниобием, сопровождающийся изменением его заряда с  $\text{Nb}^{5+}$  на  $\text{Nb}^{4+}$ . Затем происходит электронно-дырочная рекомбинация вдоль нескольких связей между  $\text{Nb}^{4+}$  и  $\text{O}^-$ , имеющими разную длину и энергию, с излучением в «сине-зелёной» области спектра [215]. В нашем случае излучательная рекомбинация пар Nb-O в  $\text{GdNbO}_4$  наблюдается в области от  $\sim 400$  до  $650$  нм, рисунок 3.12. Стоит также отметить, что на рисунке 3.12 в спектре исследуемых образцов  $\text{GdNbO}_4$  на фоне основной широкой полосы интенсивной люминесценции наблюдаются несколько малоинтенсивных пиков ( $\sim 470$ ,  $\sim 546$ ,  $\sim 576$ ,  $\sim 592$ ,  $\sim 613$  и  $\sim 709$  нм), по-видимому, обусловленных излучательными переходами  $^5\text{D}_j-^7\text{F}_j$  неконтролируемых примесей РЗЭ [223].

Из рисунка 3.12 видно, что после вакуумного отжига, сопровождающегося образованием кислородных вакансий и F-центров, происходит уменьшение интенсивности люминесценции в обоих образцах  $\text{GdNbO}_4$ . Для отожжённой керамики  $\text{GdNbO}_4$  уменьшение интенсивности составляет 74 %, а для горячепрессованной керамики  $\text{GdNbO}_4$  –  $\sim 95$  %, рисунок 3.12. Полученные нами экспериментальные данные хорошо согласуются с выводами работ для других соединений типа  $\text{ABO}_4$  (A – Pb, Ca, Y; B – Nb, W, Mo) [169, 170]. По-видимому, в результате образования в процессе вакуумного отжига дефектов в кислородной подрешетке, а именно вакансий по кислороду и F-центров, должно происходить локальное изменение симметрии кристаллической решётки, в частности, изменение симметрии кислородно-тетраэдрических групп  $\text{MeO}_4$  (Me – Nb, W, Mo и др.). По-видимому, в структуре керамики  $\text{GdNbO}_4$  после вакуумного отжига должны присутствовать как регулярные группы  $\text{NbO}_4$ , так и дефектные комплексы  $\text{NbO}_3\text{-V}_\text{O}$ . Вакуумный отжиг должен приводить к достаточно радикальному увеличению концентрации таких дефектов в соединениях типа  $\text{ABO}_4$ , и, как следствие, к увеличению люминесценции в «зелёной» области спектра [170]. Однако, как это видно из рисунка 3.12, в нашем случае образование вакансий по кислороду в керамике  $\text{GdNbO}_4$  не приводит к увеличению интенсивности свечения «зелёной» области спектра, а приводит к общей деградации всего люминесцентного сигнала. Можно обоснованно предположить, что здесь вакансии по кислороду или F-центры выступают в качестве тушителей люминесценции, то есть образование дефектов по кислороду приводит к заметным локальным искажениям кристаллической решётки, и тем самым увеличивает долю безызлучательных процессов, связанных с сильным электрон-фононным взаимодействием в  $\text{GdNbO}_4$ . Выводы об искажении кристаллической структуры в результате образования дефектов в кислородной подрешетке в процессе вакуумного отжига, сопровождающиеся изменением симметрии структуры, были

подтверждены результатами рентгеноструктурного анализа образца  $\text{GdNbO}_4$ , полученного по традиционной керамической технологии работы [A7]. С другой стороны, на эффективность излучательного преобразования энергии будет влиять дополнительная тетрагональная фаза, образующаяся после вакуумного отжига [A7], и она может выступать в качестве тушителя люминесценции основной матрицы  $\text{GdNbO}_4$  моноклинной структуры.

На рисунке 3.13а представлен спектр фотолюминесценции в видимой области керамики  $\text{LiNbO}_3$ , полученной по традиционной керамической технологии, относительно фотолюминесценции монокристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ . Видно, что спектр керамики  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$  состоит из широкого люминесцентного гало ( $\Delta\lambda \approx 140$  нм) с максимумом при  $\sim 490$  нм. Природа данного максимума, очевидно, связана с собственной люминесценцией  $\text{NbO}_6$ -групп. Стоит отметить, что форма спектра фотолюминесценции и его ширина в видимой области данной керамики подобна форме спектров керамик  $\text{GdNbO}_4$  и  $\text{YNbO}_4$ .

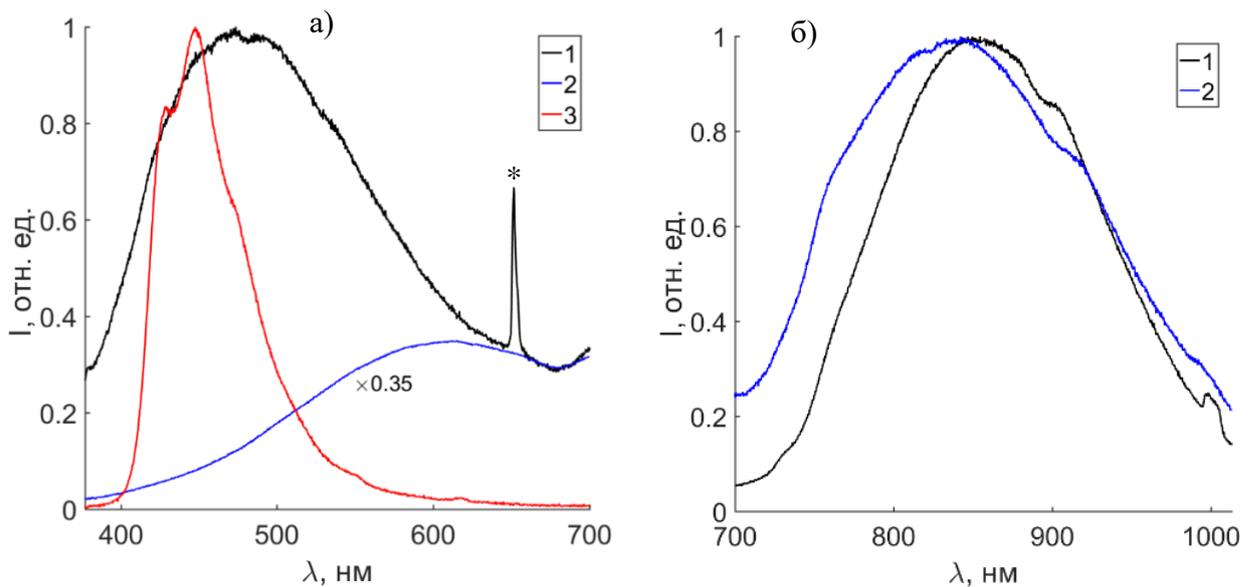


Рисунок 3.13 – Нормированные спектры фотолюминесценции в видимой (а) и ближней ИК области (б) керамики  $\text{LiNbO}_3$ , полученной по традиционной керамической технологии (1), в сравнении со спектрами «объёмной» (2) и поверхностной (3) фотолюминесценции монокристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ . \* – генерация излучения кратной частоты возбуждающего излучения

Смещение ( $\Delta\lambda \approx 30$  нм) в длинноволновую область максимума люминесцентного гало относительно максимума в керамиках  $\text{GdNbO}_4$  и  $\text{YNbO}_4$  можно связать со значением координационного числа центрального иона  $\text{Nb}^{5+}$ . В ортониобатах обычно координационное число для  $\text{Nb}^{5+}$  составляет 4, а не 6, как в кристалле или керамике  $\text{LiNbO}_3$ , что ведёт к другой системе уровней энергии (расщепление уровней в тетраэдрическом поле) и, как следствие,

должно происходить изменение положения максимума люминесценции. При этом структура керамики  $\text{LiNbO}_3$  соответствует более симметричной фазе – гексагональной сингонии ( $R3c$ ) [224]. Однако, изменение состава керамики  $\text{LiNbO}_3$  тоже может приводить к изменению положения люминесцентного гало. Это хорошо коррелирует с литературными данными [80], где уменьшение величины  $R$  с 1 до 0.887 приводит к смещению пика люминесценции в длинноволновую область и интенсивность свечения резко падает. Следовательно, дефекты замещения, а именно локализация избыточных атомов ниобия в литиевых позициях (дефекты  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ ), изменяют собственное свечение матрицы конгруэнтной керамики  $\text{LiNbO}_3$  ( $R=0.946$ ). Вполне вероятно, что в керамике образуется биполярная пара  $\text{Nb}_{\text{Li}}\text{-Nb}_{\text{Nb}}$ , люминесценция которой наблюдается в длинноволновой области спектра ( $\sim 600$  нм) и, как следствие, наблюдается несколько вкладов в общий люминесцентный сигнал. Сравнение фотолюминесценции керамики с таковой для монокристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$  подтверждает последний вывод, рисунок 3.13а.

Влияние точечных дефектов керамики  $\text{LiNbO}_3$  можно проследить по спектрам фотолюминесценции в ближней ИК области. На рисунке 3.13б наблюдается сложное люминесцентное гало с максимумом при 850 нм (1.46 эВ). Ширина главного максимума составляет  $\sim 170$  нм. Спектр фотолюминесценции в ближней ИК области керамики подобен спектрам кристаллов  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ ,  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$  и  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}(6.0 \text{ мас. \% K}_2\text{O})$ . Следовательно, природа центров люминесценции в данной спектральной области связана, прежде всего, и с дефектами  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ , и с дефектами компенсации избыточного заряда решетки ( $|4e|$ ) в виде вакансий по литию или ниобию.

Керамические материалы  $\text{GdNbO}_4$  активированные  $\text{Eu}$  представляют особый интерес, так как в таких материалах происходит энергообмен между центрами люминесценции самой матрицы, что может приводить к стимулированию излучательной способности самого материала. Редкоземельный элемент  $\text{Gd}$  в структуре  $\text{GdNbO}_4$  обладает внутрицентральной люминесценцией [225]. Сам по себе он слабо испускает люминесценцию при комнатной температуре, так как происходит энергоперенос между ниобиевыми группами и ионами  $\text{Gd}^{3+}$  [226]. Однако если есть дополнительный активирующий ион с внутриконтрационными состояниями ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  и др.), то энергия передаётся от  $\text{Gd}$  или ниобиевых групп к активатору, что усиливает люминесценцию последнего [226].

Далее рассмотрим энергоперенос между центрами люминесценции матрицы керамики  $\text{GdNbO}_4$  и редкоземельным ионом  $\text{Eu}^{3+}$  различной концентрации. На рисунке 3.14 представлены спектры фотолюминесценции керамических твёрдых растворов  $\text{GdNbO}_4\text{:Eu}$ . Концентрация  $\text{Eu}$  в керамической матрице изменялась в пределах 0.01÷0.40 мол. %.

Из рисунка 3.14 видно, что в спектре наблюдаются характерные излучательные  $4f^n\text{-}4f^n$  переходы  $\text{Eu}^{3+}$ :  ${}^5\text{D}_{1-7}\text{-}{}^7\text{F}_{1,3}$  (536 и 554 нм),  ${}^5\text{D}_{0-7}\text{-}{}^7\text{F}_{0-4}$  (586, 592, 614-622, 654 и 700 нм) [223]. По мере

увеличения концентрации ионов  $\text{Eu}^{3+}$  в матрице керамики  $\text{GdNbO}_4$  происходят сильные изменения интенсивности свечения. Так, в области концентрации  $\text{Eu}=0.01\div 0.20$  мол. % интенсивность свечения резко увеличивается. Последующее увеличение концентрации  $\text{Eu}$  с 0.20 до 0.40 мол. % должно было приводить к ещё более сильному увеличению интенсивности излучательной рекомбинации ионов  $\text{Eu}^{3+}$ , однако наблюдается обратное: происходит тушение люминесцентного сигнала. Последнее связано с так называемым концентрационным тушением и согласуется с данными работы [10]. При высокой концентрации легирующей примеси ( $\text{Eu}^{3+}$ ) происходит сближения ионов  $\text{Eu}^{3+}$  в кристаллической решетке керамики  $\text{GdNbO}_4$ . Это, в свою очередь, ведёт к изменению вероятности излучательных и безызлучательных процессов, то есть чем меньше расстояния между активаторами, тем в большей степени увеличивается вероятность безызлучательных переходов и, как следствие, сильнее происходит тушение люминесценции.

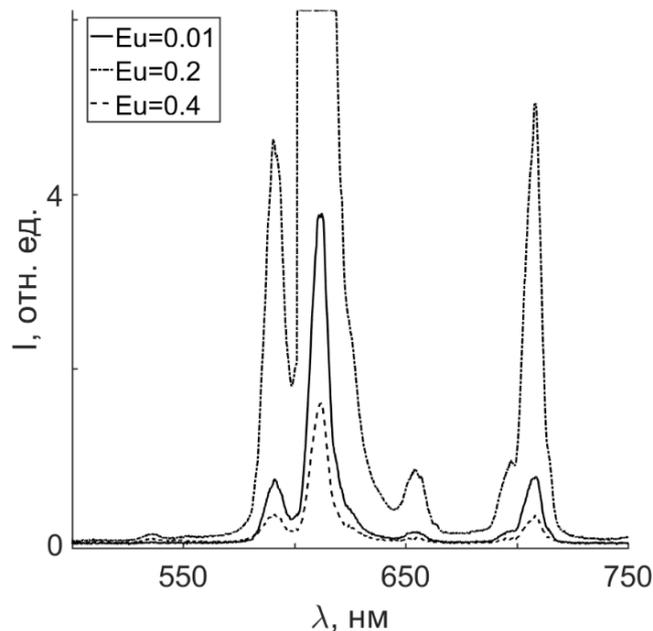


Рисунок 3.14 – Спектры фотолюминесценции керамики  $\text{Gd}_{1-x}\text{NbO}_4:\text{Eu}_x$  ( $x=0.01, 0.20$  и  $0.40$  мол. %)

При возбуждении в ближней УФ области ионы  $\text{Gd}^{3+}$  не участвуют в процессе энергопереноса между центрами  $\text{NbO}_4$  и ионами  $\text{Eu}^{3+}$ , так как энергии возбуждающего излучения  $E_{\text{возб}} \approx 3.8$  эВ недостаточно, чтобы перевести ион  $\text{Gd}^{3+}$  в первое возбуждённое состояние. Поэтому в процессах энергообмена участвуют только кластеры  $\text{NbO}_4$  и ионы  $\text{Eu}^{3+}$ . На рисунке 3.14 видно, что излучательная рекомбинация электронно-дырочной пары  $\text{Nb}^{4+}-\text{O}^-$  в кислородно-тетраэдрическом кластере  $\text{NbO}_4$  не проявляется. Центры свечения  $\text{NbO}_4$  выступают в роли сенсбилизатора, и энергия возбуждения, поглощённая матрицей керамики  $\text{GdNbO}_4$ , передаётся ионам  $\text{Eu}^{3+}$  с последующей эмиссией в видимой области спектра. Таким образом, полученные нами результаты позволяют утверждать, что матрицы ортониобатов с общей формулой  $\text{GdNbO}_4$

являются перспективными материалами с эффективным преобразованием излучения на ионах РЗЭ с внутриконфигурационными  $4f^n-4f^n$  переходами.

### Выводы к главе 3

1. Стехиометрический кристалл  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ , выращенный из расплава с содержанием  $[\text{Li}_2\text{O}]=58.6$  мол. %, отличающийся высокой неоднородностью показателя преломления вдоль оси роста, является также менее совершенным (по сравнению со стехиометрическим кристаллом  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}(6.0 \text{ мас. \% K}_2\text{O})$ , полученным по технологии НТТSSG из конгруэнтного расплава с использованием флюса  $\text{K}_2\text{O}$ ) по состоянию подрешетки точечных структурных дефектов типа  $V_{\text{Li}}$ ,  $V_{\text{Nb}}$ , и др. (мелких ловушек электронов), формирующихся в кристалле вследствие трудно контролируемых условий роста фазы переменного состава на границе области гомогенности. Кристалл  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}(6.0 \text{ мас. \% K}_2\text{O})$  имеет структуру наиболее приближенную к идеальной стехиометрической структуре за счёт более совершенной структуры катионной подрешетки и кислородно-октаэдрических кластеров  $\text{MeO}_6$  ( $\text{Me} - \text{Nb, Li, O}$ ).

2. Точечные дефекты  $V_{\text{Li}}$ ,  $V_{\text{Nb}}$ , и др. создают мелкие уровни энергии в запрещённой зоне кристалла, проявляющиеся в области края фундаментального поглощения. При этом смещение края фундаментального поглощения в длинноволновую область спектра обусловлено уменьшением стехиометрии (величины  $R$ ) в ряду кристаллов  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}(6.0 \text{ мас. \% K}_2\text{O})$ ,  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ ,  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ .

3. В кристалле  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$  по сравнению с кристаллами  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}(6.0 \text{ мас. \% K}_2\text{O})$  и  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$  в процессе поглощения вблизи собственного поглощения электроны взаимодействуют с фононами решетки, что приводит к увеличению интенсивности в спектре КРС малоинтенсивной линии с частотой  $120 \text{ см}^{-1}$ , соответствующей двухчастичным состояниям акустических фононов с суммарным волновым вектором, равным нулю.

4. В кристаллах  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}(6.0 \text{ мас. \% K}_2\text{O})$ ,  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ ,  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$  люминесценцию в видимой области можно разделить на две части: поверхностную и объёмную. Поверхностная люминесценция обусловлена электронно-дырочной рекомбинацией  $\text{Nb}_{\text{Nb}}\text{O}$  пар в «синей» области спектра. В кристаллах  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}(6.0 \text{ мас. \% K}_2\text{O})$ ,  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$  и  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$  поверхностная люминесценция слабо зависит от состояния дефектности и задействованных в работе технологий выращивания кристаллов. При этом её интенсивность на два порядка выше интенсивности объёмной люминесценции. Этот факт является важным для разработки на основе кристаллов и керамик ниобата лития функциональных материалов для усиления квантового выхода осаждённых на поверхность люминесцентно-активных соединений.

5. В кристаллах  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}(6.0 \text{ мас. \% K}_2\text{O})$ ,  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$  и  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$  объёмная фотолюминесценция обусловлена структурными дефектами, эмиссия которых распределена в

видимой и ближней ИК областях спектра. В кристалле  $\text{LiNbO}_3$ конг (по сравнению с кристаллом  $\text{LiNbO}_3$ стех) наблюдается наибольшая излучательная рекомбинация при формировании стабильной биполярной пары  $\text{Nb}_{\text{Li}}\text{-Nb}_{\text{Nb}}$ . При этом в кристалле  $\text{LiNbO}_3$ стех люминесценция биполярона  $\text{Nb}_{\text{Li}}\text{-Nb}_{\text{Nb}}$  минимальна вследствие доминирования механизма излучательной рекомбинации с участием  $\text{Nb}_{\text{Li}}\text{O}$  пар в ближней ИК области. В кристалле  $\text{LiNbO}_3$ стех(6.0 мас. %  $\text{K}_2\text{O}$ ) при возбуждении излучением УФ диапазона наблюдается существенно более высокая интенсивность фотолюминесценции в ближней ИК области (по сравнению с кристаллами  $\text{LiNbO}_3$ стех,  $\text{LiNbO}_3$ конг), обусловленная структурными дефектами типа  $\text{O-V}_{\text{Li}}$  и другими более сложными центрами свечения.

6. Для кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ стех(6.0 мас. %  $\text{K}_2\text{O}$ ),  $\text{LiNbO}_3$ стех и  $\text{LiNbO}_3$ конг фотолюминесценция в оптической области подвержена температурному тушению за счёт взаимодействия дефектов (центров свечения) с колебаниями кристаллической решетки и, как следствие, за счет увеличения доли безызлучательных рекомбинационных процессов. В кристаллах  $\text{LiNbO}_3$ стех(6.0 мас. %  $\text{K}_2\text{O}$ ) и  $\text{LiNbO}_3$ стех наблюдается наибольшее значение энергии активации, что указывает на более «жесткий» анионный каркас решетки, в котором кислородные октаэдры  $\text{O}_6$  являются геометрически более правильными, относительно кристалла  $\text{LiNbO}_3$ конг.

7. Ниобийсодержащие керамики  $\text{GdNbO}_4$ ,  $\text{YNbO}_4$ , и  $\text{LiNbO}_3$  показывают излучательную рекомбинацию между  $\text{Nb}^{4+}$  и  $\text{O}^-$  в «сине-зелёной» области спектра. В керамике  $\text{LiNbO}_3$  нарушение стехиометрии (изменение величины  $R$  и, как следствие, увеличение концентрации дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ ) приводит к изменению энергетической схемы кластеров  $\text{NbO}_6$  и к наличию люминесценции в ближней ИК области. Эмиссия в видимой области керамики  $\text{LiNbO}_3$  конгруэнтного состава показывает аддитивный вклад в общий люминесцентный сигнал.

8. Керамики  $\text{GdNbO}_4$  и  $\text{YNbO}_4$ , полученные высокотемпературным отжигом, имеют меньшее количество дефектов, участвующих в рекомбинационных процессах  $\text{NbO}_4$  групп, относительно керамик, полученных по технологии горячего прессования. Дефекты в виде вакансий по кислороду приводят к деградации люминесцентного сигнала и выступают в качестве тушителя фотолюминесценции отожжённой и горячепрессованной керамики  $\text{GdNbO}_4$ . При концентрации  $\text{Eu}=0.2$  мол. % в керамике  $\text{Gd}_{1-x}\text{NbO}_4\text{:Eu}_x$  наблюдается максимальная интенсивность люминесценции в «оранжевой» области спектра за счёт эффективного переноса энергии между  $\text{NbO}_4$ -группами и  $4f^n\text{-}4f^n$  переходами иона  $\text{Eu}^{3+}$ . При концентрации  $\text{Eu}>0.2$  мол. % в керамике  $\text{Gd}_{1-x}\text{NbO}_4\text{:Eu}_x$  происходит концентрационное тушение люминесценции.

#### ГЛАВА 4. ДЕФЕКТЫ И РЕКОМБИНАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В КРИСТАЛЛАХ НИОБАТА ЛИТИЯ, ЛЕГИРОВАННЫХ ЦИНКОМ И МАГНИЕМ В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ПО РАЗНЫМ ТЕХНОЛОГИЯМ

В данной главе приведены результаты исследований влияния структурных дефектов различного типа на рекомбинационные процессы и некоторые оптические свойства кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ , легированных цинком и магнием в широком диапазоне концентраций (0.04÷5.19 мол. %  $\text{ZnO}$  и 0.19÷5.29 мол. %  $\text{MgO}$ ), включающем концентрационные пороги. Монокристаллы  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  и  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$  являются перспективными для разработки материалов для преобразования лазерного и широкополосного излучений. При этом кристаллы  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$  (5.0 мол. %  $\text{MgO}$ ) уже используются в промышленности для создания материалов для преобразования лазерного излучения на периодически поляризованных доменных структурах субмикронных размеров с плоскими границами [4-6, 11, 12].

В главе 4, опираясь на результаты, изложенные в главе 3 для номинально чистых кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ , рассмотрены только проблемы излучательной рекомбинации центров свечения матрицы кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  и  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ , но не рассматриваются особенности внутриконтинуальных переходов (ур-конверсия, перенос энергии, процессы сенсбилизации и др.) многочисленных примесных центров свечения, имеющих в структуре кристалла в следовых количествах (таблицы 2.1 и 2.2). Акцент сделан на анализе исследований собственного свечения матрицы кристаллов, легированных цинком и магнием, в зависимости от концентрации и особенностей локализации легирующих элементов  $\text{Zn}$  и  $\text{Mg}$  в кристалле. Основная задача исследований – не интерпретация спектров люминесценции, а исследование особенностей рекомбинационных процессов кристаллической матрицы с целью получения информации о структурных дефектах, необходимой для создания высокосовершенных оптических материалов для преобразования оптического излучения с минимально низкими фотолюминесценцией и фоторефракцией.

Эффект фоторефракции и особенности фотоиндуцированных процессов электронных релаксаций, приводящие к деградации фронта световой волны, распространяющейся в кристалле, тесно связаны с точечными и комплексными структурными дефектами (собственными и примесными) кристалла  $\text{LiNbO}_3$ , как фазы переменного состава. Таким образом, должна проявляться сильная взаимосвязь между фоторефрактивными и люминесцентными свойствами кристалла  $\text{LiNbO}_3$ . Исследование такой взаимосвязи является актуальной задачей физики конденсированного состояния, оптики и оптического материаловедения. В настоящей главе предпринята попытка выполнить подробный анализ концентрационного влияния легирующих примесей и метода легирования на край оптического поглощения и

фотолюминесцентные свойства серий кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(0.04\div 5.19 \text{ мол. \% ZnO})$  и кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(0.19\div 5.29 \text{ мол. \% MgO})$ , полученных по разным технологиям, разрабатываемым в ИХТРЭМС КНЦ РАН. Результаты исследований, представленные в главе 4, опубликованы в работах [A2, A4-A6, A10, A12-A14].

#### **4.1. Влияние концентрации легирующего элемента на край собственного поглощения кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(1.42\div 5.19 \text{ мол. \% ZnO})$**

На рисунке 4.1а представлены зависимость коэффициента поглощения  $\alpha(\lambda)$  кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(1.42, 4.50, 4.54, 4.59, 5.19 \text{ мол. \% ZnO})$ , полученных по технологии прямого легирования расплава, а также кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(4.74 \text{ мол. \% ZnO})$ , полученного по технологии гомогенного легирования с использованием прекурсора  $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Zn}$ . Для сравнения там же приведены спектры поглощения номинально чистых кристаллов  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$  и  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ . Из рисунка 4.1а видно, что по мере увеличения концентрации цинка в кристалле  $\text{LiNbO}_3$ , происходит смещение всего спектра поглощения в сторону коротких длин волн. При этом в сильно легированных кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(4.50\div 5.19 \text{ мол. \% ZnO})$  на «хвосте» края фундаментального поглощения просматривается слабый пик поглощения при 340 нм (\* на рисунке 4.1а). Из рисунка 4.1а также видно, что спектры поглощения кристаллов  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$  и  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(1.42 \text{ мол. \% ZnO})$  практически совпадают. Как известно, кристалл  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ , полученный из расплава с 58.6 мол. %  $\text{Li}_2\text{O}$ , отличается высокой неоднородностью показателя преломления вдоль оси роста [117]. Таким образом, однородность показателя преломления вдоль оси роста и оптическое качество кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(1.42 \text{ мол. \% ZnO})$ , выращенного по технологии прямого легирования расплава, являются наиболее низкими в ряду кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(1.42\div 5.19 \text{ мол. \% ZnO})$  и соответствуют кристаллу  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ .

Рассмотрим поведение края фундаментального поглощения по мере увеличения концентрации цинка в кристалле  $\text{LiNbO}_3$ , рисунок 4.1б. Численные значения  $\lambda_{\text{погл}}$  представлены в таблице 4.1. При концентрации легирующей примеси  $\text{ZnO}=1.42 \text{ мол. \%}$  в кристалле край оптического поглощения смещён в «красную» область спектра, и его значение максимально для всей серии представленных кристаллов. С другой стороны, сильно легированные кристаллы  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(4.50\div 5.19 \text{ мол. \% ZnO})$ , полученные методом прямого легирования расплава, показывают противоположный эффект: край собственного поглощения смещён в коротковолновую область и значение  $\lambda_{\text{погл}}$  немонотонно изменяется в пределах 318-320 нм от образца к образцу. Гомогенно легированный кристалл  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(4.74 \text{ мол. \% ZnO})$  показывает значение собственного поглощения, равное таковому в кристалле  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ .

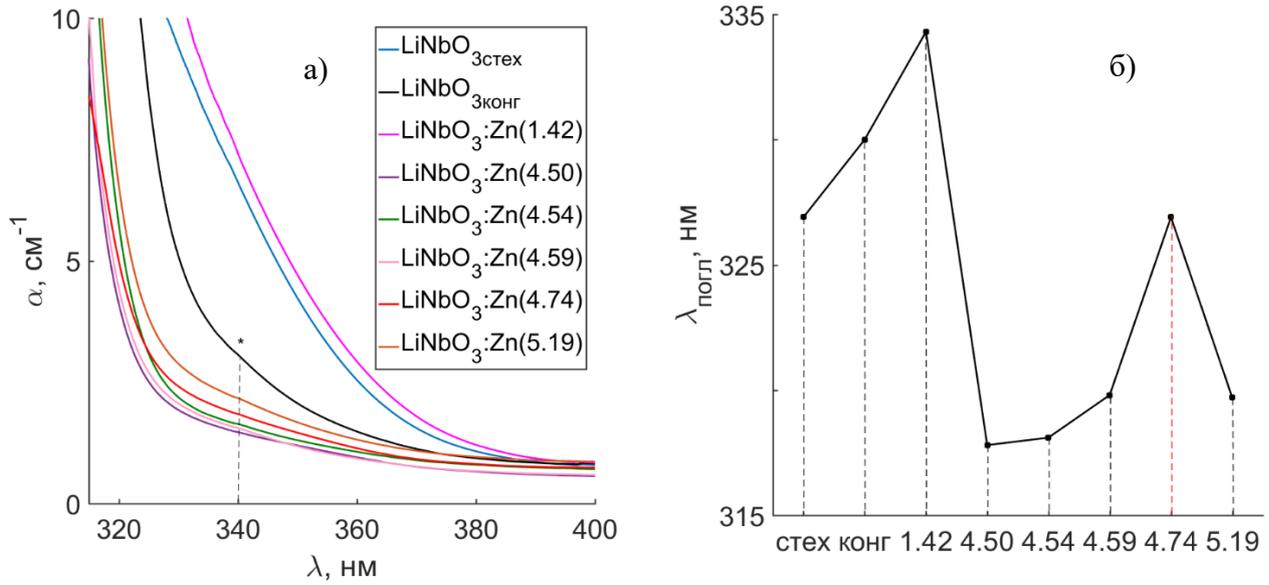


Рисунок 4.1 – Спектры оптического поглощения кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  в сравнении со спектрами кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ конг и  $\text{LiNbO}_3$ стех – (а). \* - обозначен слабый пик поглощения при 340 нм. Зависимость края фундаментального поглощения для исследуемых кристаллов – (б)

Таблица 4.1 – Оптические характеристики исследованных кристаллов ниобата лития

Кристалл	$\lambda_{\text{погл}}^*$	R	$E_g$	$E_{g1}$	$E_{g2}$	$E_f$	Фононы [24]
	нм	–	мэВ	эВ	эВ	$\text{см}^{-1}$	$\text{см}^{-1}$
$\text{LiNbO}_3$ стех	326.9	0.952	93.2	3.8462	3.5403	1186	–
$\text{LiNbO}_3$ конг	330.0	0.948	94.4	3.8134	3.6438	114	120
$\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (1.42 мол. % ZnO)	334.3	0.923	175.5	3.7573	3.4901	352	342-344
$\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (4.50 мол. % ZnO)	317.8	–	43.8	3.9196	3.8228	240	242-243
$\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (4.54 мол. % ZnO)	318.1	0.967	38.3	3.9165	3.8258	269	262-266
$\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (4.59 мол. % ZnO)	319.8	–	64.2	3.8985	3.7672	242	242-243
$\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (4.74 мол. % ZnO)	326.9	–	103.5	3.8497	3.6533	194	195-196
$\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (5.19 мол. % ZnO)	319.7	0.965	49.5	3.9111	3.8164	166	151-152

\*  $\Delta\lambda_{\text{погл}} = \pm 0.1$  нм.

Кристаллы  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (0.04-5.19 мол. % ZnO) характеризуются шириной запрещенной зоны (3.6-4.0 эВ), сравнимой с таковой для широкозонных полупроводников [189, 227]. В таком случае смещение края поглощения в УФ область можно описать в рамках эффекта Бурштейна-Мосса [178]. Данный эффект заключается в том, что состояния вблизи дна зоны проводимости (энергетические уровни) заполняются электронами донора согласно принципу Паули. Такое

явление характерно для сильно легированных полупроводниковых материалов, обладающих проводимостью n-типа: в них край поглощения смещён в сторону больших энергий относительно собственного полупроводника. Если в структуре кристалла  $\text{LiNbO}_3$  одновалентный ион  $\text{Li}^+$  заменить двухвалентным ионом  $\text{Zn}^{2+}$ , то последний может выступать в качестве донора электронов. Уровни энергии элемента иона  $\text{Zn}^{2+}$  в запрещённой зоне кристалла  $\text{LiNbO}_3$  должны располагаться вблизи дна зоны проводимости подобно его аналогу – ионам  $\text{Mg}^{2+}$ , образующих в запрещенной зоне уровни «прилипания» [228]. Легирование цинком или магнием кристаллов ниобата лития приводит к увеличению проводимости кристалла и, как следствие, уменьшению эффекта фоторефракции [24]. В кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$  по мере увеличения концентрации примеси край поглощения смещается к большим энергиям. При этом максимум смещения наблюдается при  $\text{Mg}=4.5 \cdot 10^{-2}$  мол/мол [229], рисунок 4.2. Дальнейшее увеличение концентрации магния приводит к обратному эффекту [195]. Подобный эффект должен наблюдаться в родственных кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ . Действительно, увеличение концентрации цинка приводит к коротковолновому смещению ( $\Delta\lambda \approx 15$  нм) края поглощения в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  (1.42÷5.19 мол. %  $\text{ZnO}$ ), полученных по технологии прямого легирования расплава, таблица 4.1. В концентрационной области  $4.50 < \text{ZnO} < 5.19$  мол. % наблюдается малый сдвиг  $\lambda_{\text{погл}}$  в красную часть спектра, рисунок 4.16. Таким образом, эффект Бурштейна-Мосса может проявляться в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  при более низких концентрациях цинка ( $\text{ZnO} < 4.50$  мол. %). В таком случае после превышения некоторого значения концентрации легирующей примеси не происходит заметного изменения края поглощения.

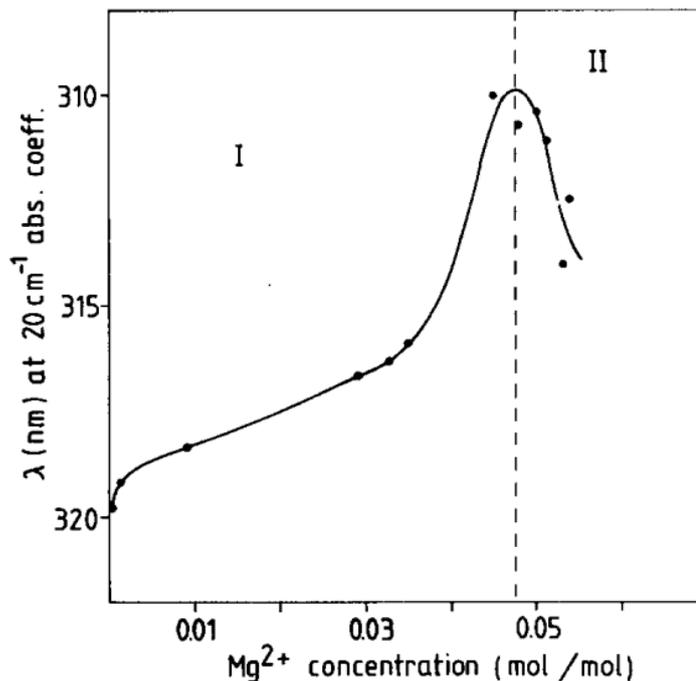


Рисунок 4.2 – Зависимость края поглощения от концентрации ионов  $\text{Mg}^{2+}$  в кристалле  $\text{LiNbO}_3$

В главе 3 было показано, что для номинально чистых кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  смещение края собственного поглощения зависит от величины  $R$ . Представляет интерес рассмотреть, как изменяется стехиометрия ( $R$ ) кристалла в зависимости от концентрации цинка в нём. Расчёт величины  $R$  для кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (4.50, 4.54 и 4.74 мол. %  $\text{ZnO}$ ) нами не проводился, поскольку большая толщина данных образцов, имеющих в нашем распоряжении, не позволяет получить соответствующие значения длин волн при  $\alpha=15$  и  $20 \text{ см}^{-1}$ . Рассчитанные значения для кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  других составов представлены в таблице 4.1. Видно, что сильное отклонение от стехиометрии наблюдается в кристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (1.42 мол. %  $\text{ZnO}$ ), что говорит о высокой концентрации в нём точечных структурных дефектов разной природы. Высокое несовершенство данного кристалла также подтверждается энергией Урбаха, значение которой практически в 2 раза превышает соответствующие значения для номинально чистых кристаллов и наличием существенно размытого края фундаментального поглощения, рисунок 4.1.

Из таблицы 4.1 видно, что высокая концентрация цинка в сильно легированных кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (4.54 и 5.19 мол. %  $\text{ZnO}$ ) приводит к увеличению  $R$ , величина которого на  $0.015 \div 0.007$  выше значения  $R$  для кристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ . Такое поведение величины  $R$  можно объяснить особенностями вхождения ионов  $\text{Zn}^{2+}$  в решетку кристалла, зависящими от концентрации  $\text{Zn}$ , что описано в разделе 1.3. Вероятно, в нашей концентрационной области  $\text{ZnO}=4.54\text{-}5.19$  мол. % рост стехиометрии кристалла связан с внедрением  $\text{Zn}$  в литиевые октаэдры, но при этом отсутствуют дефекты  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ . Также остаётся часть компенсационных дефектов в виде вакансий по литию или ниобию, которые не дают приблизить величину  $R$  в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (4.54 и 5.19 мол. %  $\text{ZnO}$ ) к идеальному стехиометрическому соотношению ( $R=1$ ). При этом, увеличение концентрации цинка в кристалле с 4.54 до 5.19 мол. %  $\text{ZnO}$  ведёт к уменьшению величины  $R$  и, как следствие, концентрация  $V_{\text{Li}}$  или  $V_{\text{Nb}}$  растёт, таблица 4.1. Согласно рассчитанным значениям энергии Урбаха ( $38.3 \div 64.2$  мэВ) сильно легированные кристаллы  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (4.50  $\div$  5.19 мол. %  $\text{ZnO}$ ), полученные по технологии прямого легирования расплава, показывают хорошее оптическое качество за счёт меньшего числа структурных дефектов, ухудшающих порядок чередования катионов металлов (основных и примесных) вдоль оптической оси, а также за счет центров рассеяния, малоугловых границ зёрен и т.д. относительно кристаллов  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$  и  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ , таблица 4.1.

На процесс межзонного перехода электрона из валентной зоны в зону проводимости способны оказывать влияние колебания кристаллической решетки (фононы) ниобата лития, что явно указывает на непрямозонный характер спектра поглощения, рисунок 4.1. Для оценки электрон-фононного взаимодействия в процессах поглощения нами были найдены и рассчитаны ширины запрещенной зоны прямых и непрямых переходов ( $E_{g1}$  и  $E_{g2}$ ) и энергия фононов ( $E_{\text{ф}}$ ) кристаллической решетки. В таблице 4.1 приведены рассчитанные значения этих величин для

исследуемых кристаллов. Многофононные процессы не рассматриваются из-за их весьма малой вероятности. Необходимо отметить, что значения ширины запрещенной зоны кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ , полученные в данной работе, хорошо согласуются с результатами работы [227] (на основании данных ФИРС).

Величина прямого перехода  $E_{g1}$  кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(1.42 \text{ мол. \% ZnO})$  имеет наименьшее значение из всей серии легированных кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(1.42 \div 5.19 \text{ мол. \% ZnO})$ . Кроме того, она меньше на 0.06 эВ относительно таковой для кристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ . Этот факт также указывает на его сильную оптическую и композиционную неоднородность. Для сильно легированных кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  ширина запрещенной зоны прямого перехода смещена в сторону высоких значений энергии относительно кристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$  за счёт уменьшения количества структурных дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ . При этом, как и в кристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$  [230], в кристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  должно происходить увеличение стехиометрии. Стоит отметить, что кристалл  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(4.74 \text{ мол. \% ZnO})$  выращенный по технологии гомогенного легирования, показывает значение  $E_{g1}$  прямого перехода сопоставимой с таковой для кристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$  (таблица 4.1), что говорит о схожей структуре запрещенной зоны.

Ширина запрещенной зоны непрямого перехода  $E_{g2}$  в кристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(1.42 \text{ мол. \% ZnO})$  имеет наибольшее значение относительно ширины для номинально чистых и сильно легированных кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ . Это может быть обусловлено высокой степенью искажения кислородных октаэдров  $\text{O}_6$  в структуре данного кристалла. С другой стороны, величина  $E_{g2}$  достаточно высока и в сильно легированных кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(4.50 \div 5.19 \text{ мол. \% ZnO})$ , за исключением кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(4.74 \text{ мол. \% ZnO})$ , полученного по технологии гомогенного легирования, приближается к значению прямого перехода  $E_{g1}$ . Этот факт указывает на более совершенную структуру анионного каркаса (октаэдров  $\text{O}_6$ ) сильно легированных кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ , полученных по технологии прямого легирования расплава.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что метод прямого легирования конгруэнтного расплава ниобата лития оксидом цинка при малых концентрациях цинка позволяет получить кристалл ниобата лития более совершенный по оптическому качеству, форме кислородных октаэдров  $\text{O}_6$  и состоянию подрешетки точечных дефектов, чем метод гомогенного легирования с использованием прекурсора  $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Zn}$  полученного на стадии его выделения из высокочистых ниобийсодержащих растворов. Кристалл  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(4.74 \text{ мол. \% ZnO})$ , полученный методом гомогенного легирования по своим оптическим характеристикам (таблица 4.1) и особенностям зонной структуры, схож с номинально чистым кристаллом  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ , характеризующимся высокой неоднородностью показателя преломления вдоль оси роста.

## 4.2. Влияние катионов Zn на фотолюминесценцию в оптической области кристаллов ниобата лития

Легирование металлическими элементами позволяет регулировать соотношение собственных и примесных точечных дефектов в кристаллах ниобата лития, величину  $R$ , порядок расположения катионов вдоль полярной оси и геометрию кислородно-октаэдрических кластеров  $MeO_6$  в зависимости от концентрации легирующей примеси, и тем самым позволяет изменять композиционную однородность и оптические свойства материалов. В частности, при легировании цинком и магнием кристалла  $LiNbO_3$  уменьшается фоторефрактивный эффект и величина коэрцитивного поля ( $c \sim 21$  кВ/мм для  $LiNbO_{3\text{конг}}$  до  $\sim 4.6$  и  $\sim 1.4$  кВ/мм для  $LiNbO_3:Mg$  и  $LiNbO_3:Zn$ , соответственно) [231, 232]. Можно предположить, что изоморфные катионы Zn и Mg должны схожим образом менять зонную энергетическую структуру кристалла ниобата лития и должны практически одинаково приводить к изменению каналов излучательной рекомбинации. Однако данные исследований кристаллов  $LiNbO_3$ , легированных цинком и магнием в широком диапазоне концентраций, свидетельствуют о том, что характер вхождения этих катионов в структуру кристалла, а также физические свойства кристаллов  $LiNbO_3:Zn$  и  $LiNbO_3:Mg$  заметно различаются [24]. Эти отличия должны проявляться в спектрах фотолюминесценции кристаллов  $LiNbO_3:Mg$  и  $LiNbO_3:Zn$ . В этой связи актуальны исследования концентрационного влияния элементов цинка и магния и метода легирования на фотолюминесценцию легированных кристаллов ниобата лития, как в приповерхностном слое, так и с «объема» кристалла.

На рисунке 4.3 представлены нормированные спектры фотолюминесценции, полученные от приповерхностного слоя кристаллов  $LiNbO_3:Zn(0.07, 1.19, 2.01, 4.50, 4.54, 4.59, 4.74$  мол. % ZnO) относительно кристалла  $LiNbO_{3\text{конг}}$ . Из рисунка 4.3 видно, что форма спектра фотолюминесценции от приповерхностного слоя исследуемых кристаллов наблюдается в виде гало с главным максимумом при  $E_{\text{макс}}=2.75$  эВ. Причем форма гало остаётся постоянной от образца к образцу в высокоэнергетической области, что говорит о схожей природе центров свечения в кристаллах  $LiNbO_{3\text{конг}}$  и  $LiNbO_3:Zn(0.07, 1.19, 2.01, 4.50, 4.54, 4.59, 4.74$  мол. % ZnO). Интегральная относительная интенсивность спектров асимптотически приближается к нулю по мере уменьшения энергии. Из рисунка 4.4а видно, что наблюдается смещение в низкоэнергетическую область спектра главного максимума по мере увеличения концентрации цинка в кристалле вплоть до 4.59 мол. % (максимальное смещение присутствует при  $\Delta E=0.022$  эВ). При дальнейшем повышении концентрации происходит резкий скачок интенсивности главного максимума и величина его интенсивности при концентрации цинка в кристалле 4.74 мол. % ZnO, полученном по технологии гомогенного легирования, практически совпадает со значением главного максимума в спектре кристалла  $LiNbO_{3\text{конг}}$ , рисунок 4.4а. Такая особенность

поведения интенсивности главного максимума с изменением концентрации цинка может быть обусловлена отличиями в распределении точечных дефектов (центров свечения) и излучательных уровней энергии в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(0.07\div 4.59 \text{ мол. \% ZnO})$  и  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(4.74 \text{ мол. \% ZnO})$ , полученного по технологии гомогенного легирования с использованием прекурсора  $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Zn}$ .

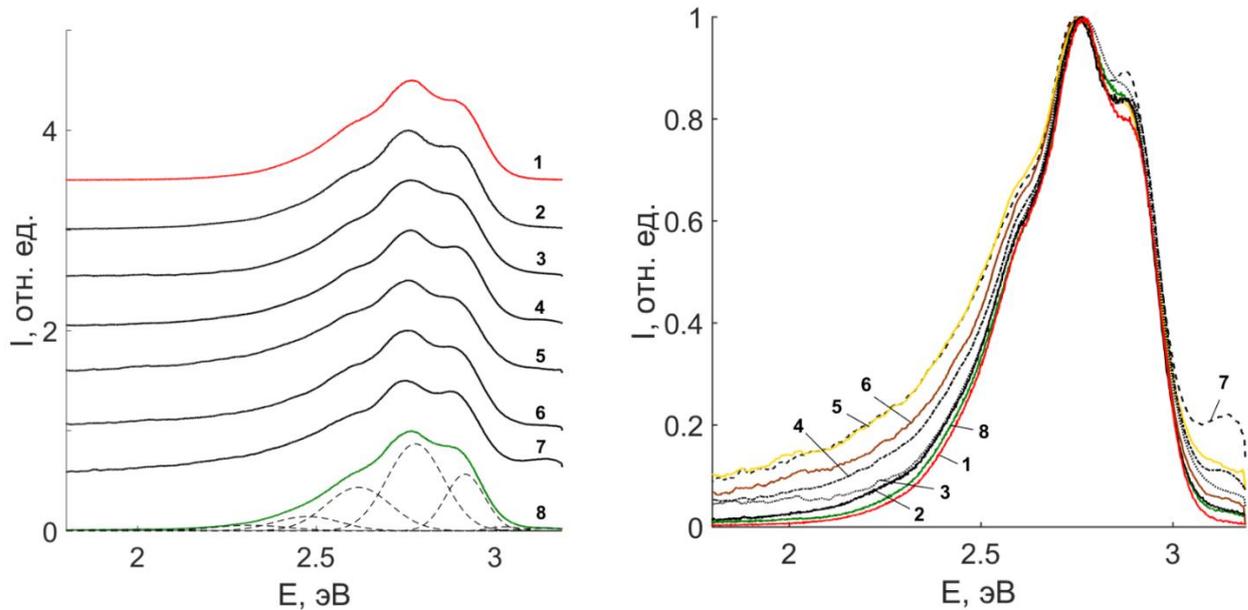


Рисунок 4.3 – Нормированные спектры фотолюминесценции кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(0.07$  (2), 1.19 (3), 2.01 (4), 4.50 (5), 4.54 (6) и 4.59 (7) мол. % ZnO), относительно спектра  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(0.07$  (1).

Спектр (8) соответствует кристаллу  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  (4.74 мол. %), полученного методом гомогенного легирования. Остальные кристаллы получены методом прямого легирования расплава

Характер изменения интегральной интенсивности всего спектра фотолюминесценции в зависимости от концентрации цинка в кристалле ниобата лития (рисунок 4.4б, кривая 1) позволяет уверенно выделить в спектре две области: монотонное возрастание интенсивности в диапазоне концентраций  $\text{ZnO}=0\div 4.50 \text{ мол. \%}$  и скачкообразное поведение интенсивности с последующим её уменьшением в диапазоне концентраций  $\text{ZnO}=4.50\div 4.74 \text{ мол. \%}$ . Первая особенность говорит о монотонном увеличении вклада излучательной рекомбинации при увеличении концентрации ZnO вплоть до 4.50 мол. %. При высоких концентрациях легирующей примеси, начиная с 4.50 мол. %, этот вклад носит скачкообразный характер, что может свидетельствовать о наличии концентрационного порога в кристалле.

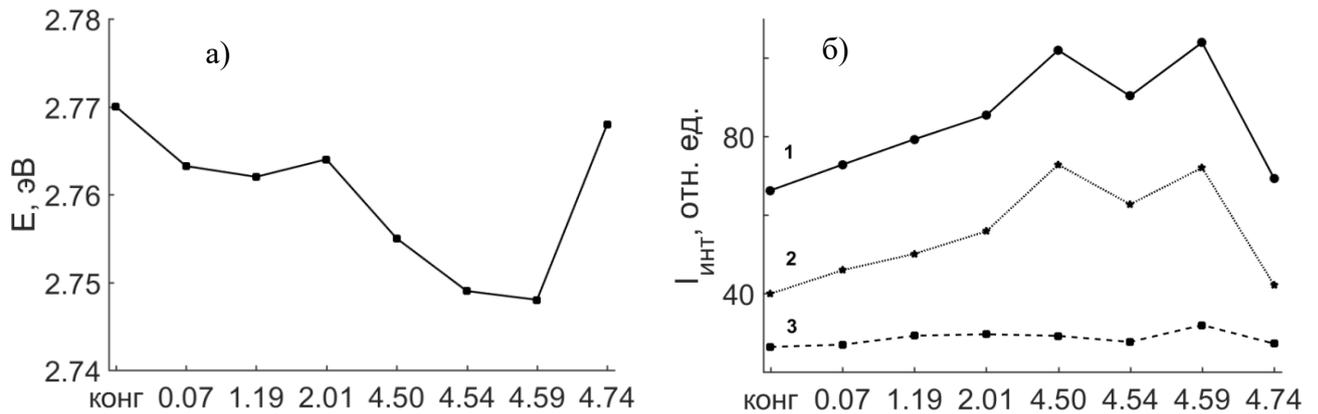


Рисунок 4.4 – Изменение положения главного максимума (а) и интегральной интенсивности (б, кривая 1) в спектре фотолюминесценции кристаллов LiNbO<sub>3</sub>:Zn в зависимости от концентрации цинка. Кривая 2 характеризует изменение  $I_{\text{инт}}$  слева, а кривая 3 – справа от главного максимума.

Кристаллы LiNbO<sub>3</sub>:Zn(0.07÷4.59 мол. % ZnO) получены методом прямого легирования расплава, LiNbO<sub>3</sub>:Zn(4.74 мол. %) – методом гомогенного легирования с использованием прекурсора Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:Zn

На рисунке 4.4б представлено изменение интегральной интенсивности по обеим сторонам от главного максимума, т.е. в низко- и в высокоэнергетической области спектра (кривые 2 и 3). Видно, что наибольший вклад в фотолюминесценцию вносит низкоэнергетическая область (кривая 2), и поведение изменения интегральной интенсивности с изменением концентрации цинка происходит подобно тому, как оно описано выше. То есть кривые 1 и 2 на рисунке 4.4б практически совпадают. В тоже время, в высокоэнергетической области интегральная интенсивность практически не зависит от концентрации цинка в кристалле и метода легирования расплава, рисунок 4.4б, кривая 3. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в низкоэнергетической области спектра ( $E < 2.77$  эВ) наблюдается стимулирование рекомбинационной люминесценции за счёт увеличения дефектов (центров свечения) при внедрении цинка в кристаллическую матрицу кристалла ниобата лития.

Для оценки концентрационного влияния катионов Zn<sup>2+</sup> на эмиссию центров свечения в видимой области было проведено разложение экспериментальных спектров фотолюминесценции исследуемых кристаллов на ряд индивидуальных полос излучения гауссовой формы. Пример разложения спектра представлен на рисунке 4.3 в виде пунктирной линии. В таблице 4.2 приведены значения положения, ширины и относительных интенсивностей отдельных полос люминесценции после разложения экспериментальных спектров фотолюминесценции исследуемых кристаллов на составляющие.

Таблица 4.2 – Спектральные характеристики полос люминесценции исследуемых кристаллов

№	Концентрация цинка в кристалле, мол. % ZnO											
	0 (LiNbO <sub>3</sub> конг)			0.07			1.19			2.01		
	I*	E	ΔE	I*	E	ΔE	I*	E	ΔE	I*	E	ΔE
	–	эВ	эВ	–	эВ	эВ	–	эВ	эВ	–	эВ	эВ
1	0.008	2.144	0.296	0.006	1.938	0.381	0.007	2.030	0.159	0.007	2.011	0.164
2	0.005	2.268	0.141	0.022	2.286	0.323	0.020	2.241	0.237	0.031	2.223	0.283
3	0.064	2.491	0.255	0.039	2.484	0.240	0.043	2.457	0.217	0.077	2.481	0.274
4	0.086	2.636	0.174	0.098	2.617	0.211	0.099	2.615	0.201	0.080	2.619	0.184
5	0.142	2.776	0.153	0.169	2.775	0.182	0.165	2.771	0.178	0.158	2.770	0.167
6	0.099	2.914	0.132	0.072	2.912	0.119	0.094	2.911	0.142	0.088	2.913	0.131
7	0.004	3.046	0.111	0.013	3.007	0.144	0.012	3.042	0.143	0.029	3.038	0.245
8	–	–	–	0.003	3.161	0.136	0.005	3.166	0.136	0.003	3.162	0.085
№	Концентрация цинка в кристалле, мол. % ZnO											
	4.50			4.54			4.59			4.74		
	I*	E	ΔE	I*	E	ΔE	I*	E	ΔE	I*	E	ΔE
	–	эВ	эВ	–	эВ	эВ	–	эВ	эВ	–	эВ	эВ
1	0.030	1.990	0.528	0.015	2.022	0.182	0.018	2.015	0.204	0.005	1.985	0.322
2	0.050	2.243	0.460	0.031	2.216	0.244	0.042	2.208	0.283	0.015	2.314	0.255
3	0.085	2.461	0.325	0.072	2.449	0.263	0.098	2.456	0.322	0.033	2.476	0.216
4	0.101	2.612	0.214	0.104	2.616	0.206	0.109	2.619	0.229	0.098	2.618	0.211
5	0.154	2.768	0.174	0.161	2.769	0.176	0.128	2.759	0.158	0.172	2.777	0.186
6	0.085	2.908	0.135	0.087	2.911	0.131	0.109	2.898	0.141	0.077	2.917	0.128
7	0.020	3.023	0.181	0.009	3.023	0.123	0.035	3.040	0.196	0.004	3.029	0.100
8	0.013	3.183	0.278	0.006	3.148	0.155	0.013	3.164	0.120	0.009	3.140	0.183

\* Интенсивность дана в отн. ед.

Из рисунка 4.5 и таблицы 4.2 видно, что по мере увеличения содержания цинка в кристалле от 0.07 до 2.01 мол. % ZnO (то есть в области до первого концентрационного порога ZnO < 4,00 мол. % [24]) в низкоэнергетической области спектра в среднем происходит увеличение интенсивности полос с максимумами при 2.02, 2.27 и 2.49 эВ. При этом интенсивность полосы с максимумом при 2.64 эВ растёт в области концентраций  $0 \leq \text{ZnO} \leq 1.19$  мол. %, а затем при

концентрации  $ZnO=2.01$  мол. % уменьшается на 19 %. В тоже время интенсивность незначительно уменьшается для центрального максимума при 2.78 эВ в спектре фотолюминесценции кристаллов  $LiNbO_3:Zn(0.07\div 2.01$  мол. %  $ZnO)$ . В высокоэнергетической области спектра наблюдается рост интенсивности пиков при 2.92, 3.04 и 3.16 эВ. В области  $4.50 < ZnO < 4.74$  мол. % интенсивности всех индивидуальных полос претерпевают скачкообразное поведение, рисунок 4.5. Необходимо отметить, что интенсивность полос люминесценции в спектре кристалла  $LiNbO_3:Zn(4.74$  мол. %  $ZnO)$  гомогенного легирования резко отличается от интенсивности полос в спектре наиболее близкого по составу кристалла  $LiNbO_3:Zn(4.59$  мол. %  $ZnO)$  прямого легирования. Интенсивность всех полос люминесценции в спектре кристалла  $LiNbO_3:Zn(4.74$  мол. %  $ZnO)$  заметно меньше, чем в спектре кристалла  $LiNbO_3:Zn(4.59$  мол. %  $ZnO)$ , за исключением полосы при 2.78 эВ (рисунок 4.5). Учитывая, что каждый максимум люминесценции соответствует определенному центру свечения в кристалле, этот факт может свидетельствовать о меньшем количестве центров люминесценции в кристалле  $LiNbO_3:Zn(4.74$  мол. %  $ZnO)$ , полученном по технологии гомогенного легирования, по сравнению с близким к нему по составу кристаллом  $LiNbO_3:Zn(4.59$  мол. %  $ZnO)$ , полученном по технологии прямого легирования расплава.

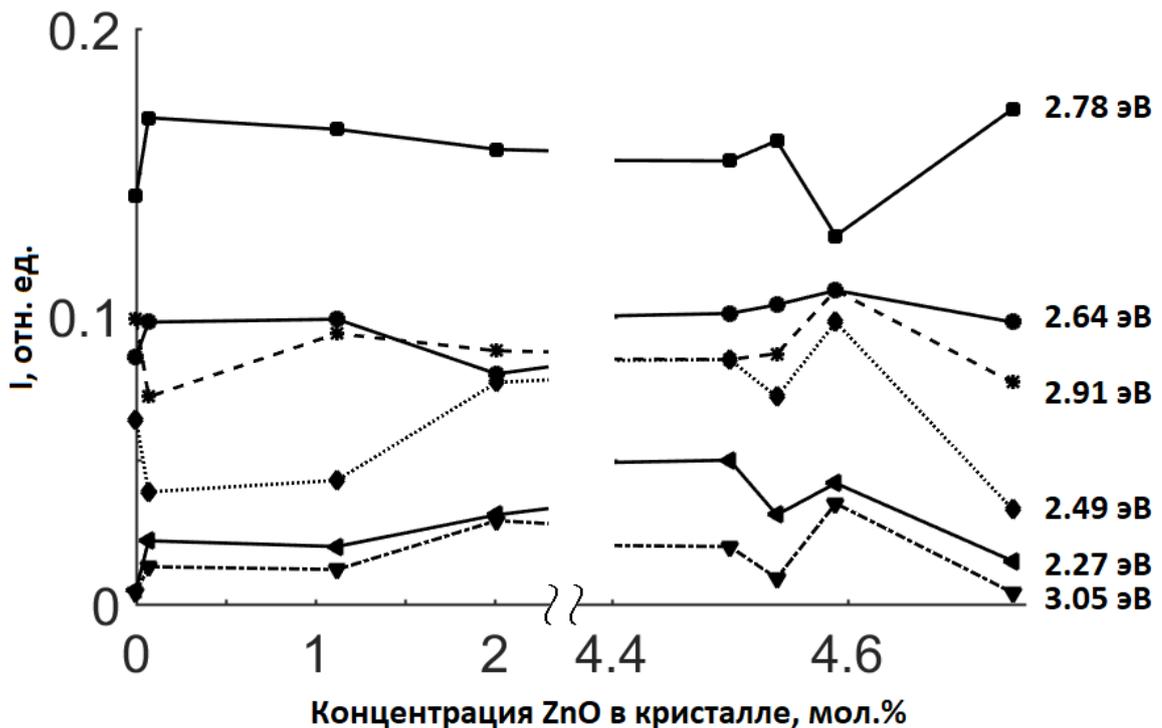


Рисунок 4.5 – Распределение интенсивности индивидуальных полос фотолюминесценции в зависимости от концентрации цинка в кристалле ниобата лития

Структура кристалла в приповерхностном слое представляет собой искажённую кислородно-октаэдрическую анионную подрешетку с наведёнными статистически распределёнными дипольными моментами в области максимальной плотности дефектов и нарушенным чередованием катионов металлов  $Nb^{5+}$ ,  $Li^+$ ,  $Zn^{2+}$ , а также точечных дефектов  $Nb_{Li}$ ,  $V_{Li}$  и др. вдоль полярной кристаллографической оси Z. При этом точечные дефекты  $Nb_{Li}$  (в кристалле  $LiNbO_3$ конг их концентрация составляет  $\approx 1$  мол. % [135]) являются наиболее глубокими электронными ловушками. По мере увеличения концентрации цинка в кристалле должна уменьшаться полоса излучения, связанная с дефектом  $Nb_{Li}$ . При высоких концентрациях цинка дефекты  $Nb_{Li}$  должны отсутствовать из-за их полного замещения цинком. Как следствие, должна тушиться излучательная рекомбинация данных центров свечения. Как ранее установлено (см. главу 3), в кристалле ниобата лития основной вклад в фотолюминесценцию в синей области спектра при 2.78, 2.64 и 2.91 эВ вносит электронно-дырочная рекомбинация в кислородно-октаэдрическом кластере  $Nb_{Nb}O_6$  [81], которая является доминирующей и в кристаллах  $LiNbO_3:Zn$ . При этом ширина данных максимумов ( $\Delta E$ ) в общем увеличивается (таблица 4.2) в кристаллах  $LiNbO_3:Zn(0.07\div 4.74$  мол. %  $ZnO$ ), что говорит о разупорядочении структурных единиц катионной подрешетки относительно кристалла  $LiNbO_3$ конг.

В рекомбинационных процессах при 2.27 эВ участвуют дефекты  $Nb_{Li}$ . Зависимость данной полосы в диапазоне концентрации цинка ( $0.04\leq ZnO\leq 4.50$ ) в кристалле, рисунок 4.6, говорит о том, что присутствие цинка в приповерхностной области или уменьшает долю безызлучательных процессов центров свечения с участием  $Nb_{Li}$ , или приводит к трансферу энергии на них с последующим их высвечиванием. В концентрационной области ( $4.54\leq ZnO\leq 4.74$ ) происходит уменьшение интенсивности свечения центров свечения с участием  $Nb_{Li}$ , которая, однако, всё ещё больше соответствующего значения в кристалле  $LiNbO_3$ конг. Следовательно, происходит обратный эффект: при высокой концентрации легирующей примеси происходит тушение люминесценции в полосе 2.27 эВ.

При увеличении концентрации цинка до  $ZnO\leq 4.59$  интенсивность люминесценции при 2.49 эВ также увеличивается, рисунок 4.5. Данный центр свечения, по-видимому, зависит от дефектного состояния кристалла. В работе [202] наблюдали многополосную безынерционную ( $\tau < 4$  нс) катодолюминесценцию, наведённую с помощью импульса ускоренных электронов (0.25 МэВ, 20 нс, 12-150 мА/см<sup>2</sup>). Причем одна (при 2.5 эВ) из полос люминесценции обусловлена дефектами в виде вакансий по литию ( $V_{Li}$ ). Вероятно, в нашем случае увеличение интенсивности свечения полосы 2.49 эВ в кристаллах  $LiNbO_3:Zn(0.04\div 4.59$  мол. %  $ZnO$ ) связано с увеличением количества дефектов  $V_{Li}$  в приповерхностном слое за счёт компенсации избыточного заряда  $Zn_{Li}$ . Однако, в области до первого концентрационного порога  $ZnO < 4.00$  мол. %, согласно данным работы [24], должна уменьшаться концентрация дефектов  $Nb_{Li}$  в объеме кристалла и, как

следствие, концентрация дефектов  $V_{Li}$ , что не согласуется с данными для поверхности кристалла, где под действием механических воздействий, возможно, образуются избыточные дефекты  $V_{Li}$  за счёт смещения атомов в междоузлие.

Рассмотрим зависимость «объёмной» фотолюминесценции от концентрации цинка в кристалле  $LiNbO_3$ . На рисунках 4.6а и 4.6б представлены концентрационные изменения в спектрах фотолюминесценции двух серий кристаллов  $LiNbO_3:Zn(0.04\div 2.01$  мол. %  $ZnO)$  и  $LiNbO_3:Zn(4.46\div 5.19$  мол. %  $ZnO)$ , происходящие при приближении состава кристалла, соответственно, к первому ( $\approx 4.0$  мол. %  $ZnO$ ) и к предпороговой области второго ( $\approx 7.0$  мол. %  $ZnO$ ) концентрационных порогов. В качестве сравнения приведен спектр номинально чистого кристалла  $LiNbO_{3\text{конг}}$ . Все спектры получены с «объёма» кристалла в видимой области. В предпороговых концентрационных областях фотолюминесценция исследуемых кристаллов значительно отличается друг от друга. Так в области до первого концентрационного порога  $[ZnO]<4.00$  мол. % происходит монотонное уменьшение интегральной интенсивности всего спектра по мере увеличения концентрации цинка в кристалле  $LiNbO_3$  вплоть до 2.01 мол. %  $ZnO$ , а положение люминесцентного гало практически не изменяется, за исключением кристалла  $LiNbO_3:Zn(1.42$  мол. %  $ZnO)$ , рисунок 4.7а. Данная особенность может говорить об уменьшении числа собственных точечных дефектов решетки кристалла ниобата лития, в частности, об уменьшении концентрации избыточных атомов ниобия (дефектов  $Nb_{Li}$ ). Во второй концентрационной области  $4.46<ZnO<5.19$  мол. %  $ZnO$  происходит anomальное поведение фотолюминесценции в видимой области спектра: интегральная интенсивность растёт, а положение гало смещается в высокоэнергетическую область спектра, рисунок 4.7б. Максимальное смещение ( $\Delta E=0.44$  эВ) относительно кристалла  $LiNbO_{3\text{конг}}$  наблюдается в кристалле  $LiNbO_3:Zn(5.19$  мол. %  $ZnO)$ , то есть при концентрации  $Zn$  вблизи второго концентрационного порога ( $ZnO=7.0$  мол. %). Следовательно, в данной концентрационной области, по-видимому, происходит изменение энергетической структуры кристалла, и, как следствие, образование новых каналов рекомбинации.

Для распределения доли центров свечения в спектрах фотолюминесценции исследуемых кристаллов было проведено разложение спектра на составляющие. Основные параметры полос люминесценции представлены в таблице 4.3. Разложение проводилось на основании полос люминесценции в кристалле  $LiNbO_{3\text{конг}}$  в видимой области (см. главу 3). При этом для лучшей аппроксимации экспериментального профиля кривой вводились дополнительные элементарные полосы при 1.91 эВ и максимум в ближней ИК области спектра. Коэффициент детерминации ( $R^2$ ) использовался в качестве критерия соответствия экспериментального и теоретического спектров. Для всех исследуемых спектров его значение в среднем составляло 0.9992. Примеры разложения спектров представлены пунктирными линиями на рисунке 4.6а и 4.6б.

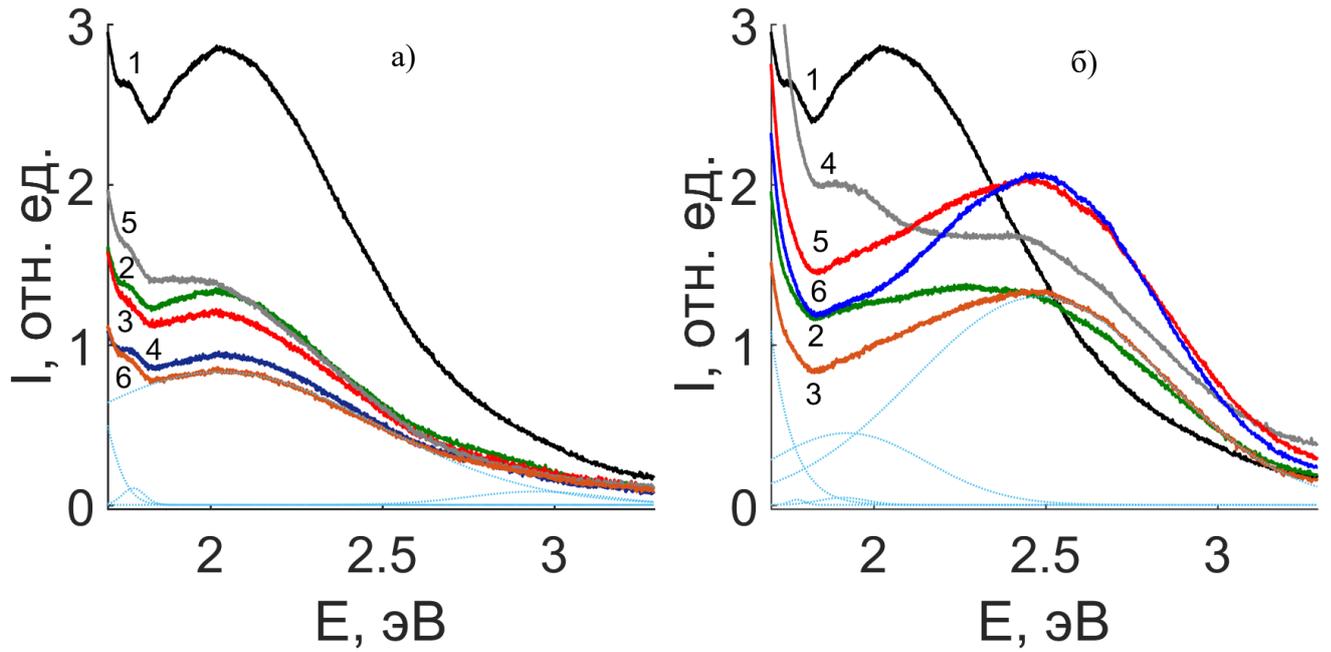


Рисунок 4.6 – Спектры фотолюминесценции кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ :

(а) 1 – 0 ( $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ ); 2 – 0.04; 3 – 0.07; 4 – 1.19; 5 – 1.42; 6 – 2.01 мол. %  $\text{ZnO}$ ;

(б) 1 – 0 ( $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ ); 2 – 4.46; 3 – 4.50; 4 – 4.54; 5 – 4.74; 6 – 5.19 мол. %  $\text{ZnO}$

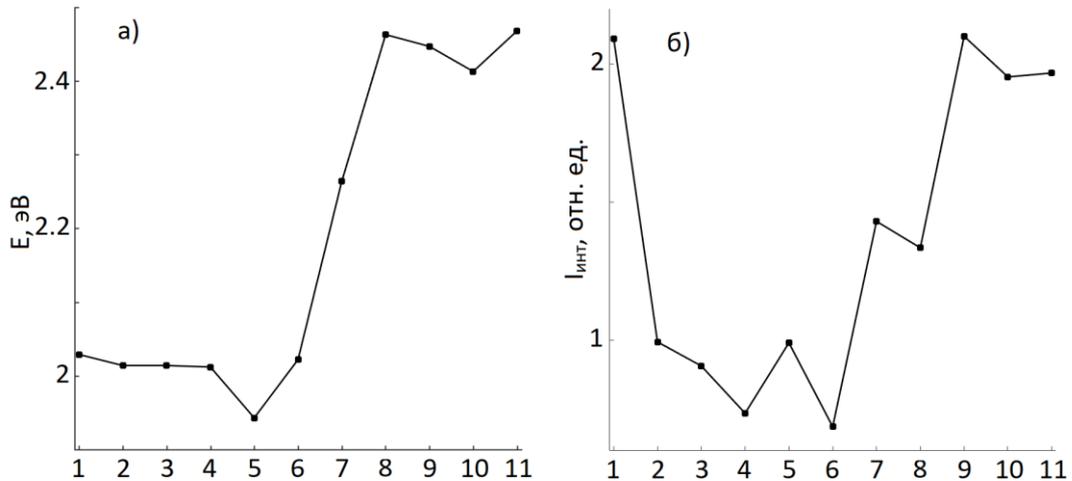


Рисунок 4.7 – Зависимости положения максимума люминесцентного гало (а) и интегральной интенсивности спектра (б) от концентрации цинка в кристалле  $\text{LiNbO}_3$ :

1 – 0 ( $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ ); 2 – 0.04; 3 – 0.07; 4 – 1.19; 5 – 1.42; 6 – 2.01; 7 – 4.46; 8 – 4.50; 9 – 4.54;

10 – 4.74; 11 – 5.19 мол. %  $\text{ZnO}$

Из рисунка 4.6а видно, что экспериментально наблюдаемые спектры фотолюминесценции кристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$  и серии кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  (0.04÷2.01 мол. %  $\text{ZnO}$ ) состоят из широкой сложной полосы с главными максимумами при  $\approx 2$  эВ. Анализ данной полосы по программе разделения контуров показывает, что она состоит, по крайней мере, из 3-х элементарных полос

излучения гауссовой формы, таблица 4.3. Интегральная интенсивность всех элементарных полос люминесценции с максимумами при 1.77, 2.04 и 2.85 эВ в спектре кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(0.04\div 2.01 \text{ мол. \% ZnO})$  существенно меньше, чем в спектре кристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ . Увеличение концентрации  $\text{ZnO}$  до 1.12 мол. % (т.е. в пределах области максимального упорядочения кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  [146]) приводит к уменьшению относительной интенсивности люминесцентного гало и элементарных полос с максимумами при 2.04 и 2.85 эВ (таблица 4.3, рисунок 4.8), что свидетельствует об уменьшении концентрации дефектов, ответственных за соответствующие процессы излучательной рекомбинации. При концентрации 1.42 мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле происходит увеличение интегральной интенсивности всех полос люминесценции вследствие высокой оптической и композиционной неоднородности (см. раздел 4.1). Однако при концентрации  $\text{ZnO}=2.01$  мол. % вновь наблюдается минимальная интенсивность свечения, таблица 4.3, рисунок 4.8.

Каждый отдельный спектр фотолюминесценции (таблица 4.3, рисунок 4.6а), выделенный путем разложения сложной полосы на составляющие с максимумом при  $\approx 2.05$  эВ, соответствует определенным центрам свечения, природа которых обусловлена излучательной рекомбинацией в кристалле дефектов определенного типа. При этом в связи с малым содержанием ( $<10^{-3}$  мас. %) в кристалле  $\text{LiNbO}_3$  точечных дефектов в виде следовых количеств многочисленных примесных катионов металлов и их статистическим распределением в кристалле по кислородным октаэдрам, проявление таких дефектов в общем спектре люминесценции происходит в виде «шума», распределённого по всему спектральному диапазону. Этим «шумом» можно пренебречь при интерпретации спектров. Так полоса излучения при 1.77 эВ может быть обусловлена люминесцентно активной примесью типа  $\text{Cr}^{3+}$ , концентрация которого находится в следовых количествах в кристалле  $\text{LiNbO}_3$  ( $<1\cdot 10^{-2}$  мас. %). Все остальные полосы в спектре люминесценции исследованных кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  можно интерпретировать следующим образом.

Таблица 4.3 – Спектральные характеристики полос люминесценции исследуемых кристаллов

№	Концентрация цинка в кристалле, мол. % ZnO											
	0 ( $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ )			0.04			0.07			1.19		
	$\Gamma^*$	E	$\Delta E$	$\Gamma^*$	E	$\Delta E$	$\Gamma^*$	E	$\Delta E$	$\Gamma^*$	E	$\Delta E$
	–	эВ	эВ	–	эВ	эВ	–	эВ	эВ	–	эВ	эВ
1	2321	1.767	0.055	1166	1.766	0.070	1229	1.765	0.070	1386	1.772	0.071
2	28105	2.035	0.841	13191	1.999	0.895	11772	1.988	0.981	9259	2.027	0.946
3	3464	2.846	0.710	1913	2.841	0.618	1209	2.973	0.647	1222	2.855	0.544

Продолжение таблицы 4.3

№	Концентрация цинка в кристалле, мол. % ZnO											
	1.42			2.01			4.46			4.50		
	I*	E	ΔE	I*	E	ΔE	I*	E	ΔE	I*	E	ΔE
	–	эВ	эВ	–	эВ	эВ	–	эВ	эВ	–	эВ	эВ
1	1301	1.774	0.067	1038	1.775	0.076	–	–	–	323	1.776	0.052
2	14009	1.935	1.009	8296	2.028	1.066	2556	1.945	0.409	4478	1.922	0.539
3	1310	2.956	0.501	832	2.951	0.463	13413	2.360	1.047	12987	2.482	0.862
№	Концентрация цинка в кристалле, мол. % ZnO											
	4.54			4.74			5.19					
	I*	E	ΔE	I*	E	ΔE	I*	E	ΔE	I*	E	ΔE
	–	эВ	эВ	–	эВ	эВ	–	эВ	эВ	–	эВ	эВ
1	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
2	5433	1.950	0.468	5369	1.932	0.329	4685	1.961	0.452	4685	1.961	0.452
3	19892	2.460	0.923	16704	2.341	1.141	20329	2.484	0.823	20329	2.484	0.823

\* Интенсивность дана в отн. ед.

Как ранее было отмечено, основной вклад в люминесценцию в видимой области спектра вносят прорекомбинировавшие электроны зоны проводимости на связках  $Nb_{Li}^{4+}-Nb_{Nb}^{5+}$  с образованием стабильных биполяронных пар  $Nb_{Li}^{4+}-Nb_{Nb}^{4+}$ . Последнее сопровождается эмиссией в «оранжевой» области спектра (см. главу 3). Следовательно, в спектрах исследованных нами кристаллов  $LiNbO_3$  максимум при 2.04 эВ следует, соответственно, отнести к излучательной рекомбинации пар  $Nb_{Li}-Nb_{Nb}$ . Полоса люминесценции при 2.85 эВ соответствует паре  $Nb^{4+}-O^-$ , при этом ион  $Nb^{5+}$  находится в основной позиции [81]. Уместно отметить, что данный центр свечения доминирует в спектрах люминесценции от приповерхностного слоя кристалла  $LiNbO_3$  и в спектрах керамических твёрдых растворов на основе ниобатов щелочных и редкоземельных металлов (см. главу 3).

Интересно отметить и то, что в спектрах фотолюминесценции серии кристаллов  $LiNbO_3:Zn(0.04\div 2.01$  мол. % ZnO) не возникает дополнительных полос излучения, связанных с дефектами, обусловленными наличием примесных ионов Zn в структуре кристалла, таблица 4.3.

Этот факт можно объяснить особенностями механизма вхождения ионов Zn в структуру кристалла  $\text{LiNbO}_3$ . Как известно, с повышением концентрации до первого концентрационного порога ( $\text{ZnO}=4.00$  мол. %) ионы Zn преимущественно и плавно вытесняют точечные дефекты  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  [24]. При этом уменьшается количество акцепторных точечных дефектов, связанных с  $V_{\text{Li}}$ , и происходит разрушение биполярных пар  $\text{Nb}_{\text{Li}}-\text{Nb}_{\text{Nb}}$  вплоть до концентрации  $\text{ZnO}=2.01$  мол. %. Из рисунка 4.8 видно, что увеличение концентрации ионов Zn в кристалле приводит к уменьшению интенсивности полос люминесценции с максимумами при 2.04 и 2.85 эВ, соответствующих центрам свечения  $\text{Nb}_{\text{Nb}}-\text{O}$  и  $\text{Nb}_{\text{Li}}-\text{Nb}_{\text{Nb}}$ . Путём экстраполяции данных полос излучения получаем, что полное тушение центров свечения  $\text{Nb}_{\text{Nb}}-\text{O}$  и  $\text{Nb}_{\text{Li}}-\text{Nb}_{\text{Nb}}$  должно, соответственно, наблюдаться при концентрациях цинка 3.13 и 3.76 мол. % в кристалле. Последнее значение хорошо согласуется с концентрацией Zn, при которой наблюдается перераспределение точечных дефектов в структуре кристалла. Так полное вытеснение точечных дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  наблюдается в диапазоне концентраций от 2.87 до 5.20 мол. % ZnO [28].

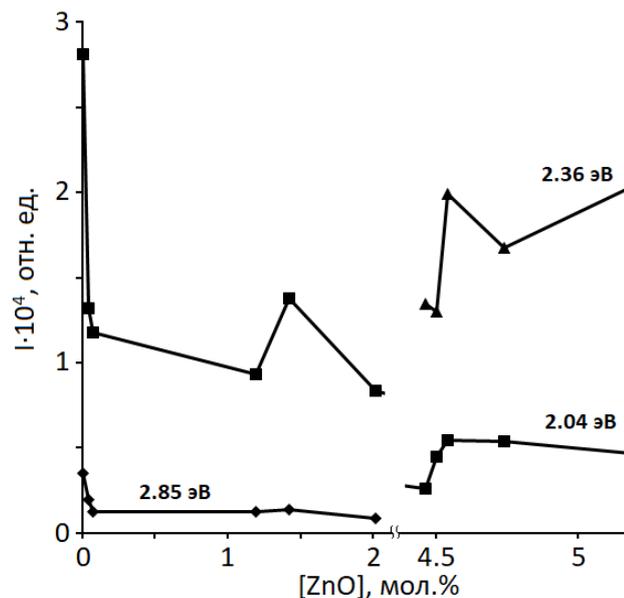


Рисунок 4.8 – Зависимость относительной интенсивности полос излучения при 2.04, 2.36 и 2.85 эВ от концентрации ZnO в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$

При малых концентрациях катионы Zn, Mg и др. способны в структуре кристалла  $\text{LiNbO}_3$ , образовывать мелкие электронные ловушки вблизи дна зоны проводимости, названные в работе [228] «уровнями прилипания». Следовательно, можно предположить, что малые количества ионов Zn локализуются в структуре кристалла  $\text{LiNbO}_3$  в позициях ионов  $\text{Li}^+$  идеальной стехиометрической структуры, образуя точечные дефекты  $\text{Zn}_{\text{Li}}$  [24]. Такие дефекты образуют

вблизи дна зоны проводимости мелкие донорные уровни энергии в запрещённой зоне кристалла, согласно исследованию в области собственного поглощения кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(1.42\div 5.19$  мол. %  $\text{ZnO}$ ). При этом происходит повышение упорядочения катионной подрешетки и поляризуемость кислородных кластеров  $\text{MeO}_6$  ( $\text{Me} - \text{Zn}, \text{Mg}$ ) изменяется так, что форма октаэдров  $\text{O}_6$  становится более правильной, более приближенной к форме октаэдров  $\text{O}_6$  стехиометрического кристалла [146]. Необходимо отметить, что в идеальном стехиометрическом кристалле (для которого  $R=1$  и в котором отсутствуют точечные дефекты в виде рядом стоящих одноименных катионов и вакансий) нет активных центров свечения (см. Главу 3). Стоит отметить также, что точечный дефект  $\text{Zn}_{\text{Li}}$  не может участвовать в образовании биполярных пар с  $\text{Nb}_{\text{Nb}}$ , так как у него полностью заполнена 3d-орбиталь, и поэтому он может вносить только электростатический вклад в распределение уровней энергии  $\text{Nb}_{\text{Nb}}\text{O}$  пар кристалла  $\text{LiNbO}_3$ .

На рисунке 4.6б представлены спектры фотolumинесценции кристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$  и серии сильно легированных кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(4.46\div 5.19$  мол. %  $\text{ZnO}$ ). В отличие от спектров фотolumинесценции слаболегированных кристаллов (рисунок 4.6а) в спектрах наблюдается смещение люминесцентного гало в высокоэнергетическую область спектра при концентрациях  $\text{ZnO} \geq 4.46$  мол. % примерно на  $\Delta E = 0,44$  эВ относительно главного максимума в спектре кристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ . На основании зонных представлений полупроводников [178] и анализа образования новых каналов рекомбинации с участием «новых/старых» центров свечения, смещение гало можно связать с несколькими факторами. Так, по мере увеличения концентрации  $\text{ZnO}$  увеличивается число дефектов  $\text{Zn}_{\text{Li}}$ , которые выступают в качестве мелких донорных уровней энергии. По аналогии с сильно легированными полупроводниками n-типа можно предположить, что при высоких концентрациях цинка в кристалле  $\text{LiNbO}_3$  должно происходить заполнение энергетических зон вблизи дна зоны проводимости (эффект Бурштейна-Мосса [178]), тем самым увеличивается ширина запрещённой зоны и спектры люминесценции должны претерпевать «синее» смещение. Данные хорошо коррелирует со смещением в коротковолновую область края фундаментального поглощения кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(4.46\div 5.19$  мол. %  $\text{ZnO}$ ) относительно кристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ . Однако, максимальное изменение ширины запрещённой зоны кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(1.42-5.19$  мол. %  $\text{ZnO}$ ) по нашим данным (таблица 4.1) составляет  $\Delta E_g = 0.19$  эВ, относительно кристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}} - \Delta E_g = 0.14$  эВ. При этом максимальное смещение люминесцентного гало составляет  $\Delta E = 0.44$  эВ. Следовательно, изменение ширины запрещённой зоны недостаточно, чтобы сместить пик при 2.04 эВ в сторону высоких энергий для сильно легированных кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(4.46-5.19$  мол. %  $\text{ZnO}$ ) и его природа связана с другими эффектами.

Из рисунка 4.7а видно, что от образца к образцу гало в спектрах исследованных кристаллов смещается незначительно и немонотонно в зелёной области спектра, кроме спектра

кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  (4.74 мол. %  $\text{ZnO}$ ), где максимальная интенсивность свечения распределена в области от 1.9 до 2.5 эВ. Следовательно, происходит изменение релаксации электронных возбуждений через другие каналы рекомбинации. Появление полос люминесценции может быть связано с концентрационными порогами, при которых происходит заметное изменение состояния дефектности кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  и его физических свойств вследствие изменения механизма вхождения цинка в структуру кристалла [55]. Слаболегированные кристаллы  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  (1.47 и 2.01 мол. %  $\text{ZnO}$ ) до первого порогового значения ( $\text{ZnO} < 4.00$  мол. %) показывают сильный фоторефрактивный отклик и сильное раскрытие спекл-структуры индикатрисы ФИРС, что говорит о наличии большого количества ловушек захвата [55]. Кристаллы  $\text{LiNbO}_3$ , легированные цинком в области 3.43÷5.19 мол. % ( $\text{ZnO} = 4.02 \div 6.76$  мол. % в расплаве) обладают высокими коэффициентами вхождения цинка в структуру кристалла ( $K_{\text{оэф}} = 0.87 \div 0.74$ ) и характеризуются постоянным значением концентрации цинка вдоль оси роста кристалла. Такие кристаллы являются оптически однородными и стойкими к оптическому повреждению [55]. Таким образом, появление пика люминесценции при 2.45 эВ связано с особенностями выращивания кристалла из двух различных концентрационных областей (до и после пороговой): данный пик отсутствует при концентрациях цинка до 4.00 мол. %  $\text{ZnO}$  и появляется при концентрациях выше него.

Изменения в спектрах люминесценции кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  в области высоких концентраций цинка могут быть обусловлены существенным изменением состояния подрешетки точечных дефектов кристаллов при вхождении катионов  $\text{Zn}$  в структуру кристалла  $\text{LiNbO}_3$ , в том числе появлением новых центров свечения. Разделение контуров спектральных линий показывает, что интенсивность полосы люминесценции с максимумом при 2.04 эВ незначительно растёт и затем постепенно падает (рисунок 4.8, таблица 4.3) в спектрах сильно легированных кристаллов, что свидетельствует о не полном замещении точечных дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  атомами цинка. Полученные данные хорошо согласуются с данными работы [34], где представлен рентгеноструктурный анализ кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ , легированных высокими концентрациями цинка (3.43÷5.84 мол. %  $\text{ZnO}$ ). В работе [34] было показано, что в образцах  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  в области высоких концентраций распределение основных, легирующих катионов и точечных дефектов в структуре кристалла описывается сплит-моделью. В данных образцах наблюдаются дефекты  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  и  $\text{Zn}_{\text{Li}}$ . Кроме того, происходит увеличение расстояния между  $\text{Nb}_{\text{Nb}}$  и  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  (4.54÷5.19 мол. %  $\text{ZnO}$ ) [34], то есть уменьшается степень перекрытия d-d-орбиталей, и, как следствие, происходит уменьшение вероятности излучательной рекомбинации биполярной пары, что ведёт к сильному тушению люминесценции относительно кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  (2.01 мол. %  $\text{ZnO}$ ). В тоже время происходит

образование дополнительного канала рекомбинации при 2.45 эВ, интенсивность которого увеличивается с ростом концентрации Zn в кристалле.

В работе [31] указано, что в сильно легированных кристаллах атомы Zn могут внедряться в позиции ниобия, образуя дефект  $Zn_{Nb}$ . Как следствие, при этом происходит уменьшение числа литиевых вакансий вследствие образования дефекта самокомпенсации  $Zn_{Li}-Zn_{Nb}$ . Однако, в нашем случае люминесценция дополнительного максимума проявляется уже при концентрации легирующей примеси 4.46 мол. %, а дефекты  $Zn_{Nb}$  могут образовываться в диапазоне  $5.2 < ZnO < 7.6$  мол. % [31]. В работе [34] показано, что дефектная структура кристаллов  $LiNbO_3:Zn$  изменяется по мере увеличения концентрации цинка от 4.46 до 5.19 мол. % в кристалле: заселённость литиевых позиций падает, заселённость цинка в литиевой позиции растёт. Это говорит о том, что в структуре наблюдается резкое увеличение вакансий по литию и концентрации дефектов  $Zn_{Li}$ . Таким образом, в концентрационной области  $ZnO \geq 4.46$  мол. % дефект  $Zn_{Li}$  приводит к активации люминесценции при 2.45 эВ. Природу данного максимума можно связать с излучательной рекомбинацией дефекта в виде электронно-дырочной  $Nb^{4+}-O$  пары, в координационном окружении которого присутствуют дефекты  $Zn_{Li}$ . При этом, по мере увеличения ZnO в кристалле уменьшается расстояние между точечными дефектами  $Nb_{Nb}$  и  $Zn_{Li}$  [34], что способно увеличить излучательную рекомбинацию полосы при 2.45 эВ. Как будет описано далее, аналогичная полоса люминесценции (при 2.45 эВ) наблюдается в сильно легированных кристаллах  $LiNbO_3:Mg$ . Интересно отметить, что наночастицы  $ZnO:Zn$  показывают люминесценцию при 2.5 эВ, природу которой связывают с точечными дефектами в виде вакансий по кислороду ( $V_O$ ) [233]. Однако, согласно рентгеноструктурным исследованиям и компьютерному моделированию образование дефектов  $V_O$  энергетически не выгодно в структуре кристалла  $LiNbO_3$  [38]. Кроме того, выращивание монокристаллов, исследованных в данной работе, а также процесс их монодоменизации проводили в воздушной атмосфере, что исключает появление дефектов  $V_O$  в их структуре.

На механизмы излучательной рекомбинации могут также влиять особенности технологий шихты и кристаллов  $LiNbO_3$ . Полученные нами данные подтверждают это. На рисунке 4.6б (кривая 5) в спектре кристалла  $LiNbO_3:Zn(4.74$  мол. %  $ZnO)$ , выращенного из шихты, синтезированной с использованием прекурсора  $Nb_2O_5:Zn$  (технология гомогенного легирования), наблюдается равномерное распределение интенсивности свечения от разных центров с преобладанием свечения в длинноволновой области спектра. В тоже время спектры остальных кристаллов  $LiNbO_3:Zn$ , полученных методом прямого легирования расплава, таких особенностей не имеют. Таким образом, кристалл  $LiNbO_3:Zn(4.74$  мол. %  $ZnO)$ , полученный по технологии гомогенного легирования, обладает большим количеством дефектных центров (центров

свечения), чем другие исследованные кристаллы  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ , выращенные путём непосредственного введения оксида цинка в шихту ниобата лития перед наплавлением тигля.

Рассмотрим концентрационную зависимость фотолюминесценции в ближней ИК области спектра. На рисунке 4.9 представлены спектры фотолюминесценции легированных цинком кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  относительно спектра  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ . Все спектры представляют собой сложную широкую полосу люминесценции с максимумом при 1.49 эВ, интенсивность которой зависит от концентрации легирующей примеси. В первой концентрационной области  $0.04 < \text{ZnO} < 2.01$  мол. % интегральная интенсивность полос ниже, чем в спектре кристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ . Во второй области  $4.46 < \text{ZnO} < 5.19$  мол. % наблюдается обратное, рисунок 4.10. Максимальная интенсивность фотолюминесценции наблюдается для кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(4.74$  мол. %  $\text{ZnO})$ , выращенного по технологии гомогенного легирования. При этом контур спектров в ближней ИК области сложнее, чем в видимой области, за счёт нескольких перекрывающихся пиков люминесценции, рисунок 4.9. В связи с этим разложение на ряд индивидуальных максимумов проводился на основе ряда работ [78, 101] и по данным для номинально чистых кристаллов (см. главу 3). Кроме того, на всех спектрах присутствует «провал» при 1.50 эВ, который говорит о дополнительном поглощении примесным центром с концентрацией на уровне следовых количеств. Пример разложения спектра кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(2.01$  мол. %) показан пунктиром на рисунке 4.9а. Спектральные характеристики отдельных полос люминесценции представлены в таблице 4.4.

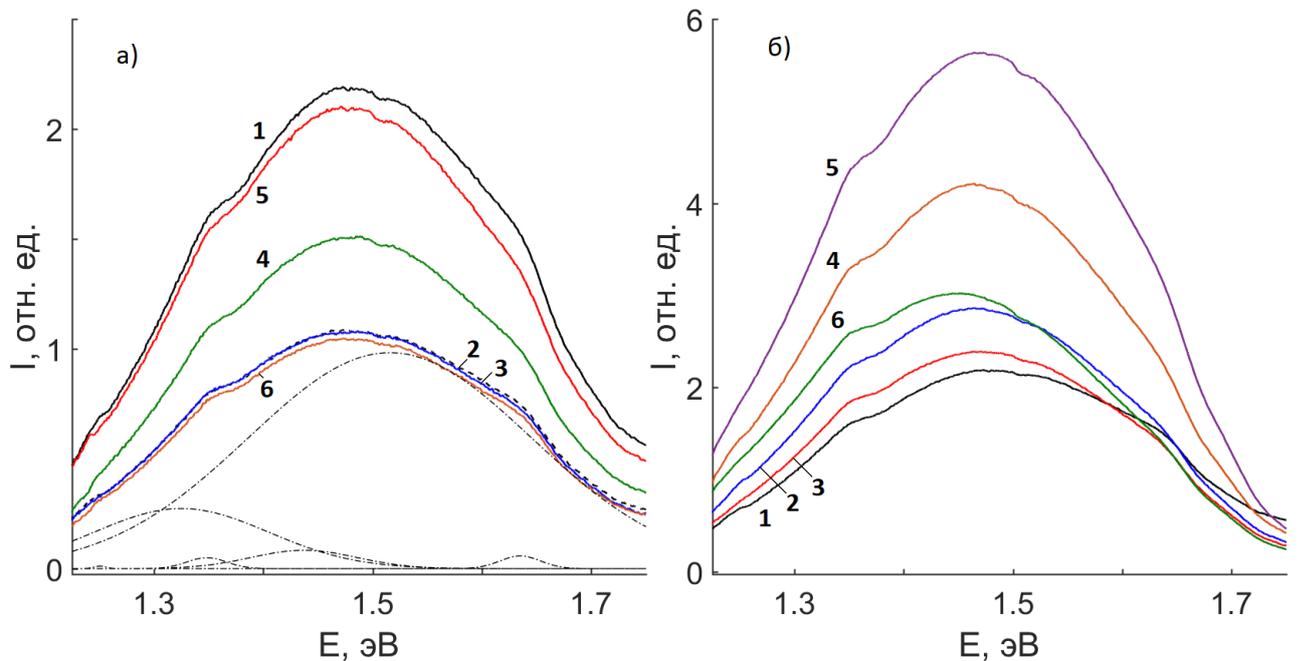


Рисунок 4.9 – Спектры фотолюминесценции кристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$  (—, 1) и легированных цинком кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ : (а) – 0.04 (---, 2); 0.07 (—, 3); 1.19 (—, 4); 1.42 (—, 5); 2.01 (—, 6) мол. %  $\text{ZnO}$  и (б) – 4.46 (—, 2); 4.50 (—, 3); 4.54 (—, 4); 4.74 (—, 5); 5.19 (—, 6) мол. %  $\text{ZnO}$

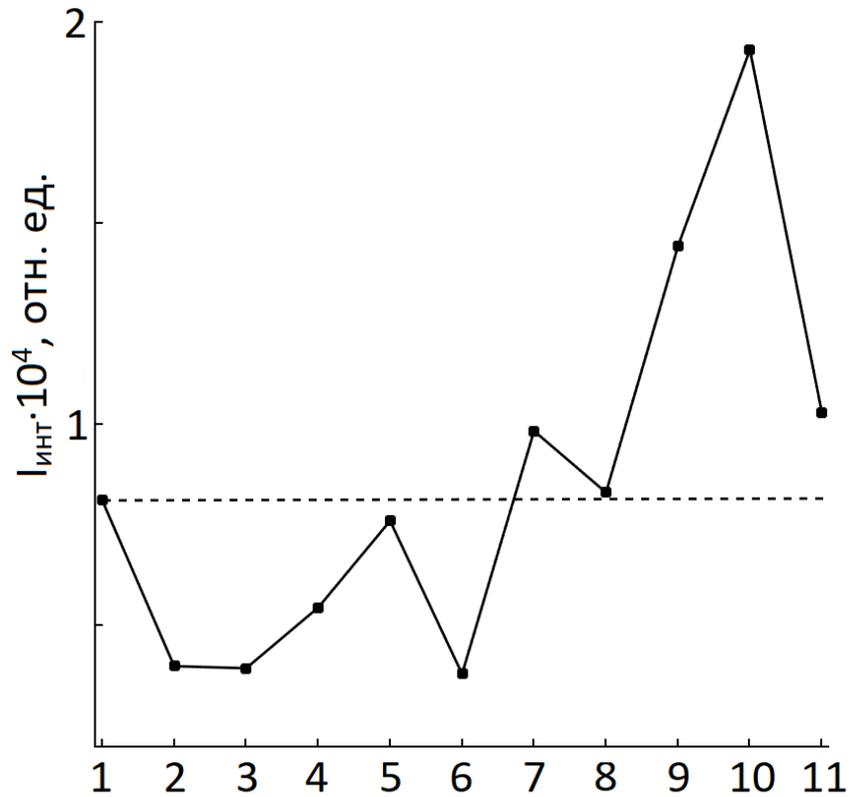


Рисунок 4.10 – Зависимость интегральной интенсивности спектра фотолюминесценции от концентрации цинка в кристалле  $\text{LiNbO}_3$ : 1 – 0 ( $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ ); 2 – 0.04; 3 – 0.07; 4 – 1.19; 5 – 1.42; 6 – 2.01; 7 – 4.46; 8 – 4.50; 9 – 4.54; 10 – 4.74; 11 – 5.19 мол. % ZnO

Таблица 4.4 – Спектральные характеристики полос люминесценции исследуемых кристаллов

№	Концентрация цинка в кристалле, мол. % ZnO											
	0 ( $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ )			0.04			0.07			1.19		
	$\Gamma^*$	E	$\Delta E$	$\Gamma^*$	E	$\Delta E$	$\Gamma^*$	E	$\Delta E$	$\Gamma^*$	E	$\Delta E$
	–	эВ	эВ	–	эВ	эВ	–	эВ	эВ	–	эВ	эВ
1	595	1.244	0.026	146	1.245	0.022	70	1.247	0.017	–	–	–
2	954	1.346	0.028	560	1.347	0.040	553	1.346	0.037	630	1.347	0.036
3	8632	1.354	0.228	3236	1.343	0.235	3733	1.352	0.245	5860	1.347	0.217
4	873	1.454	0.059	299	1.449	0.064	236	1.450	0.078	804	1.448	0.091
5	19215	1.534	0.296	9853	1.521	0.308	9459	1.526	0.302	13395	1.529	0.284
6	1165	1.637	0.045	667	1.635	0.044	685	1.633	0.049	810	1.636	0.044

Продолжение таблицы 4.4

№	Концентрация цинка в кристалле, мол. % ZnO											
	1.42			2.01			4.46			4.50		
	I*	E	ΔE	I*	E	ΔE	I*	E	ΔE	I*	E	ΔE
	–	эВ	эВ	–	эВ	эВ	–	эВ	эВ	–	эВ	эВ
1	347	1.241	0.009	155	1.252	0.023	506	1.250	0.024	–	–	–
2	1035	1.343	0.052	497	1.349	0.042	1309	1.347	0.055	1104	1.349	0.035
3	4803	1.332	0.236	2789	1.329	0.192	12489	1.340	0.218	11382	1.345	0.217
4	727	1.438	0.100	706	1.440	0.111	1965	1.443	0.101	1491	1.445	0.098
5	19390	1.510	0.314	9811	1.516	0.305	24410	1.518	0.264	20471	1.526	0.261
6	937	1.634	0.046	576	1.635	0.044	1310	1.632	0.064	1254	1.634	0.058
№	Концентрация цинка в кристалле, мол. % ZnO											
	4.54			4.74			5.19					
	I*	E	ΔE	I*	E	ΔE	I*	E	ΔE	E	ΔE	
	–	эВ	эВ	–	эВ	эВ	–	эВ	эВ	эВ	эВ	
1	574	1.245	0.019	–	–	–	–	–	–	–	–	
2	2124	1.347	0.041	3120	1.345	0.044	1614	1.347	0.041	1.347	0.041	
3	20194	1.346	0.226	26875	1.343	0.218	15800	1.335	0.223	1.335	0.223	
4	2135	1.440	0.084	3769	1.435	0.106	1787	1.435	0.091	1.435	0.091	
5	35116	1.521	0.257	48635	1.523	0.248	24231	1.510	0.260	1.510	0.260	
6	2591	1.631	0.065	4059	1.633	0.074	1359	1.634	0.058	1.634	0.058	

\* Интенсивность дана в отн. ед.

Данные в таблице 4.4 показывают, что вклад в люминесцентный сигнал состоит из двух максимумов при 1.35 и 1.53 эВ и четырёх побочных пиков при 1.24, 1.34, 1.45 и 1.64 эВ. Последние, в свою очередь, обусловлены примесями, концентрация которых находится в следовых количествах. Далее рассмотрим отдельно изменение поведения основных максимумов в зависимости от концентрации легирующего элемента.

Природу люминесценции в ближней ИК области в литературе связывают с поляронной люминесценцией, которая в первую очередь связана с собственными дефектами кристаллической решетки ниобата лития. В работах [78] анализируют оба максимума люминесценции в диапазоне энергий 1.3-1.5 эВ. Максимум при 1.5 эВ зависит от концентрации

собственных дефектов. Однако вопрос отнесения конкретных полос люминесценции к конкретным собственным дефектами до сих пор остаётся дискуссионным [8, 78, 102].

Из рисунка 4.11а видно, что интенсивность полос люминесценции имеет нелинейную зависимость от концентрации цинка в кристалле. Так незначительное количество цинка в кристалле, равное 0.04 мол. %, приводит к уменьшению интенсивности полос на 62 и 49 % при 1.35 и 1.53 эВ относительно интенсивности данных полос в  $\text{LiNbO}_3$ конг. Дальнейшее увеличение цинка в кристалле до 1.19 мол. % приводит к возрастанию интенсивности данных максимумов. При этом отношение интенсивностей полос излучения  $I_3/I_5$  увеличивается, что говорит об увеличении вклада полосы люминесценции при 1.3 эВ, рисунок 4.11а. С точки зрения микроскопики, увеличение концентрации Zn в кристалле должно уменьшать число собственных точечных дефектов, таких как  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ ,  $\text{V}_{\text{Li}}$ , рисунок 4.11б. С другой стороны, дефект  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  при захвате электрона приводит к двум электронно-релаксационным процессам. Первая ситуация связана с образованием стабильной биполярной пары  $\text{Nb}_{\text{Li}}-\text{Nb}_{\text{Nb}}$ , свечение которой наблюдается в видимой области спектра. Вторая – электронно-дырочная рекомбинация с дырочным поляроном O. Таким образом, общее число дефекта  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  уменьшается, но вероятность прорекомбинировать с дырочным поляроном при этом выше, чем вероятность образования биполярной пары и, как следствие, интенсивность свечения в ближней ИК области выше, чем в видимой области. Кроме того, в концентрационной области  $0.04 \leq \text{ZnO} \leq 2.01$  мол. % наблюдается монотонное уменьшение количества биполярных пар, что говорит об увеличении вероятности электронно-дырочной рекомбинации при малых концентрациях легирующей примеси.

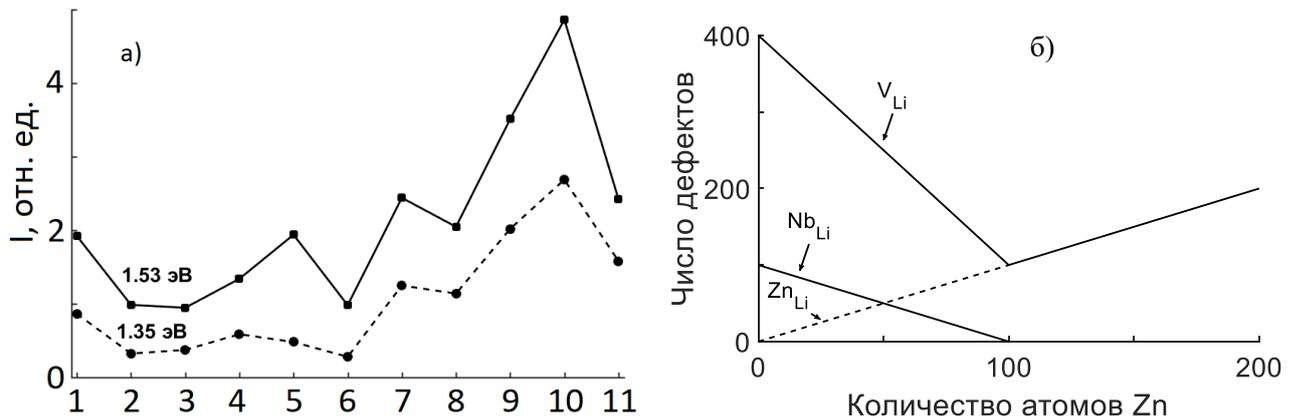


Рисунок 4.11 – Зависимость интенсивности максимумов при 1,35 и 1,53 эВ от концентрации цинка в кристалле  $\text{LiNbO}_3$  (а): 1 – 0 ( $\text{LiNbO}_3$ конг); 2 – 0.04; 3 – 0.07; 4 – 1.19; 5 – 1.42; 6 – 2.01; 7 – 4.46; 8 – 4.50; 9 – 4.54; 10 – 4.74; 11 – 5.19 мол. % ZnO. Изменение количества собственных дефектов ( $\text{Nb}_{\text{Li}}$  и  $\text{V}_{\text{Li}}$ ) от количества атомов Zn в кристалле  $\text{LiNbO}_3$  на основании модели литиевых вакансий (количество атомов и дефектов по осям взято условно) – (б)

В области  $1.19 \leq \text{ZnO} \leq 2.01$  мол. % наблюдается тушение полосы излучения при 1.3 эВ и немонотонная зависимость интенсивности люминесценции при 1.53 эВ. При этом вклад полосы 1.3 эВ уменьшается на 43% в кристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(1.42 \text{ мол. \% ZnO})$  с последующим усилением при  $\text{ZnO}=2.01$  мол. %, рисунок 4.11а. Аналогичным образом, Zn в ближней ИК области не образует дополнительных каналов излучательной рекомбинации, что говорит об образовании мелких донорных уровней энергии вблизи дна зоны проводимости в низколегированных кристаллах ниобата лития. Увеличение числа мелких уровней «прилипания» приводит к увеличению вероятности безызлучательного перехода на более глубокие уровни энергии, соответствующие другим дефектам решетки ниобата лития. Появление полос излучения 1.34 и 1.53 эВ можно соотнести с переносом заряда с полярона  $\text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}$  на ион  $\text{Nb}_{\text{Li}}^{5+}$  ( $4d^1-4d^0$ ) и последующей рекомбинацией с полароном дырочного типа  $\text{O}^-$  по аналогии с рекомбинационным механизмом в спектрах номинально чистых кристаллов.

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 полос в спектре кристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ . Наиболее заметно растёт с увеличением концентрации Zn в кристалле интенсивность максимума при 1.3 эВ, рисунок 4.11а. При этом наблюдается резкий скачок интенсивности (на 58%) в спектре кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(4.74 \text{ мол. \% ZnO})$ , выращенного из гомогенно легированной шихты ниобата лития, относительно кристаллов, полученных методом прямого легирования расплава. Стоит отметить, что при высокой концентрации Zn в ближней ИК области не проявляется новых полос люминесценции. 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  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ . Кристаллы  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(4.46 \div 5.19 \text{ мол. \% ZnO})$  относятся к концентрационной области, в которой наблюдается наибольшее подавление эффекта фоторефракции [55]. Следовательно, уменьшение фоторефракции в данных кристаллах сопровождается высоким квантовым выходом люминесценции в ближней ИК области.

Аномальная зависимость интенсивности люминесценции в ближней ИК области, по-видимому, связана с аддитивным характером разных центров свечения при различной стехиометрии кристалла и различных уровнях легирования. Возможно, в данной спектральной области наблюдаются два вклада в общий люминесцентный сигнал: первый обусловлен излучательной рекомбинацией с уровнями  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  (полосы излучения при 1.35 и 1.53 эВ), а второй вклад может быть обусловлен другими особенностями дефектной структуры кристалла ниобата лития. Одна из таких особенностей может быть связана с наличием в кристалле дефектов в виде вакансий по литию ( $\text{V}_{\text{Li}}$ ), рисунок 4.11б. В кристаллах с высоким содержанием легирующих примесей цинка и магния должны либо отсутствовать полностью дефекты  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ , либо их в

структуре должно быть минимальное количество [31, 34]. Из последнего следует, что вклад в ближнюю ИК область центров свечения с участием дефектов  $Nb_{Li}$  должен быть минимален или вообще отсутствовать в сильно легированных кристаллах  $LiNbO_3:Zn$  и в стехиометрических номинально чистых кристаллах  $LiNbO_{3стех}(6.0 \text{ мас. } \% K_2O)$  и  $LiNbO_{3стех}$ , что противоречит нашим исследованиям. Следовательно, в таких кристаллах есть дополнительный центр свечения, через который происходит преобразование энергии с излучением в ближнем ИК диапазоне.

Рассмотрим более подробно некоторые особенности структуры кристалла ниобата лития. Известно, что координационное число кислорода составляет 4: два ниобия и два лития [210]. Причём расстояния между ниобием/литием и кислородом ( $Nb_{Nb}-O$ : 1.889 и 2.112 Å;  $Li-O$ : 2.068 и 2.238 Å [24]) существенно различны. Такие особенности структуры предполагают два варианта координационного окружения, при которых вокруг кислорода локализуются разные вакансионные дефекты. Например, при одной вакансии по литию образуется дырочный полярон типа  $O^- - V_{Li}$  [234] или происходит появление вблизи атома кислорода двух вакансий по литию с образованием полярона типа  $O^- - 2V_{Li}$ , образование которого менее вероятно. По аналогии с номинально чистыми кристаллами рекомбинация дырочного полярона  $O^- - V_{Li}$  с электроном зоны проводимости приводит к излучательной рекомбинации при 1,54 эВ. Согласно механизму внедрения Zn в решетку кристалла по мере увеличения концентрации цинка ( $ZnO < 4,00 \text{ мол. } \%$ ) должно уменьшаться количество дефектов  $Nb_{Li}$  и  $V_{Li}$  (рисунок 4.11б), что сопровождается одновременным уменьшением интенсивности люминесценции в видимой и ближней ИК области. Выше концентрации  $ZnO > 4,00 \text{ мол. } \%$  происходит дальнейшее внедрение цинка в литиевые позиции с замещением самого лития, но уже при этом концентрация дефектов  $Nb_{Li}$  минимальна, а число дефектов  $Zn_{Li}$  и  $V_{Li}$  увеличивается, рисунок 4.11б. Последнее приводит к увеличению интенсивности свечения в ближней ИК области центров свечения с участием  $V_{Li}$ . Аномальный рост интенсивности свечения в кристалле  $LiNbO_{3стех}(6.0 \text{ мас. } \% K_2O)$  можно объяснить с точки зрения большого числа центров свечения с участием  $V_{Li}$  за счёт механического захвата ионов  $K^+$  в структуру в процессе роста кристалла.

Второй вклад в фотолюминесценцию может быть обусловлен центрами свечения с участием атомов водорода, локализованных на 2p-орбитали кислорода. Согласно работе [147] водород в кристалле  $LiNbO_{3конг}$  локализуется в трёх структурных позициях с различной квазиупругой постоянной, так как в ИК спектре поглощения в области валентных колебаний атомов водорода присутствует три перекрывающихся максимума с частотами 3470 3483 и 3486  $см^{-1}$ , соответственно. Наличие водородных связей приводит к существенному изменению волновых функций внешних электронных орбиталей ионов кислорода и параметров его электронной поляризуемости, а также к заметному искажению кислородно-октаэдрических кластеров  $NbO_6$ , определяющих электрооптические и люминесцентные свойства кристалла

$\text{LiNbO}_3$ . Следовательно, дефекты типа  $\text{OH-Me}$  могут влиять на каналы излучательной и безызлучательной рекомбинации в ближней ИК области спектра.

Полученные нами данные позволяют также утверждать, что по спектрам люминесценции в оптической области можно качественно определять положение концентрационного порога (концентрацию легирующей примеси в кристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{Me}$ ), при котором скачкообразно меняются его оптические свойства. Так, появление пика при 2.5 эВ в видимой области показывает переход кристалла через первый концентрационный порог, а в ближней ИК области смещение гало в низкоэнергетическую область при высокой концентрации легирующей примеси говорит о приближении ко второму концентрационному порогу.

### 4.3. Влияние катионов Mg на фотолюминесценцию в оптической области кристаллов ниобата лития

Рассмотрим зависимость фотолюминесценции в видимой и в ближней ИК области спектра кристаллов ниобата лития, легированных магнием в широком концентрационном диапазоне  $[\text{MgO}] = 0.19 \div 5.29$  мол. %, и сравним её с таковой для кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  (0.04  $\div$  5.19 мол. %  $\text{ZnO}$ ) разного генезиса. При этом кристаллы  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$  (0.19, 1.53, 1.66, 2.14 и 3.03 мол. %  $\text{MgO}$ ) получены по технологии прямого легирования расплава, кристалл  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$  (5.23 мол. %), получен по технологии с использованием твердофазной лигатуры, а кристалл  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$  (5.29 мол. %  $\text{MgO}$ ) – по технологии гомогенного легирования с использованием прекурсора  $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg}$ .

На рисунке 4.12 представлены спектры фотолюминесценции кристаллов ниобата лития, легированных магнием в диапазоне концентраций: а) –  $\text{MgO} = 0.19 \div 3.03$  мол. %; б) –  $\text{MgO} = 5.23$  и 5.29 мол. %. В качестве кристаллов сравнения выбраны кристаллы  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}_{\text{конг}}$  и  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  (5.19 мол. %  $\text{ZnO}$ ). Спектры всех кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$  имеют вид люминесцентного гало в видимой области шириной порядка  $\Delta E \approx 500$  мэВ. Для кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$  (0.19  $\div$  3.03 мол. %  $\text{MgO}$ ) форма люминесцентного гало подобна гало в спектре кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}_{\text{конг}}$ . По мере увеличения концентрации магния в кристалле происходит в среднем постепенное падение интенсивности фотолюминесценции, но при этом положение гало люминесценции практически не меняется от образца к образцу, рисунок 4.13. В спектрах кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$  (5.23 и 5.29 мол. %  $\text{MgO}$ ) наблюдаются ряд общих различий по сравнению со слаболегированными кристаллами: гало смещается в сторону больших энергий, и интегральная интенсивность спектра фотолюминесценции значительно падает относительно  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}_{\text{конг}}$ , рисунок 4.13. Стоит отметить, что смещение в сторону больших значений энергий начинается с концентрации  $\text{MgO} = 2.14$  мол. % в кристалле, что говорит о его более плавном характере смещения относительно кристаллов, легированных Zn. Однако, для кристаллов с цинком наблюдается

эффект насыщения, что нельзя сказать про кристаллы  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ . По-видимому, смещение можно объяснить в рамках эффекта Бурштейна-Мосса, так как уже при концентрации  $\text{MgO}=3.03$  мол. % «синее» смещение явно наблюдается в спектре фотолюминесценции (рисунок 4.12а, кривая б). Однако природа смещения скорее обусловлена ростом вклада люминесценции при высоких энергиях.

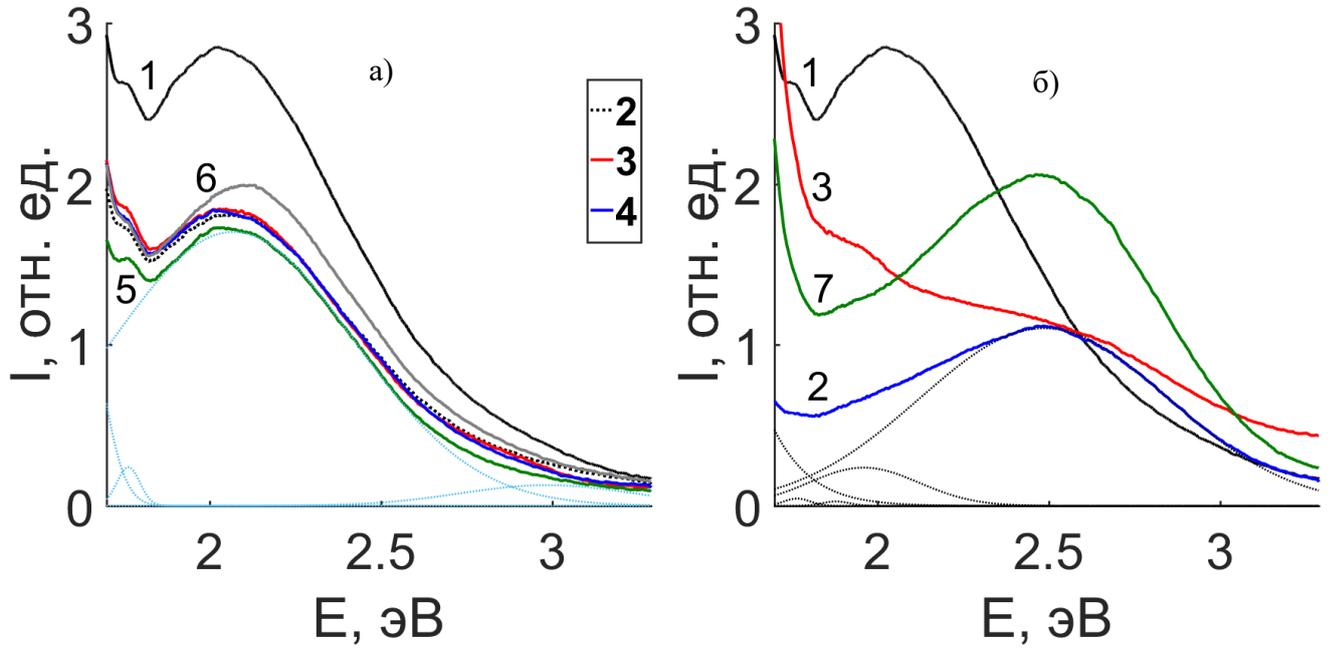


Рисунок 4.12 – Спектры фотолюминесценции кристаллов: (а) –  $\text{LiNbO}_3$ конг (1) и  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (0.19 (2), 1.53 (3), 1.66 (4), 2.14 (5) и 3.03 (6) мол. %  $\text{MgO}$ ) ; (б) –  $\text{LiNbO}_3$ конг (1),  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5.23 (2) и 5.29 (3) мол. %  $\text{MgO}$ ) и  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (5.19 мол. %  $\text{ZnO}$ ) (7)

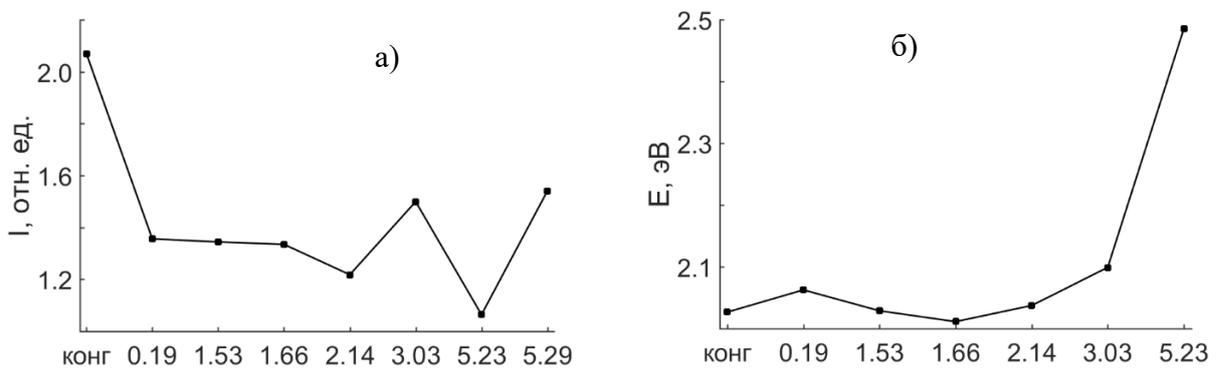


Рисунок 4.13 – Зависимость интегральной интенсивности спектра фотолюминесценции (а) и положения гало (б) от концентрации  $\text{MgO}$  в кристалле  $\text{LiNbO}_3$

Разложение люминесцентного гало на составляющие проводили на основании данных по разложению спектров кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ конг и  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ . Спектральные характеристики индивидуальных полос люминесценции приведены в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Спектральные характеристики полос люминесценции исследуемых кристаллов

№	Концентрация магния в кристалле, мол. % MgO											
	0 ( $\text{LiNbO}_3$ конг)			0.19			1.53			1.66		
	I*	E	$\Delta E$	I*	E	$\Delta E$	I*	E	$\Delta E$	I*	E	$\Delta E$
	–	эВ	эВ	–	эВ	эВ	–	эВ	эВ	–	эВ	эВ
1	2321	1.767	0.055	2376	1.765	0.074	2560	1.771	0.081	2172	1.765	0.072
2	28105	2.035	0.841	18097	2.060	0.859	18296	2.051	0.823	18073	2.046	0.884
3	3464	2.846	0.710	1985	2.929	0.654	2181	2.900	0.679	1435	2.897	0.589
4	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
№	Концентрация магния в кристалле, мол. % MgO											
	2.14			3.03			5.23			5.29		
	I*	E	$\Delta E$	I*	E	$\Delta E$	I*	E	$\Delta E$	I*	E	$\Delta E$
	–	эВ	эВ	–	эВ	эВ	–	эВ	эВ	–	эВ	эВ
1	2402	1.763	0.079	2748	1.765	0.077	451	1.766	0.090	7016	1.766	0.179
2	17022	2.070	0.828	19721	2.094	0.830	273	1.880	0.094	3308	1.918	0.183
3	1286	2.986	0.596	2272	2.890	0.498	2373	1.961	0.379	5443	1.961	0.499
4	–	–	–	–	–	–	11034	2.486	0.853	11263	2.432	1.201

\* Интенсивность дана в отн. ед.

В первой концентрационной области ( $\text{MgO}=0.19\div 3.03$  мол. %) в спектрах кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$  происходит постепенное уменьшение интенсивности полосы излучения при 2.04 эВ вплоть до 2.14 мол. % MgO, рисунок 4.14. При этом отличие в интенсивностях данного максимума в спектре кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ конг и  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(0.19$  мол. % MgO) составляет порядка 35 %. При концентрации  $\text{MgO}=3.03$  мол. % интенсивность люминесценции изменяется скачком. При этом положение максимума смещается в высокоэнергетическую сторону на  $\Delta E_2=0.35$  эВ. Полоса излучения при 2.85 эВ практически не меняется в области концентрации  $\text{MgO}=0.19\div 3.03$  мол. % и её интенсивность в среднем постепенно уменьшается. Как ранее было уже указано, полосам излучения при 2.04 и 2.84 эВ соответствуют эмиссия с участием биполярной пары

$Nb_{Li}-Nb_{Nb}$  и собственное свечение пары  $Nb_{Nb}-O$ . Уменьшение интенсивности свечения можно объяснить на основании модели внедрения катионов Mg в решетку кристалла, то есть при малых концентрациях катионы Mg замещают избыточный ниобий в литиевой позиции [24] и, как следствие, тушат излучательную рекомбинацию биполярных пар. Подобный эффект наблюдается в слаболегированных кристаллах из-за их схожего механизма внедрения легирующего иона в кристалл. Стоит отметить, что новых полос излучения с участием Mg не наблюдаются при возбуждении вблизи края фундаментального поглощения кристаллов ( $\lambda_{возб}=325$  нм), а также, согласно работе [81], в области максимальной люминесценции  $Nb_{Nb}-O$  пар. Этот факт свидетельствует о том, что магний образует мелкие уровни энергии вблизи дна зоны проводимости («уровни прилипания» [228]), которые также увеличивают проводимость кристалла ниобата лития.

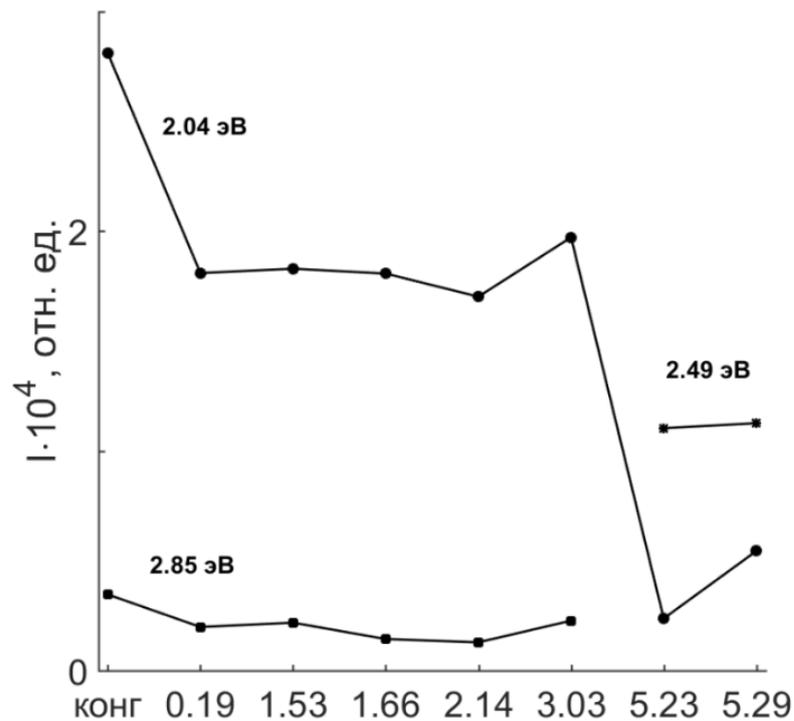


Рисунок 4.14 – Зависимость интенсивности некоторых индивидуальных полос люминесценции от концентрации MgO в кристалле LiNbO<sub>3</sub>

В легированных кристаллах LiNbO<sub>3</sub>:Mg(5.23 и 5.29 мол. % MgO) наблюдается смещение гало в сторону больших энергий и интенсивность спектра в среднем меньше на 45 %, чем в спектре LiNbO<sub>3</sub>конг. Смещение гало в «синюю» часть спектра на  $\Delta E=0.47$  эВ происходит аналогичным образом и в сильно легированных кристаллах LiNbO<sub>3</sub>:Zn(4.46÷5.19 мол. % ZnO). Следовательно, природа центра свечения одинакова в кристаллах LiNbO<sub>3</sub>, легированных высокими концентрациями Mg и Zn. Ранее природа данного максимума была приписана наличию

электронно-дырочной пары  $Nb_{Nb}-O$ , в координационном окружении которой находится дефект  $Zn_{Li}$ .

Отличие кристаллов  $LiNbO_3:Zn$  от кристаллов  $LiNbO_3:Mg$  заключается в существенно более плавном изменении состояния дефектности и физических характеристик кристалла ниобата лития при изменении концентрации цинка. При этом вхождение катионов металлов цинка и магния в конгруэнтный кристалл  $LiNbO_3$  с изменением их концентрации носит скачкообразный (пороговый) характер. Концентрационные пороги в кристаллах  $LiNbO_3:Mg$  и  $LiNbO_3:Zn$  наблюдаются при 3.0 и 5.5 мол. % для  $MgO$  и при 4.0 и 7.0 мол. % для  $ZnO$ . Переход через эти значения сопровождается резким изменением состояния дефектности кристалла и некоторых физических характеристик: температуры Кюри, показателя преломления, диэлектрической проницаемости, величины квазиупругой постоянной ОН-связи, нелинейно-оптических коэффициентов, проводимости и т.д. [24, 52-55]. Смещение главного максимума наблюдается при концентрациях  $MgO > 3.03$  мол. %, что явно связано с пороговым вхождением ионов  $Mg^{2+}$  в структуру кристалла в области  $5.23 \leq MgO \leq 5.29$  мол. %. Следовательно, природу пика люминесценции при 2.5 эВ в спектрах сильно легированных кристаллов  $LiNbO_3:Mg$  можно связать с электронно-дырочной рекомбинацией между  $Nb_{Nb}^{4+}$  и  $O^-$  с участием катионов  $Mg$ . Согласно работе [32] механизм вхождения магния в решетку кристалла  $LiNbO_3$  зависит от концентрации легирующей примеси и подобен таковому для кристаллов  $LiNbO_3:Zn$ . Так, при концентрации  $MgO = 3.00$  мол. % происходит изоморфное внедрение магния в позиции лития, в которых находится избыточный ниобий, и с ростом концентрации дефектов  $Mg_{Li}$  уменьшается количество дефектов  $Nb_{Li}$  и  $V_{Li}$ . Это сопровождается уменьшением эффекта фоторефракции [24].

В работе [234] наблюдали пик люминесценции при 2.6 эВ, возбуждаемый трёхфотонным поглощением ( $\lambda_{возб} = 790$  нм), в кристалле  $LiNbO_3:Mg$  (5.00 мол. %  $MgO$ ). При этом интенсивность данной люминесценции на два порядка меньше, чем в слабелегированных кристаллах ( $MgO = 0$  до 3.00 мол. %). Этот факт связывают с пороговым эффектом, при котором  $Mg$  внедряется в базисные позиции ниобия (дефект  $Mg_{Nb}$ ). Однако, внедрение в базисные позиции  $Nb$  происходит только при высоких концентрациях  $MgO = 28.0$  мол. %, что сопровождается отсутствием компенсационных дефектов ( $V_{Li}$  и  $V_{Nb}$ ). Природу данной полосы излучения связывают с электронно-дырочной рекомбинацией между поляроном  $Nb_{Nb}^{4+}$  и дырочным поляроном типа  $O-V_{Li}$  [234]. В нашем случае люминесценцию можно объяснить электронно-дырочной рекомбинацией между  $Nb_{Nb}^{4+}$  и  $O^-$  с участием  $Mg_{Li}$  по аналогии с кристаллами  $LiNbO_3:Zn$ . Поскольку ионы  $Mg^{2+}$  и  $Zn^{2+}$  не являются фотовольтаически активными элементами и приводят к одним и тем же путям электронных релаксаций, то, казалось бы, по появлению пика люминесценции при 2.49 эВ можно качественно установить наличие концентрационного

перехода в серии кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Me}$ , выращенных с использованием разных методов легирования.

Положение максимума при 2.49 эВ, по-видимому, будет зависеть от зарядового состояния Me в литиевой позиции, то есть от величины электростатического взаимодействия. Чем больше величина степени окисления  $\text{Me}^{n+}$  ( $n=1, 2$  и т.д.) в литиевом октаэдре, тем больше смещение люминесцентного гало  $\text{Nb}_{\text{Nb}}\text{O}$ -пар в сторону низких энергий. Так если во второй координационной сфере наблюдается только катион  $\text{Li}^+$ , то собственное свечение пары  $\text{Nb}_{\text{Nb}}\text{O}$  наблюдается при больших энергиях с максимумом при ~2.8 эВ. Увеличение степени окисления приводит к тому, что положение люминесценции пары  $\text{Nb}_{\text{Nb}}\text{O}$  смещается в область низких энергий так, как это наблюдается в спектрах сильно легированных кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(4.46\div 5.19 \text{ мол. \% ZnO})$  и  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.23\div 5.29 \text{ мол. \% MgO})$ . Возможно, при локализации трехвалентного металла (например,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  и др.) в структуру кристалла  $\text{LiNbO}_3$  будет наблюдаться смещение максимума при 2.5 эВ в сторону ещё меньших энергий в области высоких концентраций легирующей примеси. Значения ионных радиусов Mg и Zn, обладающих степенью окисления +2, составляют 74 и 83 пм [35]. Большой ионный радиус легирующего катиона цинка может более эффективно способствовать стимулированию «зелёной» люминесценции, чем ион магния. Кроме того, эффект концентрационного порога, наблюдаемого при  $\text{MgO}=3.00 \text{ мол. \%}$ , в спектрах фотолюминесценции кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$  проявляется в резком усилении излучательной рекомбинации электронно-дырочной пар  $\text{Nb}_{\text{Nb}}\text{O}$  [81].

Стоит отметить, что кристалл  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.29 \text{ мол. \% MgO})$ , выращенный по технологии гомогенного легирования, показывает лучшее распределение эмиссии в видимой области спектра по сравнению с кристаллом  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.23 \text{ мол. \% MgO})$ , полученном по технологии с использованием твердофазной лигатуры, рисунок 4.12б. Этот факт является практически важным, поскольку кристаллы  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.0 \text{ мол. \% MgO})$  используются в промышленности для изготовления оптических элементов для преобразования оптического излучения на периодически поляризованных доменных структурах субмикронных размеров [4, 5]. По-видимому, 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 независимо друг от друга. Так, в кристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(4.74 \text{ мол. \% ZnO})$ , полученном методом гомогенного легирования, наблюдается такое же однородное свечение, как и в кристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ , также полученном методом гомогенного легирования. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что несмотря на разные методы легирования кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ , которые должны приводить к разным системам локализованных уровней энергии и разным особенностям их залегания в запрещенной зоне, на спектрах фотолюминесценции наблюдается примерно

одинаковая структура, соответствующая одинаковым центрам свечения, но распределение интенсивности свечения между данными центрами зависит от метода легирования кристалла.

На рисунке 4.15 представлены спектры фотолюминесценции в ближней ИК области кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(0.19\div 5.29 \text{ мол. \% MgO})$  относительно кристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ . Видно, что все спектры состоят из широкой полосы люминесценции с главным максимумом при 1.5 эВ для серии кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(0.19\text{-}3.03 \text{ мол. \% MgO})$ , при 1.45 эВ для кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.29 \text{ мол. \% MgO})$  и при 1.4 эВ для кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.23 \text{ мол. \% MgO})$ . При этом контур спектров данных кристаллов подобен контуру в спектре кристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ , за исключением сильно легированных кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.23 \text{ и } 5.29 \text{ мол. \% MgO})$ . Зависимость интенсивности от концентрации легирующей примеси можно разбить на два участка: плавное и слабое уменьшение в области концентраций  $0\div 1.53 \text{ мол. \% MgO}$ , резкие скачкообразные изменения с монотонным уменьшением в области концентраций  $1.66\div 5.29 \text{ мол. \% MgO}$ , рисунок 4.16. Данный эффект связан с более резким изменением особенностей дефектной структуры кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$  по сравнению с особенностями дефектной структуры кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ . По этой причине в спектрах люминесценции кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  наблюдается более плавный характер изменения интенсивности в ближней ИК области. При этом на всех спектрах фотолюминесценции кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$  и  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  присутствует «провал» при  $\sim 1.51 \text{ эВ}$ , который говорит о дополнительном поглощении неконтролируемыми примесными центрами с концентрацией на уровне следовых количеств.

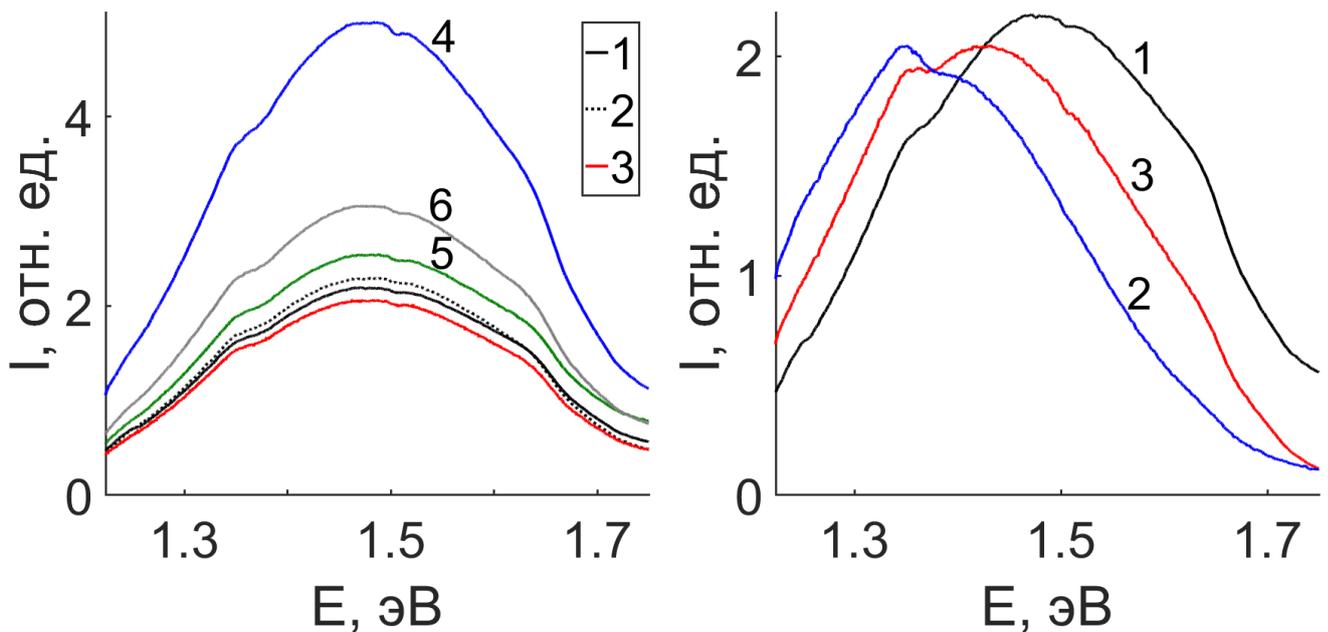


Рисунок 4.15 – Спектры фотолюминесценции кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ :

(а) – 0 ( $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ , 1), 0.19 (2), 1.53 (3), 1.66 (4), 2.14 (5) и 3.03 (6) мол. % MgO;

(б) – 0 ( $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ , 1), 5.23 (2) и 5.29 (3) мол. % MgO

Разложение спектров на составляющие проводилось на основании литературных данных [78, 102] и данных для номинально чистого кристалла  $\text{LiNbO}_3_{\text{конг}}$ . Параметры индивидуальных пиков приведены в таблице 4.6.

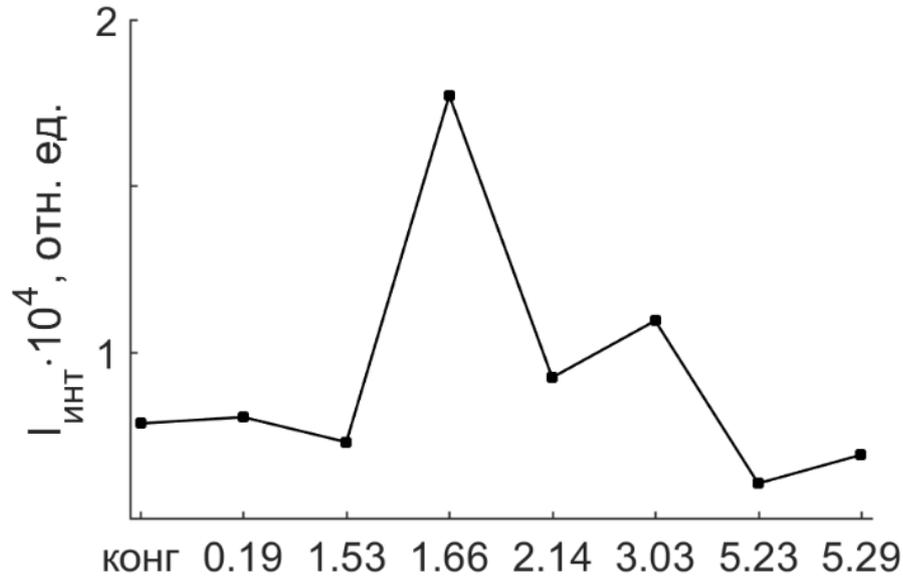


Рисунок 4.16 – Зависимость интегральной интенсивности спектра фотолюминесценции от концентрации Mg в кристалле  $\text{LiNbO}_3$

Из таблицы 4.6 видно, что есть два максимума при 1.35 и 1.53 эВ, вносящих наибольший вклад в люминесцентный сигнал, которые наиболее сильно зависят от концентрации примеси в кристалле. Малоинтенсивные максимумы при 1.24, 1.34, 1.45 и 1.64 эВ практически не влияют на общий люминесцентный сигнал: их общая доля в среднем составляет  $\approx 2\%$ . Малоинтенсивные линии связаны со следовыми количествами неконтролируемых примесей Cr, V и др. Люминесценция от таких примесных центров наблюдается во всех исследуемых нами кристаллах вне зависимости от состава, метода легирования, типа легирующего элемента и её концентрации в кристалле. Стоит отметить, что люминесцентный метод очень чувствителен, он способен идентифицировать атомы с излучательными переходами на уровне следовых количеств, и является перспективным физическим методом для расчёта их концентрации в различных материалах.

Таблица 4.6 – Спектральные характеристики полос люминесценции исследуемых кристаллов

№	Концентрация магния в кристалле, мол. % MgO											
	0 (LiNbO <sub>3</sub> конг)			0.19			1.53			1.66		
	I*	E	ΔE	I*	E	ΔE	I*	E	ΔE	I*	E	ΔE
	–	эВ	эВ	–	эВ	эВ	–	эВ	эВ	–	эВ	эВ
1	595	1.244	0.026	140	1.250	0.018	–	–	–	–	–	–
2	954	1.346	0.028	875	1.347	0.033	932	1.348	0.031	2429	1.342	0.038
3	8632	1.354	0.228	11782	1.370	0.242	13090	1.385	0.251	21254	1.361	0.254
4	873	1.454	0.059	475	1.451	0.060	755	1.457	0.078	1002	1.446	0.069
5	19215	1.534	0.296	18599	1.544	0.268	14923	1.563	0.250	41554	1.534	0.290
6	1165	1.637	0.045	1108	1.635	0.044	1013	1.634	0.048	2300	1.629	0.051
№	Концентрация магния в кристалле, мол. % MgO											
	2.14			3.03			5.23			5.29		
	I*	E	ΔE	I*	E	ΔE	I*	E	ΔE	I*	E	ΔE
	–	эВ	эВ	–	эВ	эВ	–	эВ	эВ	–	эВ	эВ
1	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
2	1131	1.345	0.040	1405	1.348	0.034	15837	1.328	0.243	1111	1.346	0.037
3	13126	1.370	0.247	10069	1.345	0.231	1048	1.345	0.029	14433	1.349	0.239
4	1255	1.453	0.087	924	1.448	0.069	948	1.453	0.096	598	1.440	0.075
5	20376	1.555	0.281	27538	1.523	0.305	8788	1.493	0.267	13335	1.517	0.247
6	1020	1.635	0.039	1720	1.630	0.052	–	–	–	1112	1.632	0.070

\* Интенсивность дана в отн. ед.

Рассмотрим более детально изменение интенсивности максимумов 1.35 и 1.53 в зависимости от концентрации магния в кристалле и метода легирования. На рисунке 4.17 представлены изменение интенсивности максимумов при 1.35 и 1.53 эВ и их отношение  $I_3/I_5$  в зависимости от концентрации магния в кристалле. Данные максимумы относятся к поляронным дефектам, интенсивность которых сильно зависит от многих факторов: стехиометрии шихты ниобата лития, технологии выращивания, химической природы добавки, типа легирующей примеси [100, 102, 104]. По мере увеличения концентрации в диапазоне  $0 \div 1.53$  мол. % MgO в кристалле происходит уменьшение интенсивности люминесценции максимума при 1.53 эВ с одновременным увеличением интенсивности максимума при 1.35 эВ, рисунок 4.17а. При этом

отношение  $I_3/I_5$  в концентрационном диапазоне  $0 \div 1.53$  мол. % MgO увеличивается, рисунок 4.17б. При дальнейшем увеличении концентрации магния (в диапазоне концентраций  $1.53 \div 1.66$  мол. % MgO) наблюдается рост интенсивности обоих максимумов. При этом в спектре кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(1.66 \text{ мол. \% MgO})$  наблюдается максимальная интенсивность свечения обоих максимумов. Дальнейшее повышение концентрации магния в кристалле приводит к падению интенсивности данных максимумов. При концентрации легирующей примеси  $\text{MgO}=5.23 \div 5.29$  мол. % наблюдается аномалия, то есть интенсивность максимума 1.35 эВ преобладает над интенсивностью максимума 1.53 эВ, а вклад последнего в суммарную интенсивность спектра уменьшается относительно первого, рисунок 4.17. Разница  $\Delta\text{Mg}=0.06$  мол. % MgO. Таким образом, можно сказать, что основное влияние на спектр фотолюминесценции в ближней ИК области при концентрации примеси  $\text{MgO}=5.24 \div 5.29$  мол. % вносит метод легирования кристалла. Кристалл, полученный по технологии с использованием твердофазной легитатуры, показывает лучшее перераспределение энергии в полосу излучения при 1.3 эВ, чем кристалл, полученный методом гомогенного легирования.

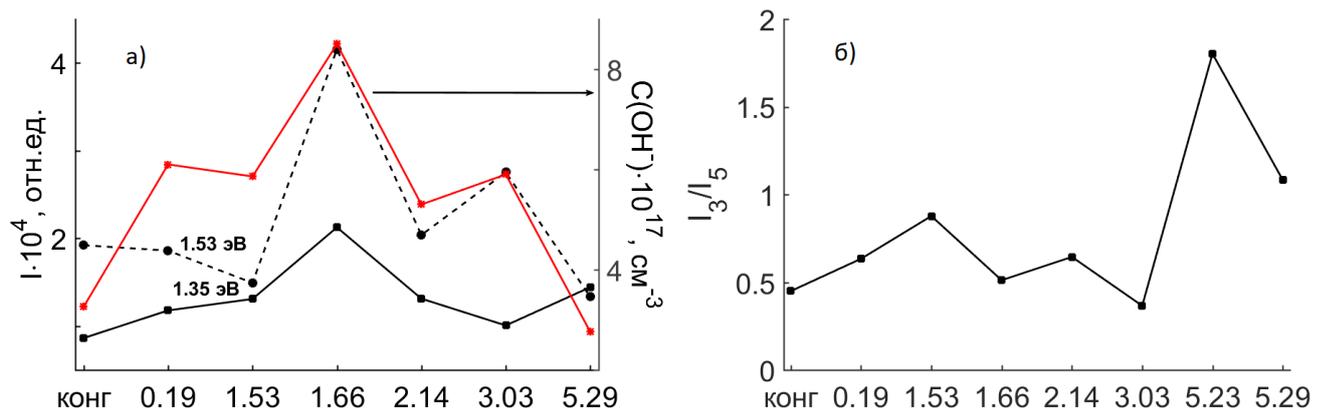


Рисунок 4.17 – Зависимость интегральной интенсивности максимумов при 1.35 и 1.53 эВ в сравнении с концентрацией  $\text{OH}^-$  групп [147] (а) и их отношение  $I_3/I_5$  (б) от концентрации магния в кристалле

На основании расчётных данных [147] по ИК спектрам поглощения в области валентных колебаний гидроксильных групп кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$  построена зависимость концентрации  $\text{OH}^-$  групп и интенсивности максимумов при 1.35 и 1.53 эВ от концентрации магния в кристалле, рисунок 4.17а. Из рисунка 4.17а видно, что просматривается достаточно сильная корреляция между концентрацией  $\text{OH}^-$  групп и центрами свечения при 1.35 и 1.53 эВ. В частности, при концентрациях  $\text{MgO} > 1.53$  мол. % в кристалле происходит увеличение концентрации  $\text{OH}^-$  групп с одновременным увеличением интенсивности центров свечения при 1.53 и 1.35 эВ. Последующая концентрационная зависимость  $\text{OH}^-$  групп в диапазоне концентраций

$\text{MgO}=1.66\div 5.29$  мол. % приводит к взаимному изменению интенсивности полос излучения при 1.35 и 1.53 эВ. В тоже время для кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(0.19)$  и  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(1.53)$  мол. %  $\text{MgO}$  корреляция данных центров свечения с концентрацией  $\text{OH}^-$  групп достаточно слабая, так как в данной концентрационной области процесс излучательной рекомбинации связан с доминирующим вкладом центров свечения с участием поляронов малого радиуса  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  и  $\text{Nb}_{\text{Nb}}$ .

Полученные данные свидетельствуют о влиянии локализации атомов водорода в кислородно-октаэдрических кластерах  $\text{MeO}_6$  структуры кристалла ниобата лития на поляризацию анионной подрешетки и процессы излучательной рекомбинации в ближней ИК области. Эти выводы ранее не рассматривались в работах [78, 100-102]. Известно, что атом водорода локализуется в трёх позициях в структуре кристалла конгруэнтного состава [147, 235] и в ИК спектре поглощения кристалла  $\text{LiNbO}_3$ конг в области валентных колебаний  $\text{OH}^-$  групп наблюдаются три явных максимума при 3470, 3483 и 3486  $\text{cm}^{-1}$ , соответственно. В стехиометрическом кристалле, выращенном методом НТТSSG из конгруэнтного расплава с присутствием щелочного растворителя  $\text{K}_2\text{O}=12.1$  мол. %, присутствует только одна линия с частотой 3466  $\text{cm}^{-1}$  [150]. То есть атом водорода в таком кристалле расположен на полярной оси и локализуется только в литиевом октаэдре с образованием дефекта  $\text{OH}^-\text{Li}$ . В кристаллах ниобата лития с  $R < 1$  атомы водорода, помимо позиции на полярной оси в литиевом октаэдре (что характерно для  $\text{LiNbO}_3$  с  $R \approx 1$ ), имеют другие структурные позиции и их концентрация меняется в зависимости от состава кристалла и технологии выращивания [147, 235]. Из полученных нами экспериментальных данных видно, что этот факт существенно влияет на центры свечения, люминесценция которых наблюдается при 1.35 и 1.53 эВ.

Концентрация  $\text{OH}^-$  групп в кристалле, в основном, влияет на интенсивность полосы люминесценции при 1.53 эВ в ближней ИК области. В этой связи необходимо отметить следующее. Согласно данным работы [100] поляронная люминесценция в кристалле  $\text{LiNbO}_3$ стех (6.0 мас. %  $\text{K}_2\text{O}$ ) состоит из двух максимумов при 770 и 880 нм (1.61 и 1.41 эВ), причем интенсивность последнего преобладает в спектре. Так как понижение стехиометрии приводит к увеличению концентрации  $\text{OH}^-$  групп с частотами 3483 и 3486  $\text{cm}^{-1}$  и их доминированию в кристалле  $\text{LiNbO}_3$ конг [147], то расчёты концентрации  $\text{OH}^-$  групп для каждой полосы поглощения позволили бы для кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  с разным отношением  $\text{Li/Nb}$  установить какая полоса поглощения  $\text{OH}^-$  групп и, как следствие, локализация какого водорода участвует в излучательных рекомбинационных процессах в ближней ИК-области. Этот факт позволил бы оптимизировать технологии кристаллов стехиометрического и близкого к нему составов.

#### 4.4. Температурное тушение центров излучательной рекомбинации в оптической области кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(0.04\div 5.19 \text{ мол. \% ZnO})$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(0.19\div 5.29 \text{ мол. \% MgO})$

Ранее (см. главу 3) был выполнен анализ изменения интенсивности излучательной рекомбинации центров свечения в номинально чистых кристаллах ниобата лития в температурном диапазоне от 303 до 363 К. В легированных кристаллах энергия активации температурного тушения фотолюминесценции будет зависеть от концентрации легирующей примеси ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ). На рисунке 4.18а представлены температурные зависимости тушения интегральной интенсивности полосы люминесценции при 2.04 эВ в спектрах кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(2.01 \text{ мол. \% ZnO})$  и  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(2.14 \text{ мол. \% MgO})$ . Данная полоса обусловлена люминесценцией биполярной пары  $\text{Nb}_{\text{Li}}-\text{Nb}_{\text{Nb}}$ . Для остальных легированных кристаллов ниобата лития значения энергии активации процесса тушения люминесценции данной полосы, согласно уравнению Мотта (формула 8), представлены на рисунке 4.18б и в таблице 4.7. В качестве сравнения представлено значение  $E_a$  кристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ .

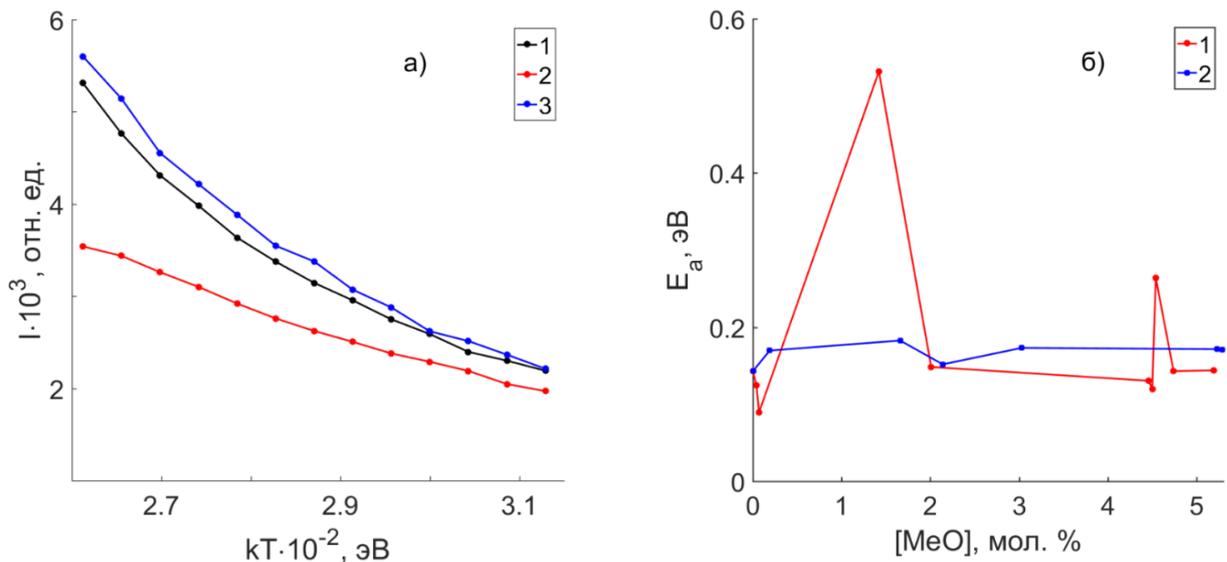


Рисунок 4.18 – Тушение полосы люминесценции при 2.04 эВ (а) для кристаллов: 1 –  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ , 2 –  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(2.01 \text{ мол. \% ZnO})$  и 3 –  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(2.14 \text{ мол. \% MgO})$ . Зависимость энергии активации от концентрации легирующей примеси MeO (ZnO – 1; MgO – 2) в кристалле – (б)

Из рисунка 4.18а видно, что интегральная интенсивность люминесценции биполярной пары монотонно уменьшается по мере увеличения температуры кристалла вне зависимости от концентрации и типа (Zn, Mg) легирующей примеси, таблица 4.7. В ходе нагрева увеличивается доля безызлучательных процессов без дополнительного термовысвечивания ловушек электронов для всех исследованных в данной работе кристаллов. Рисунок 4.18б и данные таблицы 4.7

показывают, что в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(0.19 \div 5.29 \text{ мол. \% MgO})$  в среднем увеличивается значение энергии активации температурного тушения люминесценции по мере увеличения концентрации магния в кристалле. В кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(0.04 \div 5.19 \text{ мол. \% ZnO})$  значение энергии активации ведёт себя по-разному в зависимости от концентрации цинка в кристалле относительно значения конгруэнтного кристалла:  $E_a$  меньше при концентрации  $\text{ZnO}=0.04, 0.07, 4.46$  и  $4.50 \text{ мол. \%}$ ; она практически не изменяется при концентрации  $\text{ZnO}=2.01, 4.74$  и  $5.19 \text{ мол. \%}$ ; наблюдается её аномальный рост при концентрации  $\text{ZnO}=1.42$  и  $4.54 \text{ мол. \%}$ . Заметим, что кристалл  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(1.42 \text{ мол. \% ZnO})$  показывает наихудшее оптическое качество из всей серии сильно легированных цинком кристаллов (см. раздел 4.1).

Таблица 4.7 – Спектральное положение полос люминесценции и значения энергии активации температурного тушения в исследуемых кристаллах ниобата лития

Положение пика и энергия активации в эВ

Параметры пиков	Концентрация цинка в кристалле, мол. % ZnO									
	0*	0.04	0.07	1.42	2.01	4.46	4.50	4.54	4.74	5.19
$E_1$	2.04	2.00	1.99	1.94	2.03	2.36	2.48	2.46	2.34	2.48
$E_a$	0.143	0.125	0.089	0.532	0.148	0.130	0.120	0.264	0.143	0.143
$E_2$	1.53	1.52	1.53	1.51	1.52	1.52	1.53	1.52	1.52	1.51
$E_a$	0.541	0.584	0.518	0.580	0.452	0.330	0.301	0.285	0.348	0.261
$E_3$	1.35	1.34	1.35	1.33	1.33	1.34	1.35	1.35	1.34	1.34
$E_a$	0.544	0.595	0.523	0.592	0.590	0.349	0.271	0.321	0.333	0.328
Параметры пиков	Концентрация магния в кристалле, мол. % MgO									
	0*	0.19	1.66	2.14	3.03	5.23	5.29			
$E_1$	2.04	2.06	2.05	2.07	2.09	2.49	2.43			
$E_a$	0.143	0.170	0.183	0.152	0.173	0.171	0.171			
$E_2$	1.53	1.54	1.53	1.56	1.52	1.49	1.52			
$E_a$	0.541	0.503	0.575	0.503	0.580	0.329	0.361			
$E_3$	1.35	1.37	1.36	1.37	1.35	1.35	1.35			
$E_a$	0.544	0.550	0.534	0.534	0.548	0.295	0.253			

\* Кристалл  $\text{LiNbO}_3$ конг.

В сильно легированных цинком и магнием кристаллах  $\text{LiNbO}_3$ , как ранее было уже описано, наблюдается смещение люминесцентного гало при  $\sim 2.45 \text{ эВ}$  в высокоэнергетическую

область спектра за счёт образования комплексного центров свечения  $Nb_{Nb}-O$  с участием  $Me_{Li}$  ( $Me - Zn, Mg$ ). При этом большее локальное возмущение будет возникать в структуре легированных цинком кристаллов ниобата лития, чем легированных магнием, за счёт большего ионного радиуса: 83 пм ( $Zn^{2+}$ ) против 74 пм ( $Mg^{2+}$ ) [35]. Последнее должно приводить к изменению поляризации кислородных октаэдров и увеличение вклада ангармонизма, что ведёт к меньшему значению энергии активации полосы люминесценции при  $\sim 2.45$  эВ в сильно легированных кристаллах  $LiNbO_3:Zn(4.46\div 5.19$  мол. %  $ZnO$ ) относительно кристаллов  $LiNbO_3:Mg(5.23\div 5.29$  мол. %  $MgO$ ), таблица 4.7.

Далее рассмотрим температурное тушение полос люминесценции при 1.35 и 1.53 эВ в ближней ИК области спектра в легированных цинком и магнием кристаллах ниобата лития. Значения энергии активации для данных полос представлены в таблице 4.7. Из таблицы 4.7 видно, что есть две концентрационные области, где значения энергии активации резко отличаются для исследуемых кристаллов. В области концентраций  $ZnO=0.04\div 2.01$  мол. % и  $MgO=0.19\div 2.14$  мол. % значение  $E_a$  в среднем на 47 и 39 % для 1.35 и 1.53 эВ больше, чем в сильно легированных кристаллах, таблица 4.7. Следовательно, при концентрации легирующей примеси до первого порога ( $ZnO < 4.00$  мол. % и  $MgO < 3.00$  мол. %) наблюдается меньшая доля безызлучательных процессов вследствие более высокого сопротивления структуры центров свечения к тепловым колебаниям решетки. При переходе от первого концентрационного порога ко второму ( $ZnO > 4.00$  мол. % и  $MgO > 3.00$  мол. %) электронная структура центров свечения изменяется, что приводит к резкому уменьшению энергии активации температурного тушения фотолюминесценции в ближней ИК области.

Представленные в главе 4 исследования влияния особенностей дефектной структуры на рекомбинационные процессы в сериях кристаллов  $LiNbO_3:Zn(0.04\div 5.19$  мол. %  $ZnO$ ) и  $LiNbO_3:Mg(0.19\div 5.29$  мол. %  $MgO$ ), полученных по разным технологиям, позволяют сделать следующие выводы.

#### Выводы к главе 4

1. Кристалл  $LiNbO_3:Zn(1.42$  мол. %  $ZnO$ ), полученный методом прямого легирования расплава, согласно зонным характеристикам, характеризуется более худшим оптическим качеством и более высокой композиционной неоднородностью (сравнимой с таковой для кристалла  $LiNbO_3_{стех}$ ) относительно серии сильно легированных кристаллов  $LiNbO_3:Zn(4.50\div 5.19$  мол. %  $ZnO$ ), полученных как методом прямого легирования расплава, так и методом гомогенного легирования с использованием прекурсора  $Nb_2O_5:Zn$ . Для кристаллов  $LiNbO_3:Zn(4.50\div 5.19$  мол. %  $ZnO$ ) характерна высокая стехиометрия ( $R=0.965\div 0.967$ ) за счет

существенного уменьшения в структуре концентрации точечных дефектов  $Nb_{Li}$  вследствие образования точечных дефектов  $Zn_{Li}$ . При этом значение ширины запрещенной зоны смещено в сторону высоких значений энергий за счёт эффекта Бурштейна-Мосса.

2. В серии кристаллов  $LiNbO_3:Zn(0.07\div 4.74$  мол. %  $ZnO)$  поверхностная фотолюминесценция обусловлена излучательной рекомбинацией  $Nb_{Nb}-O$  пар при 2.75 эВ в кристаллическом поле искажённого кислородно-октаэдрического кластера  $NbO_6$ . Увеличение концентрации цинка в структуре приводит к увеличению люминесценции в низкоэнергетической области за счёт увеличения доли излучательной рекомбинации на центрах свечения с участием дефектов  $Nb_{Li}$  и  $V_{Li}$  в приповерхностном слое кристаллов.

3. В слаболегированных кристаллах  $LiNbO_3:Zn(0.04-2.01$  мол. %  $ZnO)$  и  $LiNbO_3:Mg(0.19\div 3.03$  мол. %  $MgO)$  наблюдается уменьшение интенсивности полос люминесценции в видимой области с максимумами при 2.84 и 2.04 эВ, обусловленных электронно-дырочной парой  $Nb_{Nb}-O$  и биполярной парой  $Nb_{Li}-Nb_{Nb}$ . Установлено, что это обусловлено уменьшением концентрации точечных дефектов  $Nb_{Li}$  при внедрении катионов  $Zn^{2+}/Mg^{2+}$  в литиевые октаэдры. В спектре фотолюминесценции сильно легированных кристаллов  $LiNbO_3:Zn(4.46-5.19$  мол. %  $ZnO)$  и  $LiNbO_3:Mg(5.23\div 5.29$  мол. %  $MgO)$  наблюдается смещение люминесцентного гало на  $\approx 0.44\div 0.47$  эВ в высокоэнергетическую область спектра видимого диапазона за счёт образования центров свечения при 2.45 $\div$ 2.49 эВ, обусловленных электронно-дырочной рекомбинацией  $Nb_{Nb}-O$  в присутствии дефекта  $Zn_{Li}/Mg_{Li}$ . Это подтверждает пороговый характер вхождения ионов цинка и магния в структуру кристалла  $LiNbO_3$ .

4. В кристаллах  $LiNbO_3:Zn(0.04\div 2.01$  мол. %  $ZnO)$  интенсивность полос люминесценции в ближней ИК области с максимумами при 1.53 и 1.35 эВ ниже, чем в кристалле  $LiNbO_{3\text{конг}}$  за счёт уменьшения концентрации дефектов  $V_{Li}$  и  $Nb_{Li}$  при локализации атомов  $Zn$  в литиевых позициях структуры кристалла. В концентрационном диапазоне  $4.46\leq ZnO\leq 4.74$  мол. %  $ZnO$  с повышением концентрации цинка существенно увеличивается поляронная люминесценция при 1.53 и 1.35 эВ вследствие изменения механизма излучательной рекомбинации с участием точечных дефектов  $Nb_{Li}$  на эмиссию с участием дырочных поляронов типа  $O^-V_{Li}$ .

5. В кристаллах  $LiNbO_3:Mg(0.19\div 1.53$  мол. %  $MgO)$  наблюдается падение интенсивности свечения при 1.53 эВ относительно кристалла  $LiNbO_{3\text{конг}}$ , которое обусловлено уменьшением концентрации дефектов  $Nb_{Li}$  за счёт образования дефектов  $Mg_{Li}$ . Для кристаллов  $LiNbO_3:Mg(1.66\div 5.29$  мол. %  $MgO)$  наблюдается сильная корреляция между интенсивностью полосы 1.53 эВ и концентрацией  $OH^-$  групп в кристалле, что подтверждает аддитивный характер вклада в поляронную люминесценцию и образование «новых» комплексных центров свечения с участием  $OH^-$  групп при концентрации  $MgO\geq 1.66$  мол. %.

6. Вне зависимости от технологии получения для кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(0.04\div 5.19 \text{ мол. \% ZnO})$  и  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(1.66\div 5.29 \text{ мол. \% MgO})$  наблюдается температурное тушение фотолюминесценции в оптической области спектра. В видимой области тушение биполяронов  $\text{Nb}_{\text{Li}}-\text{Nb}_{\text{Nb}}$  и комплексного центра свечения  $\text{Nb}_{\text{Nb}}\text{O}-\text{Me}$  ( $\text{Me} - \text{Zn, Mg}$ ) в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(0.04\div 5.19 \text{ мол. \% ZnO})$  в среднем выше, чем в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(1.66\div 5.29 \text{ мол. \% MgO})$ . Тушение люминесценции в ближней ИК области обусловлено изменением электронной структуры центров свечения при концентрациях, отличных от пороговых значений ( $\text{ZnO}=2.01 \text{ мол. \%}$  и  $\text{MgO}=3.03 \text{ мол. \%}$ ). При этом более подвержены термолизу центры свечения кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(4.46\div 5.19 \text{ мол. \% ZnO})$  и  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.23\div 5.29 \text{ мол. \% MgO})$ .

7. Кристаллы  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(2.01 \text{ мол. \% ZnO, прямое легирование})$  и  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.23 \text{ мол. \% MgO, легирование с использованием твердофазной лигатуры})$  обладают наиболее дискретными эмиссионными свойствами и наименьшей спонтанной излучательной рекомбинацией центров люминесценции в оптической области, что делает их перспективными в качестве материалов с эффектом квазисинхронизма для преобразования лазерного излучения на регулярных доменных структурах субмикронного размера с плоскими границами.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании выполненных исследований релаксационных процессов в кристаллах ниобата лития разного генезиса можно заключить, что фотолюминесценцию кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  можно классифицировать на поверхностную и «объёмную». Первая обусловлена поверхностными макродефектами, вторая – собственными и примесными дефектами бесконечно транслируемой решетки кристалла  $\text{LiNbO}_3$ . Кристаллы  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ ,  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (2.01 мол. %  $\text{ZnO}$ ) и  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5.29 мол. %  $\text{MgO}$ ) 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. %  $\text{K}_2\text{O}$ ) 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. %  $\text{K}_2\text{O}$ ) относительно конгруэнтного кристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$  наблюдается больший вклад внутриконфигурационного собственного свечения  $\text{NbO}_6$ -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. %  $\text{K}_2\text{O}$ ) за счёт увеличения количества собственных дефектов ( $\text{Nb}_{\text{Li}}$ ,  $\text{V}_{\text{Li}}$  и др.) на границе «кристалл-окружающая среда». Показано, что в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (0.07÷4.74 мол. %  $\text{ZnO}$ ) 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. %  $\text{K}_2\text{O}$ ) и  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$  за счёт увеличения концентрации точечных дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ . Кристалл  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$  обладает наименьшей излучательной рекомбинацией в ближней ИК области, благодаря меньшему числу люминесцентно активных центров с участием дефекта  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ . В кристалле  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ (6.0 мас. %  $\text{K}_2\text{O}$ ), 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  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ .

4. Выявлено, что керамики  $\text{GdNbO}_4$  и  $\text{YNbO}_4$ , полученные высокотемпературный отжигом в воздушной атмосфере, отличаются меньшей концентрацией дефектов (центров свечения), участвующих в рекомбинационных процессах  $\text{NbO}_4$ -групп, относительно керамик,

синтезированных по технологии горячего прессования. Вакуумный отжиг керамик  $\text{GdNbO}_4$  вне зависимости от технологии их получения приводит к тушению фотolumинесценции 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  $\text{NbO}_4$ -группами и  $4f^n-4f^n$  переходами иона  $\text{Eu}^{3+}$  относительно других составов.

5. Установлено, что по зонной структуре и её характеристикам вблизи края фундаментального поглощения кристалл  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(1.42 \text{ мол. \% ZnO})$ , полученный методом прямого легирования расплава, имеет более худшее оптическое качество и более высокую композиционную неоднородность относительно серии сильно легированных кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(4.50\div 5.19 \text{ мол. \% ZnO})$ , полученных как методом прямого легирования расплава, так и методом гомогенного легирования с использованием прекурсора  $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Zn}$ . Для кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(4.50\div 5.19 \text{ мол. \% ZnO})$  характерна высокая стехиометрия ( $R=0.965\div 0.967$ ) вследствие образования дефекта  $\text{Zn}_{\text{Li}}$ . При этом смещение ширины запрещенной зоны в сторону высоких значений энергий объяснено в рамках эффекта Бурштейна-Мосса.

6. Обнаружено, что в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(0.04\div 5.19 \text{ мол. \% ZnO})$  и  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(0.19\div 5.29 \text{ мол. \% MgO})$  фотolumинесценция в видимой области носит пороговый характер: по мере увеличения концентрации легирующего металла до  $\text{ZnO}\leq 2.01 \text{ мол. \%}$  и  $\text{MgO}\leq 3.03 \text{ мол. \%}$  происходит уменьшение интенсивности свечения биполярона  $\text{Nb}_{\text{Li}}-\text{Nb}_{\text{Nb}}$  при 2.04 эВ за счёт вытеснения атомов Nb из литиевых позиций атомами Zn/Mg; при  $\text{ZnO}\geq 4.46 \text{ мол. \%}$  и  $\text{MgO}\geq 5.23 \text{ мол. \%}$  наблюдается максимум свечения при 2.45 $\div$ 2.49 эВ за счёт образования нового центра свечения  $\text{Nb}_{\text{Nb}}\text{O}-\text{Me}_{\text{Li}}$  (Me – Zn, Mg). При этом вероятность доли излучательной рекомбинации центра свечения  $\text{Nb}_{\text{Nb}}\text{O}-\text{Me}_{\text{Li}}$  зависит от ионного радиуса примеси (чем выше ионный радиус, тем выше вероятность излучательного процесса).

7. В ближней ИК области при концентрации цинка  $0.04\leq\text{ZnO}\leq 2.01 \text{ мол. \%}$  в кристалле  $\text{LiNbO}_3$  интенсивность полос люминесценции при 1.35 и 1.53 эВ ниже, чем в кристалле  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ . В концентрационном диапазоне  $4.46\leq\text{ZnO}\leq 4.74 \text{ мол. \%}$  с повышением концентрации цинка увеличивается фотolumинесценция при 1.35 и 1.53 эВ за счёт изменения механизма излучательной рекомбинации с участием дефекта  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  на эмиссию дырочных поляронов типа  $\text{O}^--V_{\text{Li}}$ . Показано, что оба эффекта обусловлены уменьшением концентрации (при повышении концентрации цинка) центров свечения в виде точечных дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  вследствие образования дефектов  $\text{Zn}_{\text{Li}}$ .

8. В кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(0.19\div 3.03 \text{ мол. \% MgO})$  наблюдается немонотонное изменение интенсивности поляронной люминесценции относительно кристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ . В кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.23\div 5.29 \text{ мол. \% MgO})$  вклад полосы при 1.35 эВ преобладает над вкладом полосы при 1.53 эВ, что не наблюдается для других кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ . Обнаружена корреляция

между интенсивностью полосы при 1.53 эВ и концентрацией  $\text{OH}^-$  групп в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(1.66\div 5.29 \text{ мол.}\% \text{ MgO})$ , что подтверждает аддитивный характер вклада центров свечения в поляронную люминесценцию и образование «новых» комплексных центров свечения с участием  $\text{OH}^-$  групп.

9. Для всех исследованных кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  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  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ . В видимой области тушение биполяронов  $\text{Nb}_{\text{Li}}-\text{Nb}_{\text{Nb}}$  и комплексных центров свечения  $\text{Nb}_{\text{Nb}}\text{O}-\text{Me}$  ( $\text{Me} - \text{Zn}, \text{Mg}$ ) в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(0.04\div 5.19 \text{ мол.}\% \text{ ZnO})$  в среднем выше, чем в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(1.66\div 5.29 \text{ мол.}\% \text{ MgO})$ . 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  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(4.46\div 5.19 \text{ мол.}\% \text{ ZnO})$  и  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.23\div 5.29 \text{ мол.}\% \text{ MgO})$ .

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

<b>R</b>	Отношение количества лития к количеству ниобия (Li/Nb)
<b>ИК область</b>	Инфракрасная область
<b>HTTSSG</b>	High temperature top seeded solution growth
<b>Me<sub>Li</sub></b>	Точечный дефект в виде атома Me – Nb, Zn, Mg и т.д., локализованного в базовой позиции атома лития
<b>V<sub>Li</sub></b>	Вакансия по литию
<b>Nb<sub>Nb</sub>-O</b>	Электронно-дырочная пара ниобия и кислорода
<b>Nb<sub>Li</sub>-Nb<sub>Nb</sub></b>	Биполярная пара
<b>λ<sub>возб</sub></b>	Длина волны возбуждающего лазерного излучения
<b>a, c</b>	Периоды элементарной ячейки
<b>α*</b>	Угол между ребрами элементарной ячейки тригональной сингонии
<b>Z</b>	Полярная ось кристалла
□	Пустой кислородный октаэдр
<b>T<sub>C</sub></b>	Температура Кюри
<b>O<sub>6</sub></b>	Кислородный октаэдр
<b>e</b>	Заряд электрона
<b>V<sub>Nb</sub></b>	Вакансия по ниобию
<b>ab initio</b>	Расчёты из первых принципов
<b>E(TO)</b>	Дважды вырожденные колебания (поперечные)
<b>A<sub>1</sub>(TO)</b>	Полносимметричные колебания (поперечные)
<b>MeO<sub>6</sub></b>	Кислородный октаэдр, в объёме которого расположен атом Me – Nb, Zn, Mg и т.д.
<b>KPC</b>	Комбинационное рассеяние света
<b>(YX)</b>	Y, X – направление поляризации электрического вектора падающей и рассеянной световой волны
<b>Me<sub>Nb</sub></b>	Точечный дефект в виде атома Me – Zn, Mg и т.д., локализованного в базовой позиции атома ниобия
<b>EXAFS</b>	Extended X-ray absorption fine structure
<b>Zn<sub>Nb</sub></b>	Точечный дефект в виде атома цинка, локализованного в базовой позиции атома ниобия
<b>O<sup>•</sup></b>	Дырочный полярон малого радиуса

$Nb_{Nb}^{4+}$ , $Nb_{Li}^{4+}$ , $Fe_{Nb}^{2+}$	Электронные поляроны малого радиуса
<b>РЗЭ</b>	Редкоземельный элемент
<b>ЭПР</b>	Электронный парамагнитный резонанс
<b>VTE</b>	Vapor transport equilibration
<b>УФ область</b>	Ультрафиолетовая область
<b>F-центр</b>	Связанная вакансия по кислороду
$E_a$	Энергия активации
$\delta(\Delta n)$	Вариация изменения показателей преломления
<b>ФИРС</b>	Фотоиндуцированное рассеяние света
$d_{33ст}$	Компонента тензора диэлектрической проницаемости
<b>ДТА</b>	Дифференциальный термический анализ
$R(\lambda)$	Коэффициент отражения при данной длине волны
$T(\lambda)$	Коэффициент пропускания при данной длине волны
$A(\lambda)$	Доля поглощения при данной длине волны
$\alpha(\lambda)$	Коэффициент поглощения при данной длине волны
$E_g$	Ширина запрещенной зоны
$\lambda_{погл}$	Длина волны собственного поглощения
$c_{Li}$	Концентрация $[Li_2O]$ в кристалле
$E_u$	Энергия Урбаха
$E_\phi$	Энергия фонона
<b>ПЗС</b>	Прибор с зарядовой связью
<b>DFT метод</b>	Density functional theory, метод функционала плотности
$V_o$	Вакансия по кислороду

## ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

**Статьи с результатами диссертационной работы в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI, а также в изданиях, рекомендованных ВАК:**

[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)

[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. – С. 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)

[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. – P. 112541(1-6). Импакт-фактор 3,754 (Web of Science)

[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. – С. 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)

[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. – С. 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)

[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. – С. 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)

[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. – P. 167683(1-8). Импакт-фактор 2,840 (Web of Science)

[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. – С. 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)

[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. – С. 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)

[A10] Н.В. Сидоров, М.В. Смирнов, М.Н. Палатников. Люминесценция кристаллов  $LiNbO_3:Zn$  (0.03-5.50 мол. % ZnO) различного генезиса. // *Неорганические материалы*. – 2020. – Т. 56. – № 6. – С. 638-644.

N.V. Sidorov, M.V. Smirnov, M.N. Palatnikov. Luminescence of  $LiNbO_3:Zn$  (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)

[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 0,493 (Scopus)

#### **Иные публикации в рецензируемых научных журналах:**

[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. – С. 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. – С. 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. – С. 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. – С. 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. – С. 323-329.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю д.ф.-м.н. Н.В. Сидорову за ценные советы при планировании исследования, участие в обсуждении и интерпретации полученных результатов. Автор выражает благодарность д.т.н. М.Н. Палатникову и к.т.н. И.В. Бирюковой за предоставление монокристаллов ниобата лития и конструктивные советы по работе, к.т.н. С.М. Маслбоевой, к.т.н. О.Б. Щербиной и научным сотрудникам научно-исследовательского института физики Южного федерального университета за предоставление керамических образцов для исследований, сотрудникам кафедры физики твёрдого тела физико-технического института Петрозаводского государственного университета к.ф.-м.н. В.Б. Пикулеву и инженеру О.В. Спирину за помощь в постановке экспериментов по фотолюминесценции и оптическому поглощению, коллективу лаборатории материалов электронной техники ИХТРЭМС КНЦ РАН и особенно А.В. Кадетовой, Р.А. Титову, А.А. Габаину и В.М. Воскресенскому за поддержку в процессе работы над диссертацией.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Huang H., Wang T., Zhou H., Huang D., Wu Y., Zhou G., Hu J., Zhan J. Luminescence, energy transfer, and up-conversion mechanisms of Yb<sup>3+</sup> and Tb<sup>3+</sup> co-doped LaNbO<sub>4</sub> // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – V. 702. – P. 209-215.
2. Blasse G., Bril A. Luminescence phenomena in compounds with fergusonite structure // *Journal of luminescence*. – 1970. – V. 3. – P. 109-131.
3. Arizmendi L. Photonic applications of lithium niobate crystals // *Physica Status Solidi (a)*. – 2004. – V. 201. – I. 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.-M., Godard A. Dual-wavelength source from 5% MgO:PPLN cylinders for the characterization of nonlinear infrared crystals // *Optics Express*. – 2013. – V. 21. – № 23. – P. 28886-28891.
5. Murray R.T., Runcorn T.H., Guha S., Taylor J.R. High average power parametric wavelength conversion at 3.31–3.48 μm in MgO:PPLN // *Optics Express*. – 2017. – V. 25. – № 6. – P. 6421-6430.
6. Slautin B.N., Zhu H., Shur V.Y. Submicron periodical poling in Z-cut lithium niobate thin films // *Ferroelectrics*. – 2021. – V. 576. – P. 119-128.
7. Sidorov N., Palatnikov M., Kadetova A. Raman scattering in non-stoichiometric lithium niobate crystals with a low photorefractive effect // *Crystals*. – 2019. – V. 9. – P. 535-572.
8. Reichenbach P., Kämpfe T., Haußmann A., Thiessen A., Woike T., Steudtner R., Kocsor L., Szaller Z., Kovács L., Eng L.M. Polaron-mediated luminescence in lithium tantalate and its domain contrast // *Crystals*. – 2018. – V. 8. – P. 214-262.
9. Karsu E.C., Popovici E.J., Ege A., Morar M., Indrea E., Karali T., Can N. Luminescence study of some yttrium tantalite-based phosphors // *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. Host-Sensitized and tunable luminescence of GdNbO<sub>4</sub>:Ln<sup>3+</sup> (Ln<sup>3+</sup>= Eu<sup>3+</sup>/Tb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>) nanocrystalline phosphors with abundant color // *Inorganic Chemistry*. – 2016. – V. 55. – I. 20. – P. 10383-10396.
11. Кузьминов Ю.С. Электрооптический и нелинейнооптический кристалл ниобата лития / Ю.С. Кузьминов. – М.: Наука, 1987. – 262 с.
12. Wong K.K. Properties of Lithium Niobate / K.K. Wong. – London: The Institution of Engineering and Technology, 2002. – 432 p.
13. Bartasyte A., Plausinaitiene V., Abrutis A., Stanionyte S., Margueron S., Boulet P., Kobata T., Uesu Y., Gleize J. Identification of LiNbO<sub>3</sub>, LiNb<sub>3</sub>O<sub>8</sub> and Li<sub>3</sub>NbO<sub>4</sub> phase in thin films synthesized with different deposition techniques by means of XRD and Raman spectroscopy // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2013. – V. 25. – P. 205901(1-8).

14. Lundberg M. The crystal structure of  $\text{LiNb}_3\text{O}_8$  // *Acta Chemica Scandinavica*. – 1971. – V. 25. – I. 9. – P. 3337-3346.
15. Блистанов А.А. Кристаллы квантовой и нелинейной оптики: учебное пособие для вузов / А.А. Блистанов. – М.: МИСИС, 2000. – 432 с.
16. Калинин В.Т. Ниобат и танталат лития: фундаментальные аспекты технологии / В.Т. Калинин. – Апатиты: Ин-т химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананева Кольского НЦ РАН, 2005. – 107 с.
17. Dravec G. Study of the phase equilibria in the ternary systems  $\text{X}_2\text{O-Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$  ( $\text{X} = \text{Na}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ), single crystal growth and characterization of  $\text{LiNbO}_3$ : PhD // Dravec Gabriella. – Budapest, 2008. – 153 p.
18. Polgár K., Péter Á., Ferriol M. Phase relations in the growth of stoichiometric lithium niobate // *Physica Status Solidi (a)*. – 2004. – V. 201. – № 2. – P. 284-288.
19. Коновалова В.В. Проводящие фазы в тройных системах  $\text{Li}_2\text{O-MO-Nb}_2\text{O}_5$  ( $\text{M} = \text{Zn}, \text{Mg}$ ): автореф. дис. ... канд. хим. наук : 02.00.01 / Коновалова Вера Владимировна. – Москва, 2009. – 24 с.
20. Ferriol M., Dakki, A., Cohen-Adad, M.T., Foulon, G., Brenier, A., Boulon, G. Growth and characterization of MgO-doped single-crystal fibers of lithium niobate in relation to high temperature phase equilibria in the ternary system  $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-MgO}$  // *Journal of Crystal Growth*. – 1997. – V. 178. – P. 529-538.
21. Abrahams S.C., Levinstein H.J., Reddy J.M. Ferroelectric lithium niobate. 5. Polycrystal X-ray diffraction study between 24 °C and 1200 °C // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1966. – V. 27. – P. 1019-1026.
22. Abrahams S.C., Reddy J.M., Bernstein J.L. Ferroelectric lithium niobate. 3. Single crystal X-ray diffraction study at 24 °C // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1966. – V. 27. – P. 997-1012.
23. Schirmer O.F., Imlau, M., Merschjann, C., Schoke, B. Electron small polarons and bipolarons in  $\text{LiNbO}_3$  // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2009. – V. 21. – P. 123201(1-29).
24. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны / Н.В. Сидоров, Т.Р. Волк, Б.Н. Маврин, В.Т. Калинин. – М.: Наука, 2003. – 255 с.
25. Abrahams S.C., Marsh P. Defect structure dependence on composition in lithium niobate // *Acta Crystallographica Section B*. – 1986. – V. B42. – P. 61-68.
26. Zotov N., Boysen H., Frey F., Metzger T., Born E. Cation substitution models of congruent  $\text{LiNbO}_3$  investigated by X-ray and neutron powder diffraction // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1994. – V. 55. – I. 2. – P. 145-152.

27. Iyi N., Kitamura K., Izumi F., Yamamoto J.K., Hayashi T., Asano H., Kimura S. Comparative study of defect structures in lithium niobate with different compositions // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1992. – V. 101. – P. 340-352.
28. Черная Т.С., Максимов Б.А., Волк Т.Р., Рубинина Н.М., Симонов В.И. Атомы Zn в ниобате лития и механизмы их вхождения в кристалл // *Письма в ЖЭТФ*. – 2001. – Т. 73. – Вып. 2. – P. 110-113.
29. Сидоров Н.В., Теплякова Н.А., Яничев А.А., Палатников М.Н., Макарова О.В., Алёшина Л.А., Кадетова А.В. Особенности структуры и оптические свойства кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$  (3.43-5.84 мол. %) // *Неорганические материалы*. – 2017. – Т. 53. – № 5. – P. 491-497.
30. Volk T., Maximov B., Chernaya T., Rubinina N., Wöhlecke M., Simonov V. Photorefractive properties of  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  crystals related to the defect structure // *Applied Physics B*. – 2001. – V. 72. – P. 647-652.
31. Волк Т.Р., Рубинина Н.М. Нефоторефрактивные примеси в ниобате лития: магний и цинк // *Физика твердого тела*. – 1991. – Т. 33. – № 4. – С. 1192-1201.
32. Iyi N., Kitamura K., Yajima Y., Kimura S. Defect structure model of MgO-doped  $\text{LiNbO}_3$  // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1995. – V. 118. – P. 148-152.
33. Chen K., Li Y., Peng C., Lu Z., Luo X., Xue D. Microstructure and defect characteristics of lithium niobate with different Li concentrations // *Inorganic Chemistry Frontiers*. – 2021. – V. 8. – P. 4006-4013.
34. Palatnikov M.N., Sidorov N.V., Makarova O.V., Manukovskaya D.V., Aleshian L.A., Kadetova A.V. Concentration threshold effect on properties of zinc-doped lithium niobate crystals // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2017. – V. 100. – I. 8. – P. 3703-3711.
35. Шаскольская М.П. Кристаллография: Учеб. Пособие для вузов. – 2-е изд. перераб. и доп. / М.П. Шаскольская. – М.: Высш. шк., 1984. – 376 с.
36. Lerner P., Legras C., Dumas J.P. Stoechiometrie des monocristaux de metaniobate de lithium // *Journal of Crystal Growth*. – 1968. – V. 3. – I. 4. – P. 231-235.
37. Kovács L., Polgár K. Density measurements on  $\text{LiNbO}_3$  crystals confirming Nb substitution for Li // *Crystal Research and Technology*. – 1986. – V. 21. – I. 6. – P. K101-K104.
38. Donnerberg H.J., Tomlinson S.M., Catlow C.R.A. Defects in  $\text{LiNbO}_3$  – II. Computer simulation // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1991. – V. 52. – I. 1. – P. 201-210.
39. Peterson G.E., Carnevale A.  $^{93}\text{Nb}$  NMR linewidths in nonstoichiometric lithium niobate // *The Journal of Chemical Physics*. – 1972. – V. 56. – P. 4848-4851.
40. Abdi F., Fontana M.D., Aillerie M., Bourson P. Coexistence of Li and Nb vacancies in the defect structure of pure  $\text{LiNbO}_3$  and its relationship to optical properties // *Applied Physics A*. – 2006. – V. 83. – P. 427-434.

41. Safaryan F.P., Feigelson R.S., Petrosyan A.M. An approach to the defect structure analysis of lithium niobate single crystals // *Journal of Applied Physics*. – 1999. – V. 85. – P. 8079-8082.
42. Fay H., Alford W.J., Dess H.M. Dependence of second-harmonic phase-matching temperature in LiNbO<sub>3</sub> crystals on melt composition // *Applied Physics Letters*. – 1968. – V. 12. – I. 3. – P. 89-92.
43. Leroux C., Nihoul G., Malovichko G., Grachev V., Boulesteix C. Investigation of correlated defects in non-stoichiometric lithium niobate by high resolution electron microscopy // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1998. – V. 59. – I. 3. – P. 311-319.
44. Maaider K., Masaif N., Khalil A. Stoichiometry-related defect structure in lithium niobate and lithium tantalate // *Indian Journal of Physics*. – 2020. – V. 95. – P. 275-280.
45. Kong Y., Xu J., Chen X., Zhang C., Zhang W., Zhang G. Ilmenite-like stacking defect in nonstoichiometric lithium niobate crystals investigated by Raman scattering spectra // *Journal of Applied Physics*. – 2000. – V. 87. – I. 9. – P. 4410-4414.
46. Сидоров Н.В., Крук, А.А., Яничев, А.А., Палатников, М.Н., Маврин, Б.Н. Температурные исследования спектров комбинационного рассеяния света стехиометрического конгруэнтного кристаллов ниобата лития // *Оптика и Спектроскопия*. – 2014. – Т. 117. – № 4. – С. 577-589.
47. Фононные спектры монокристаллов ниобата лития / Н.В. Сидоров, Б.Н. Маврин, П.Г. Чуфырев, М.Н. Палатников. – Апатиты: Изд-во Кольского научного центра РАН, 2012. – 213 с.
48. Kling A., Marques J.G. Unveiling the defect structure of lithium niobate with nuclear methods // *Crystals*. – 2021. – V. 11. – P. 501-556.
49. Алёшина Л.А., Сидорова, О.В., Кадетова, А.В., Сидоров, Н.В., Теплякова, Н.А., Палатников, М.Н. Упорядоченная подрешетка дефектов в кристалле ниобата лития // *Неорганические материалы*. – 2019. – Т. 55. – № 7. – С. 738-743.
50. Sidorov N.V., Teplyakova, N.A., Palatnikov, M.N., Aleshina, L.A., Sidorova, O.V., Kadetova, A.V. Raman spectroscopy and X-Ray analysis of non-stoichiometric lithium niobate crystals // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2020. – V. 282. – P. 12119(1-7).
51. Schlarb U., Betzler K. Influence of the defect structure on the refractive indices of undoped and Mg-doped lithium niobate // *Physical Review B*. – 1994. – V. 50. – I. 2. – P. 751-757.
52. Katsumata T., Shibata K., Imagawa H. Lattice parameters and Curie temperature of sintered magnesium doped lithium niobate // *Materials Research Bulletin*. – 1994. – V. 29. – I. 5. – P. 559-566.
53. Palatnikov M.N., Sandler V.A., Sidorov N.V., Makarova O.V. Anomalous dielectric and piezoelectric properties and electrical conductivity of heavily doped LiNbO<sub>3</sub>:Zn crystals // *Inorganic Materials*. – 2016. – V. 52. – I. 2. – P. 147-152.

54. Палатников М.Н., Сидоров, Н.В., Макарова, О.В., Кадетова, А.В., Алёшина, Л.А., Панасюк, С.Л., Юдин, И.В., Иванов, Е.В., Заморянская, М.В. Пороговые эффекты и аномалии физических характеристик в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$  // Неорганические материалы. – 2019. – Т. 55. – № 6. – С. 642-649.

55. Фундаментальные аспекты технологии сильно легированных кристаллов ниобата лития: монография / М.Н. Палатников, Н.В. Сидоров, О.В. Макарова, И.В. Бирюкова. – Апатиты: КНИЦ РАН, 2017. – 241с.

56. Abdi F., Aillerie M., Fontana M., Bourson P., Volk T., Maximov B., Sulyanov S., Rubinina N., Wöhlecke M. Influence of Zn doping on electrooptical properties and structure parameters of lithium niobate crystals // Applied Physics B. – 1999. – V. 68. – P. 795-799.

57. Chia C.-T., Lee C.-C., Chang P.-J., Hu M.-L., Hu L.J. Substitution mechanism of ZnO-doped lithium niobate crystal determined by powder x-ray diffraction and coercive field // Applied Physics Letters. – 2005. – V. 86. – P. 182901(1-3).

58. Кадетова А.В. Влияние легирования на структурные особенности ниобата лития: дисс. ... магистра по направлению «Электроника и наноэлектроника» / Кадетова Александра Владимировна. – Петрозаводск, 2018. – 83 с.

59. Bridges F., Castillo-Torres J., Car B., Medling S., Kozina M. EXAFS evidence for a primary  $\text{ZnLi}$  dopant in  $\text{LiNbO}_3$  // Physical Review B. – 2012. – V. 85. – P. 064107(1-12).

60. Valerio M.E.G., Jackson R.A., Bridges F.G. EXAFS simulations in Zn-doped  $\text{LiNbO}_3$  based on defect calculations // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2017. – V. 169. – P. 012003(1-5).

61. Bridges F., Mackeen C., Kovács L. No difference in local structure about a Zn dopant for congruent and stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  // Physical Review B. – 2016. – V. 94. – P. 014101(1-5).

62. Herth P., Granzow, T., Schaniel, D., Woike, Th., Imlau, M., Krätzig, E. Evidence for light-induced hole polarons in  $\text{LiNbO}_3$  // Physical Review Letters. – 2005. – V. 95. – P. 067404(1-4).

63. Поляроны / Сборник под ред. Ю.А. Фирсова. – М.: Наука, 1975. – 423 с.

64. Reichenbach P., Kämpfe T., Thiessen A., Schroder M., Haußmann A., Woike T., Eng L.M. Multiphoton-induced luminescence contrast between antiparallel ferroelectric domains in Mg-doped  $\text{LiNbO}_3$  // Journal of Applied Physics. – 2014. – V. 115. – I. 21. – P. 213509(1-5).

65. Kitaeva G.Kh., Kuznetsov, K.A., Penin, A.N., Shepelev, A.V. Influence of small polarons on the optical properties of Mg: $\text{LiNbO}_3$  crystals // Physical Review B. – 2002. – V. 65. – P. 054304(1-11).

66. Schirmer O.F.  $\text{O}^-$  bound small polarons in oxide materials // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2006. – V. 18. – P. R667-R704.

67. Schirmer O.F., von der Linde D. Two-photon and x-ray induced  $\text{Nb}^{4+}$  and  $\text{O}^-$  small polarons in  $\text{LiNbO}_3$  // *Applied Physics Letters*. – 1978. – V. 33. – P. 35-38.
68. Schirmer O.F., Thiemann O., Wöhlecke M. Defects in  $\text{LiNbO}_3$  –I. Experimental aspects // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1991. – V. 52. – I. 1. – P. 185-200.
69. Vittadello L., Guilbert, L., Fedorenko, S., Bazzan, M. Polaron trapping and migration in iron-doped lithium niobate // *Crystals*. – 2021. – V. 11. – № 3. – P. 302-316.
70. Ахмадуллин И.Ш., Голенищев-Кутузов В.А., Мигачев С.А. Электронная структура глубоких центров в  $\text{LiNbO}_3$  // *Физика твёрдого тела*. – 1998. – Т. 40. – № 6. – P. 1109-1116.
71. Shur V.Ya. Domain engineering in lithium niobate and lithium tantalate: domain wall motion // *Ferroelectrics*. – 2006. – V. 340. – P. 3-16.
72. Midwinter J.E., Warner J. Up-conversion of near infrared to visible radiation in lithium-meta-niobate // *Journal of Applied Physics*. – 1967. – V. 38. – I. 2. – P. 519-523.
73. Dominiak-Dzik G., Ryba-Romanowski W., Palatnikov M.N., Sidorov N.V., Kalinnikov V.T. Dysprosium-doped  $\text{LiNbO}_3$  crystal. Optical properties and effect of temperature on fluorescence dynamics // *Journal of Molecular Structure*. – 2004. – V. 704. – I. 1. – P. 139-144.
74. Ryba-Romanowski W., Sokolska I., Dominiak-Dzik G., Golab S. Investigation of  $\text{LiXO}_3$  ( $\text{X}=\text{Nb}, \text{Ta}$ ) crystals doped with luminescent ions: Recent results // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2000. – V. 300. – I. 2. – P. 152-157.
75. Ryba-Romanowski W., Golab S., Dominiak-Dzik G., Palatnikov M.N., Sidorov N.V. Influence of temperature on luminescence of terbium ions in  $\text{LiNbO}_3$  // *Applied Physics Letters*. – 2001. – V. 78. – I. 23. – P. 3610-3611.
76. Lisiecki R., Macalik B., Kowalski R., Komar J., Ryba-Romanowski W. Effect of temperature on luminescence of  $\text{LiNbO}_3$  crystals single-doped with  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ , or  $\text{Dy}^{3+}$  ions // *Crystals*. – 2020. – V. 10. – I. 11. – P. 1034-1049.
77. Hordvik A., Schlossberg H. Luminescence from  $\text{LiNbO}_3$  // *Applied Physics Letters*. – 1972. – V. 20. – I. 5. – P. 197-199.
78. Harhira A., Guilbert L., Bourson P., Rinnert H. Decay time of polaron photoluminescence in congruent lithium niobate // *Physica Status Solidi (c)*. – 2007. – V. 4. – I. 3. – P. 926-929.
79. Krampf A., Messerschmidt S., Imlau M. Superposed picosecond luminescence kinetics in lithium niobate revealed by means of broadband fs-fluorescence upconversion spectroscopy // *Scientific Reports*. – 2020. – V. 10. – P. 11397(1-12).
80. Fischer C., Wöhlecke M., Volk T., Rubinina N. Influence of the damage resistant impurities Zn and Mg on the UV-excited luminescence in  $\text{LiNbO}_3$  // *Physica Status Solidi (a)*. – 1993. – V. 137. – I. 1. – P. 247-255.

81. Klose F., Wöhlecke M., Kapphan S. Uv-excited luminescence of LiNbO<sub>3</sub> and LiNbO<sub>3</sub>:Mg // *Ferroelectrics*. – 1989. – V. 92. – I. 1. – P. 181-187.
82. Han T.P.J., Jaque F., Bermudez V., Dieguez E. Luminescence of the Cr<sup>3+</sup> R-lines in pure and MgO co-doped near stoichiometric LiNbO<sub>3</sub>:Cr crystals // *Chemical Physics Letters*. – 2003. – V. 369. – I. 5-6. – P. 519-524.
83. Clark M.G., DiSalvo F.J., Glass A.M., Peterson G.E. Electronic structure and optical index damage of iron-doped lithium niobate // *Journal of Chemical Physics*. – 1973. – V. 59. – I. 12. – P. 6209-6219.
84. Ciampolillo M.V., Bazzan M., Sada C., Argiolas N., Zaltron A., Cattaruzza E., Mignoni S., Bourson P., Fontana M.D., Bianconi M. Depth resolved study of the composition and polaron luminescence of Fe:LiNbO<sub>3</sub> diffused crystals // *Ferroelectrics*. – 2009. – V. 389. – I. 1. – P. 142-152.
85. Halliburton L.E., Sweeney K.L., Chen C.Y. Electron spin resonance and optical studies of point defects in lithium niobate // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. – 1984. – V. 1. – I. 2-3. – P. 344-347.
86. Krol D.M., Blasse G., Powell R.C. The influence of the Li/Nb ratio on the luminescence properties of LiNbO<sub>3</sub> // *Journal of Chemical Physics*. – 1980. – V. 73. – I. 1. – P. 163-166.
87. Llopis J., Ballesteros C., González R., Chen Y. Cathodoluminescence emission from LiNbO<sub>3</sub> single crystals // *Journal of Applied Physics*. – 1984. – V. 56. – I. 2. – P. 460-462.
88. Emond M.H.J., Wiegel M., Blasse G. Luminescence of stoichiometric lithium niobate crystals // *Materials Research Bulletin*. – 1993. – V. 28. – P. 1025-1028.
89. Powell R.C., Freed E.E. Laser time-resolved studies of exciton migration in doped lithium niobate // *Journal of Chemical Physics*. – 1979. – V. 70. – I. 10. – P. 4681-4685.
90. Blasse G., De Haart L.G.J. The nature of the luminescence of niobates MNbO<sub>3</sub> (M=Li, Na, K) // *Materials Chemistry and Physics*. – 1986. – V. 14. – I. 5. – P. 481-484.
91. Arizmendi L., Cabrera J.M., Agulló-López F. X-ray induced luminescence of LiNbO<sub>3</sub> // *Solid State Communications*. – 1981. – V. 40. – I. 5. – P. 583-585.
92. García-Cabañes A., Sanz-García J.A., Cabrera J.M., Agulló-López F., Zaldo C., Pareja R., Polgár K., Raksányi K., Fölvári I. Influence of stoichiometry on defect-related phenomena in LiNbO<sub>3</sub> // *Physical Review B*. – 1988. – V. 37. – I. 11. – P. 6085-6091.
93. Blasse G., Brill A. Photoluminescent efficiency of phosphors with electronic transitions in localized centers // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1968. – V. 115. – I. 10. – P. 1067-1075.
94. Grigorjeva L., Pankratov V., Millers D., Corradi G., Polgár K. Relaxation of electronic excitations in LiNbO<sub>3</sub> crystals // *Ferroelectrics*. – 2001. – V. 257. – I. 1. – P. 281-292.

95. Kämpfe T., Haußmann A., Eng L.M., Reichenbach P., Thiessen A., Woike T., Steudtner R. Time-resolved photoluminescence spectroscopy of  $\text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}$  and  $\text{O}^-$  polarons in  $\text{LiNbO}_3$  single crystals // *Physical Review B*. – 2016. – V. 93. – I. 17. – P. 174116(1-8).
96. Messerschmidt S., Krampf A., Freytag F., Imlau M., Vittadello L., Bazzan M., Corradi G. The role of self-trapped excitons in polaronic recombination processes in lithium niobate // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2018. – V. 31. – I. 6. – P. 065701(1-13).
97. Murillo J.G., Herrera G., Vega-Rios A., Flores-Gallardo S., Duarte-Moller A., Castillo-Torres J. Effect of Zn doping on the photoluminescence properties of  $\text{LiNbO}_3$  single crystals // *Optical materials*. – 2016. – V. 62. – P. 639-645.
98. Koppitz J., Schirmer O.F., Kuznetsov A.I. Thermal dissociation of bipolarons in reduced undoped  $\text{LiNbO}_3$  // *Europhysics Letters*. – 1987. – V. 4. – I. 9. – P. 1055-1059.
99. Zhang Y., Guilbert L., Bourson P. Characterization of  $\text{Ti}:\text{LiNbO}_3$  waveguides by micro-Raman and luminescence spectroscopy // *Applied Physics B*. – 2004. – V. 78. – P. 355-361.
100. Kostritskii S.M., Sevostyanov O.G., Bourson P., Aillerie M., Fontana M.D., Kip D. Comparative study of composition dependences of photorefractive and related effects in  $\text{LiNbO}_3$  and  $\text{LiTaO}_3$  crystals // *Ferroelectrics*. – 2007. – V. 352. – I. 1. – P. 61-71.
101. Kostritskii S.M., Aillerie M., Margueron S., Bourson P. Two-photon luminescence of small polarons in reduced  $\text{LiNbO}_3$  crystals // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2010. – V. 15. – P. 012057(1-6).
102. Kostritskii S.M., Aillerie M., Margueron S., Bourson P. Gated luminescence in as-grown and reduced undoped  $\text{LiNbO}_3$  crystals // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2013. – V. 416. – P. 012033(1-6).
103. Reyher H.-J., Schulz R., Thiemann O. Investigation of the optical-absorption bands of  $\text{Nb}^{4+}$  and  $\text{Ti}^{3+}$  in lithium niobate using magnetic circular dichroism and optically detected magnetic-resonance techniques // *Physical Review B*. – 1994. – V. 50. – I. 6. – P. 3606-3619.
104. Harhira A., Guilbert L., Bourson P., Rinnert H. Polaron luminescence in iron-doped lithium niobate // *Applied Physics B*. – 2008. – V. 92. – P. 555-561.
105. Harhira A., Guilbert L., Bourson P., Zhang Y., Rinnert H. Temperature dependence of polaron photoluminescence in congruent lithium niobate // *Ferroelectrics*. – 2006. – V. 341. – I. 1. – P. 137-141.
106. Строганова Е.В. Исследование, синтез и выращивание оптических градиентно-активированных кристаллов на основе ниобата лития: дисс. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.05 / Строганова Елена Валерьевна. – Краснодар, 2017. – 279 с.

107. Trepakov V., Skvortsov A., Kapphan S., Jastrabik L., Vorlicek V. Comparative studies of luminescence in congruent and stoichiometric VTE-treated  $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}$  // *Ferroelectrics*. – 2000. – V. 239. – P. 297-304.
108. Galutskii V.V., Stroganova E.V., Yakovenko N.A. Spectral separation of  $\text{Cr}^{3+}$  optical centers in stoichiometric magnesium-doped lithium niobate crystals // *Optics and Spectroscopy*. – 2011. – V. 110. – I. 3. – P. 401-407.
109. Bourson P., Aillerie M., Cochez M., Ferriol M., Zhang Y., Guilbert L. Characterization of iron substitution process in  $\text{Fe}:\text{LiNbO}_3$  single crystal fibers by polaron measurements // *Optical Materials*. – 2003. – V. 24. – P. 111-116.
110. Simon M., Jermann F., Krätzig E. Light-induced absorption changes in iron-doped  $\text{LiNbO}_3$  // *Optical Materials*. – 1994. – V. 3. – P. 243-250.
111. Holtmann L. A model for the nonlinear photoconductivity of  $\text{BaTiO}_4$  // *Physica Status Solidi (a)*. – 1989. – V. 113. – P. K89-K93.
112. Горелик В.С., Палатников М.Н., Пятыхев А.Ю., Сидоров Н.В., Скрабатун А.В. Оптические свойства кристаллов ниобата лития, легированных ионами меди // *Неорганические материалы*. – 2018. – Т. 54. – № 10. – С. 1071-1078.
113. Горелик В.С., Пятыхев А.Ю., Сидоров Н.В. Фотолюминесценция ниобата лития, легированного медью // *Физика твёрдого тела*. – 2018. – Т. 60. – Вып. 5. – С. 904-909.
114. Фридкин В.М. Сегнетоэлектрики-полупроводники: монография. – М.: Наука, 1976. – 408 с.
115. Chen F.S. Optically induced change of refractive indices in  $\text{LiNbO}_3$  and  $\text{LiTaO}_3$  // *Journal of Applied Physics*. – 1969. – V. 40. – P. 3389-3396.
116. Фридкин В.М., Попов Б.Н. Аномальный фотовольтаический эффект в сегнетоэлектриках // *Успехи физических наук*. – 1978. – Т. 126. – Вып. 4. – P. 657-671.
117. Лазерная коноскопия и фотоиндуцированное рассеяние света в исследованиях свойств нелинейно-оптического кристалла ниобата лития / Н.В. Сидоров, О.Ю. Пикуль, Н.А. Теплякова, М.Н. Палатников. – М.: РАН, 2019. – 350 с.
118. Ashkin A., Tell B., Dziedzic J.M. Laser induced refractive index inhomogeneities and absorption saturation effects in  $\text{CdS}$  // *Journal of Quantum Electronics*. – 1967. – V. QE-3. – I. 10. – P. 400-406.
119. Баласанян Р.Н., Габриелян В.Т., Казарян Л.М. Исследование кристаллов ниобата лития, выращенных из расплава с примесью  $\text{K}_2\text{O}$  // *Доклады НАН РА*. – 2000. – Т. 100. – № 2. – С. 126-133.

120. Ashkin A., Boyd G.D., Dziedzic J.M., Smith R.G., Ballman A.A. Optically-induced refractive index inhomogeneities in  $\text{LiNbO}_3$  and  $\text{LiTaO}_3$  // *Applied Physics Letters*. – 1966. – V. 9. – I. 1. – P. 72-74.
121. Glass A.M. The photorefractive effect // *Optical Engineering*. – 1974. – V. 17. – I. 5. – P. 470-479.
122. Johnston Jr.W.D. Optical index damage in  $\text{LiNbO}_3$  and other pyroelectric insulators // *Journal of Applied Physics*. – 1970. – V. 41. – P. 3279-3285.
123. Amodei J.J. Electron diffusion effects during hologram recording in crystals // *Applied Physics Letters*. – 1971. – V. 18. – I. 1. – P. 22-24.
124. Von der Linde D., Glass A.M., Rodgers K.F. Multiphoton photorefractive processes for optical storage in  $\text{LiNbO}_3$  // *Applied Physics Letters*. – 1974. – V. 25. – I. 3. – P. 155-157.
125. Стурман Б.И. Фотогальванический эффект в средах без центра симметрии и родственные явления / Б.И. Стурман, В.М. Фридкин. – М.: Наука, 1992. – 208 с.
126. Gunter P., Huignard J.-P. *Photorefractive Materials and Their Application 1* / P. Gunter, J.-P. Huignard. – New York: Springer New York, 2006. – 426 p.
127. Булычева А.А. Электропроводность и электронно-дырочные процессы в сильнолегированных окисью магния кристаллах ниобата лития: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / А.А. Булычева. – Томск: Томский политехнический университет, 2005. – 21 с.
128. Ахмадуллин И.Ш., Голенищев-Кутузов В.А., Мигачев С.А., Миронов С.П. Низкотемпературная электропроводность кристаллов ниобата лития конгруэнтного состава // *Физика твердого тела*. – 1998. – Т. 40. – № 7. – С. 1307-1309.
129. Евдокимов С.В., Яценко А.В. Особенности темновой проводимости кристаллов ниобата лития конгруэнтного состава // *Физика твердого тела*. – 2006. – Т. 48. – Вып. 2. – С. 317-320.
130. Kong Y., Liu S., Xu J. Recent advances in the photorefraction of doped lithium niobate crystals // *Materials*. – 2012. – V. 5. – P. 1954-1971.
131. Li Y., Li L., Cheng X., Zhao X. Microscopic properties of Mg in Li and Nb sites of  $\text{LiNbO}_3$  by first-principle hybrid functional: formation and related optical properties // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2017. – V. 121. – P. 8968-8975.
132. Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Теплякова Н.А., Сюй А.В., Киле О.Е., Штарев Д.С. Фотоэлектрические поля и ширина запрещенной зоны в легированных кристаллах ниобата лития // *Неорганические материалы*. – 2018. – Т. 54. – № 6. – С. 611-615.
133. Krätzig E., Schirmer O.F. *Photorefractive centers in electro-optic crystals* // *Photorefractive Materials and Their Application 1. Topics in Applied Physics*, vol. 61. – Berlin: Springer, 1988. – P. 131-166.

134. Jermann F., Simon M., Böwer R., Krätzig E., Schirmer O.F. Light-induced absorption changes in reduced lithium niobate // *Ferroelectrics*. – 1995. – V. 165. – I. 1. – P. 319-327.
135. Wilkinson A.P., Cheetham A.K., Jarman R.H. The defect structure of congruently melting lithium niobate // *Journal of Applied Physics*. – 1993. – V. 74. – P. 3080-3083.
136. Теплякова Н.А., Сидоров Н.В., Палатников М.Н. Структурная и оптическая неоднородность, фоторефрактивные свойства конгруэнтного и стехиометрического кристаллов в кристаллах ниобата лития, легированных цинком // *Перспективные материалы*. – 2016. – №. 4. – С. 19-27.
137. Теплякова Н.А., Сидоров Н.В., Палатников М.Н. Дефектная структура и фоторефрактивные свойства кристаллов двойного легирования  $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}:\text{Mg}$  и  $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}:\text{Zn}$  // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр.* – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2018. – Вып. 10. – С. 628-635.
138. Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Крук А.А., Яничев А.А., Макарова О.В., Теплякова Н.А., Пикуль О.Ю. Оптические кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.21)$  и  $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}(0.009):\text{Mg}(5.04)$  мол. % // *Оптика и Спектроскопия*. – 2014. – Т. 116. – №. 2. – С. 298-305.
139. Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Бирюкова И.В., Щербина О.Б., Калинин В.Т. Гранулированная шихта для выращивания монокристаллов ниобата лития // *Перспективные материалы*. – 2011. – № 2. – С. 93-97.
140. Бирюкова И.В. Высокотемпературный синтез и модификация свойств сегнетоэлектрических монокристаллов и шихты ниобата и танталата лития: дис. ... канд. техн. наук. 02.00.01 / Бирюкова Ирина Викторовна. – Апатиты, 2005. – 132 с.
141. Holtzberg F., Reisman A., Berry M., Berkenblit M. Chemistry of the group VB pentoxides. VI. The polymorphism of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  // *Journal of the American Chemical Society*. – 1957. – V. 79. – № 9. – P. 2039-2043.
142. Kuznetsova E.M., Reznichenko, L.A., Razumovskaya, O.N., Shilkina, L.A. The polymorphism of niobium pentoxide and the properties of alkali metal niobates for ferroelectric piezoceramics // *Technical Physics Letters*. – 2001. – V. 27. – № 3. – P. 189-192.
143. Zibrov I.P., Filonenko, V.P., Werner, P.-E., Marinder, B.-O., Sundberg, M. A new high-pressure modification of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1998. – V. 141. – P. 205-211.
144. Палатников М.Н. Материалы электронной техники на основе сегнетоэлектрических монокристаллов и керамических твердых растворов ниобатов-танталатов щелочных металлов с микро- и наноструктурами: дис. ... д-ра техн. наук. / Палатников Михаил Николаевич. – Апатиты, 2010. – 488 с.

145. Крук А.А. Структурный беспорядок и оптические процессы в кристаллах ниобата лития с низким эффектом фоторефракции: дис. ...канд. физ.-мат. наук. / Крук Александр Александрович. – Апатиты, 2015. – 170 с.
146. Сидоров Н.В., Яничев А.А., Палатников М.Н., Габаин А.А. Эффекты упорядочения структурных единиц катионной подрешетки кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  и их проявление в спектре комбинационного рассеяния света // Оптика и Спектроскопия. – 2014. – Т. 116. – № 2. – С. 306-315.
147. Бобрева Л.А. Физико-химические основы технологий оптически высокосовершенных 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.
148. Баласанян Р.Н., Габриелян В.Т., Коканян Э.П., Фельдвари И. Состав и однородность кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  в их взаимосвязи с условиями выращивания. 1. Влияние электрического поля // Кристаллография. – 1990. – Т. 35. – № 6. – С. 1540-1544.
149. Polgár K., Péter Á., Kovács L., Corradi G., Szaller Z. Growth of stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  single crystals by top seeded solution growth method // Journal of Crystal Growth. – 1997. – V. 177. – I. 3-4. – P. 211-216.
150. Lengyel K., Péter Á., Kovács L., Corradi G., Pálfalvi L., Hebling J., Unferdorben M., Dravecz G., Hajdara I., Szaller Z., Polgár K. Growth, defect structure, and THz application of stoichiometric lithium niobate // Applied Physics Reviews. – 2015. – V. 2. – P. 040601(1-28).
151. Sidorov N.V., Teplyakova N.A., Makarova O.V., Palatnikov M.N., Titov R.A., Manukovskaya D.V., Birukova I.V. Boron influence on defect structure and properties of lithium niobate crystals // Crystals. – 2021. – V. 11. – I. 5. – P. 458(1-37).
152. Теплякова Н.А., Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Сюй А.В., Штарев Д. С. Оптическая однородность и фоторефрактивные свойства стехиометрического и конгруэнтных кристаллов ниобата лития, выращенных из шихты различного генезиса // Неорганические материалы. – 2017. – Т. 53. – № 11. – С. 1211-1217.
153. Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Калинин В.Т. Технология управляемого синтеза монокристаллов и керамик материалов на основе ниобатов-танталатов щелочных металлов // Цветные металлы. – 2000. – № 10. – С. 54-60.
154. Palatnikov M.N., Birukova I.V., Masloboeva S.M., Makarova O.V., Manukovskaya D.V., Sidorov N.V. The search of homogeneity of  $\text{LiNbO}_3$  crystals grown of charge with different genesis // Journal of Crystal Growth. – 2014. – V. 386. – P. 113-118.
155. Палатников М.Н., Бирюкова И.В., Маслбоева С.М., Макарова О.В., Кравченко О.Э., Яничев А.А., Сидоров Н.В. Сравнение структуры и оптической однородности кристаллов

LiNbO<sub>3</sub>(Mg), выращенных из шихты различного генезиса // Неорганические материалы. – 2013. – Т. 49. – № 7. – С. 765-770.

156. Палатников М.Н., Маслобоева С.М., Бирюкова И.В., Макарова О.В., Сидоров Н.В., Ефремов В.В. Влияние способа приготовления твердых прекурсоров Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:Mg на характеристики полученных на их основе кристаллов LiNbO<sub>3</sub>:Mg // Журнал неорганической химии. – 2014. – Т. 59. – № 3. – С. 318-322.

157. Палатников М.Н., Бирюкова И.В., Ефремов И.Н., Маслобоева С.М. Сравнение оптических характеристик монокристаллов LiNbO<sub>3</sub>:Zn, выращенных из шихты различного генезиса // Сборник материалов V Всероссийской научной конференции «Проблемы рационального использования природного и техногенного сырья Баренц-региона в технологии строительных и технических материалов», г. Апатиты, 12-15 ноября – Апатиты: КНЦ РАН, 2013. – С. 152-154.

158. Маслобоева С.М., Калинин В.Т., Залкинд О.А., Кадырова Г.И., Кузнецов В.Я. Получение пентаоксида ниобия с примесью ионов Zn<sup>2+</sup> для выращивания монокристаллов ниобата лития // Цветные металлы. – 2012. – № 5. – С. 89-92.

159. Маслобоева С.М., Ефремов И.Н., Бирюкова И.В., Палатников М.Н. Получение и исследование монокристалла ниобата лития, легированного бором // Неорганические материалы. – 2020. – Т. 56. – № 11. – С. 1208-1214.

160. Палатников М.Н., Бирюкова И.В., Макарова О.В., Ефремов В.В., Кравченко О.Э., Скиба В.И., Сидоров Н.В., Ефремов И.Н. Выращивание сильно легированных кристаллов LiNbO<sub>3</sub>:<Zn> // Неорганические материалы. – 2015. – Т. 51. – № 4. – С. 428-432.

161. Palatnikov M.N., Biryukova I.V., Makarova O.V., Sidorov N.V., Efremov V.V., Efremov I.N., Teplyakova N.A., Manukovskaya D.V. Research of concentration conditions for growth of strongly doped LiNbO<sub>3</sub>:Zn single crystals // Advanced Materials. Springer Proceedings in Physics. – 2016. – V. 175. – P. 87-99.

162. Палатников, М.Н., Сидоров Н.В., Макарова О.В., Бирюкова И.В. Особенности послеростовой термической и электрохимической обработки номинально чистых и сильно легированных кристаллов ниобата лития // Известия РАН. Серия физическая. – 2018. – Т. 82. – № 3. – С. 360-363.

163. Палатников М.Н., Сандлер В.А., Сидоров Н.В., Ефремов И.Н., Макарова О.В. Оценка степени униполярности кристаллов LiNbO<sub>3</sub> при исследовании их статических и динамических пьезоэлектрических свойств // Неорганические материалы. – 2020. – Т. 56. – № 11. – С.1215-1220.

164. Палатников М.Н., Сандлер В.А., Сидоров Н.В., Ефремов И.Н., Макарова О.В. Методы контроля степени униполярности крупногабаритных кристаллов LiNbO<sub>3</sub> // Приборы и техника эксперимента. – 2020. – № 3. – С. 104-108.

165. Ростовые и технологические дефекты кристаллов ниобата лития различного химического состава / М.Н. Палатников, О.В. Макарова, Н.В. Сидоров. – Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2018. – 90 с.

166. Палатников М.Н., Щербина О.Б., Маслобоева С.М., Ефремов В.В. Микроструктура, электрические и механические свойства керамики танталата лития, полученной методом золь-гель синтеза // Журнал неорганической химии. – 2020. – Т. 65. – № 3. – Р. 413-419.

167. Ivanova E.V., Kravets V.A., Orekhova K.N., Gusev G.A., Trofimov A.N., Yagovkina M.A., Zamoryanskaya M.V., Masloboeva S.M., Shcherbina O.B., Averin A.A. Synthesis and luminescent properties of gadolinium tantalum niobates  $Gd(Nb_xTa_{1-x})O_4$  // Optics and Spectroscopy. – 2019. – Т. 127. – № 6. – С. 1011-1017.

168. Фесенко Е.Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество / Е.Г. Фесенко. – М.: Атомиздат, 1972. – 248 с.

169. Blistanov A.A., Zadneprovskii B.I., Ivanov M.A., Kochurikhin V.V., Petrakov V.S., Yakimova I.O. Luminescence of crystals of divalent tungstates // Crystallography Reports. – 2005. – V. 50. – I. 2. – P. 284-290.

170. Yang M., Liu X., Hou T., Du L., Wang Q., Chang B., Li B., Liu J., Deng G., Kityk I.V. Synthesis and luminescent properties of  $GdNbO_4:Bi^{3+}$  phosphors via high temperature high pressure // Journal of Alloy and Compounds. – 2017. – V. 723. – P. 1-8.

171. Kim J.M., Han B.Y., Lee H.J., Yoo J.S. A blue-emitting  $Gd(Nb,P)O_4:Bi^{3+}$  phosphor for cold cathode fluorescent lamp applications // Electrochemical and Solid-State Letters. – 2008. – V. 11. – I. 11. – P. E-29-E32.

172. Беликов М.Л., Седнева Т.А., Локшин Э.П. Синтез, свойства и фотокаталитическая активность в видимом свете нестехиометрических композитов на основе диоксида титана // Неорганические материалы. – 2020. – Т. 56. – № 7. – С. 762-773.

173. Инфракрасная спектроскопия систем пониженной размерности: Учебное пособие / А.И. Ефимова, Л.А. Головань, П.К. Кашкаров, В.М. Сенявин, В.Ю. Тимошенко. – СПб.: Изд-во «Лань», 2016. – 246 с.

174. Kovács L., Ruschhaupt G., Polgár K., Corradi G., Wöhlecke M. Composition dependence of the ultraviolet absorption edge in lithium niobate // Appl. Phys. Lett. – 1997. – V. 70. – P. 2801-2803.

175. Urbach F. The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic absorption of solids // Physical Review. – 1953. – V. 92. – P. 1324-1324.

176. Fakhri M.A., Salim E.T., Abdulwahhab A.W., Hashim U., Munshid M.A., Salim Z.T. The effect of annealing temperature on optical and photoluminescence properties of  $LiNbO_3$  // Surface Review and Letters. – 2019. – V. 26. – I. 10. – P. 1950068(1-11).

177. Bhatt R., Bhaumik I., Ganesamoorthy S., Karnal A.K., Swami M.K., Patel H.S., Gupta P.K. Urbach tail and bandgap analysis in near stoichiometric LiNbO<sub>3</sub> crystals // *Physics Status Solidi A*. – 2012. – V. 209. – I. 1. – P. 176-180.
178. Мосс Т. Полупроводниковая оптоэлектроника / Т. Мосс, Г. Баррел, Б. Эллис перевод с английского А.А. Гиппиуса, А.Н. Ковалева, под ред. С.А. Медведева. – М.: Изд-во «Мир», 1976. – 428 с.
179. Coulter J.B., Birnie D.P. Assessing Tauc plot slope quantification: ZnO thin films as a model system // *Physics Status Solidi B*. – 2017. – V. 255. – I. 3. – P. 1700393(1-7).
180. 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.
181. Gopalan V., Mitchell T.E., Furukawa Y., Kitamura K. The role of nonstoichiometry in 180° domain switching of LiNbO<sub>3</sub> crystals // *Applied Physics Letters*. – 1998. – V. 72. – P. 1981-1983.
182. Сидоров Н.В., Пикуль О.Ю., Крук А.А., Теплякова Н.А., Яничев А.А., Палатников М.Н. Комплексные исследования структурной и оптической однородностей кристаллов ниобата лития с низким эффектом фоторефракции методами коноскопии, фотоиндуцированного светорассеяния и комбинационного рассеяния // *Оптика и Спектроскопия*. – 2015. – Т. 118. – № 2. – P. 273-282.
183. Sidorov N.V., Palatnikov M.N. Raman spectra of lithium niobate crystals heavily doped with zinc and magnesium // *Optics and Spectroscopy*. – 2016. – V. 121. – I. 6. – P. 842-850.
184. Сидоров Н.В., Теплякова Н.А., Титов Р.А., Палатников М.Н. Фотоэлектрические поля и особенности вторичной структуры номинально чистых кристаллов ниобата лития, выращенных из шихты, легированной бором // *Журнал технической физики*. – 2020. – Т. 90. – Вып. 4. – P. 652-659.
185. Serrano M.D., Bermúdez V., Arizmendi L., Diéguez E. Determination of the Li/Nb ratio in LiNbO<sub>3</sub> crystals grown by Czochralski method with K<sub>2</sub>O added to the melt // *Journal of Crystal Growth*. – 2000. – V. 210. – P. 670-676.
186. Salloum M.Y., Grunsky O.S., Man'shina A.A., Tver'yanovich A.S., Tvir'yanovich Y.S. Investigation of lithium niobate composition by optical spectroscopy methods // *Russian Chemical Bulletin*. – 2009. – V. 58. – I. 11. – P. 2228-2232.
187. Bhatt R., Bhaumik I., Ganesamoorthy S., Bright R., Soharab M., Karnal A.K., Gupta P.K. Control of intrinsic defects in lithium niobate single crystal for optoelectronic applications // *Crystals*. – 2017. – V. 7. – P. 23-43.
188. Thierfelder C., Sanna S., Schindlmayr A., Schmidt W.G. Do we know the band gap of lithium niobate // *Physics Status Solidi C*. – 2010. – V. 7. – I. 2. – P. 362-365.

189. Гуртов В.А. Физика твердого тела для инженеров: учеб. Пособие. Издание 2-е, доп. / В.А. Гуртов, Р.Н. Осауленко. – М.: Техносфера, 2012. – 560 с.
190. Palatnikov M., Sidorov N., Kadetova A., Makarova O. Growth and concentration dependences of properties of LiNbO<sub>3</sub>:Tb crystals grown in a single technological cycle // *Optical Materials*. – 2021. – V. 122. – P. 111755(1-10).
191. Sanna S., Neufeld S., Rusing M., Berth G., Zrenner A., Schmidt W.G. Raman scattering efficiency in LiTaO<sub>3</sub> and LiNbO<sub>3</sub> crystals // *Physical Review B*. – 2015. – V. 91. – P. 224302(1-9).
192. Фононные спектры монокристаллов ниобата лития / Н.В. Сидоров, Б.Н. Маврин, П.Г. Чуфырев, М.Н. Палатников. – Апатиты: Изд-во Кольского научного центра РАН, 2012. – 213 с.
193. Sidorov N.V., Palatnikov M.N., Gorelik V.S., Sverbil P.P. Second-order Raman spectra of a LiNbO<sub>3</sub>:Tb crystal // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2022. – V. 266. – P. 120445(1-5).
194. Anikiev A.A., Sidorov N.V., Palatnikov M.N., Umarov M.F., Anikieva E.N. Parametrization of nonstoichiometric lithium niobate crystals with different states of defectivity // *Optical Materials*. – 2021. – V. 111. – P. 110729(1-12).
195. Райк А.В., Бедрина М.Е. Моделирование процесса адсорбции воды на поверхности кристаллов // *Вестник Санкт-Петербургского университета*. – 2011. – Вып. 10. – № 2. – С. 67-75.
196. Симаков И.Г., Гулгенов Ч.Ж., Гомбоев Р.И. Взаимодействие поверхностных акустических волн с адсорбированной водой на поверхности ниобата лития // *Вестник Бурятского государственного университета. Химия. Физика*. – 2009. – № 3. – С. 167-171.
197. Сосунов А.В., Пономарев Р.С., Юрьев В.А., Волынцев А.Б. Влияние структуры и механических свойств приповерхностного слоя монокристаллов ниобата лития на процесс производства интегрально-оптических схем // *Автометрия*. – Т. 53. – № 1. – С. 100-106.
198. Tumuluri A., James Raju K.C. Luminescence of LiNbO<sub>3</sub> Polycrystalline Ceramics: Effect of Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Doping // *Ceramics international*. – 2014. – V. 40. – P. 3371-3377.
199. Шрайвер Д. Неорганическая химия. В 2-ч т. Т. 1 / Д. Шрайвер, П. Эткинс. Пер. с англ. М.Г. Розовой, С.Я. Истомина, М.Е. Тамм, под ред. В.П. Зломанова. – М.: Мир, 2004. – 679 с.
200. Ding S., Zhang H., Zhang Q., Chen Y., Dou R., Peng F., Liu W., Sun D. Experimental and first principle study of the structure, electronic, optical and luminescence properties of M-type GdNbO<sub>4</sub> phosphor // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2018. – V. 262. – P. 87-93.
201. Blasse G., Brill A. Luminescence phenomena in compounds with fergusonite structure // *Journal of Luminescence*. – 1970. – V. 3. – P. 109-131.

202. Яковлев В.Ю., Кабанова Е.В., Вебер Т., Пауфлер П. Короткоживущие центры окраски и люминесценция в облученных импульсными электронными пучками кристаллах  $\text{LiNbO}_3$  // Физика твёрдого тела. – 2001. – Т. 43. – Вып. 8. – С. 1520-1524.
203. Malovichko G.I., Grachev V.G., Kokanyan E.P., Schirmer O.F., Betzler K., Gather B., Jermann F., Klauer S., Schlarb U., Wöhlecke M. Characterization of stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  grown from melts containing  $\text{K}_2\text{O}$  // Applied Physics A. – 1993. – V. 56. – P. 103-108.
204. Nahm H.H., Park C.H. First-principles study of microscopic properties of the Nb antisite in  $\text{LiNbO}_3$ : comparison to phenomenological polaron theory // Physical Review B. – 2008. – V. 78. – P. 184108(1-7).
205. Сидоров Н.В., Антонычева Е.А., Сүй А.В., Палатников М.Н. Фоторефрактивные свойства монокристаллов ниобата лития стехиометрического состава // Кристаллография. – 2010. – Т. 55. – № 6. – С. 1079-1084.
206. Palatnikov M.N., Kadetova A.V., Aleshina L.A., Sidorova O.V., Sidorov N.V., Biryukova I.V., Makarova O.V. Growth, structure, physical and chemical characteristics in a series of  $\text{LiNbO}_3\text{:Er}$  crystals of different composition grown in one technological cycle // Optics & Laser Technology. – 2022. – V. 147. – P. 107671(1-9).
207. Krampf A., Imlau M., Suhak Y., Fritze H., Sanna S. Evaluation of similarities and differences of  $\text{LiTaO}_3$  and  $\text{LiNbO}_3$  based on high-T-conductivity, nonlinear optical fs-spectroscopy and ab initio modeling of polaronic structures // New Journal of Physics. – 2021. – V. 23. – P. 033016(1-15).
208. Теплякова Н.А., Смирнов М.В., Сидоров Н.В., Палатников М.Н. Дефекты и некоторые физические свойства номинально чистых и легированных цинком кристаллов ниобата лития // Физика твёрдого тела. – 2021. – Т. 63. – Вып. 8. – С. 1132-1140.
209. Теплякова Н.А., Сидоров Н.В., Палатников М.Н. Фоторефрактивные свойства и оптическая однородность кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  (6.0 вес.%  $\text{K}_2\text{O}$ ) // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2019. – Вып. 11. – 241-248 с.
210. Xue D., Betzler K., Hesse H. Induced Li-site vacancies and non-linear optical behavior of doped lithium niobate crystals // Optical Materials. – 2001. – V. 16. – P. 381-387.
211. Hristea A., Popovici E.-J., Muresan L., Stefan M., Grecu R., Johansson A., Boman M. Morpho-structural and luminescent investigations of niobium activated yttrium tantalate powders // Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – V. 471. – P. 524-529.
212. Wolten G.M. The structure of the  $M'$ -phase of  $\text{YTao}_4$ , a third fergusonite polymorph // Acta Crystallographica. – 1967. – V. 23. – P. 939-944.

213. Brunckova H., Medvecký L., Mudra E., Kovalčíková A., Girman V. Structural properties of gadolinium orthoniobate and orthotantalate thin films prepared by sol-gel method // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – V. 735. – P. 1111-1118.

214. Popovici E.J., Imre-Lucaci F., Muresan L., Stefan M., Bica E., Grecu R., Indrea E. Spectral investigations on niobium and rare earth activated yttrium tantalate powders // *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. – 2008. – V. 10. – I. 9. – P. 2334-2337.

215. Lee S.K., Chang H., Han C.-H., Kim H.-J., Jang H. G., Park H.D. Electronic structures and luminescence properties of  $\text{YNbO}_4$  and  $\text{YNbO}_4:\text{Bi}$  // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2001. – V. 156. – P. 267-273.

216. Liu X., Lü Y., Chen C., Luo S., Zeng Y., Zhang X., Shang M., Li C., Lin J. Synthesis and luminescence properties of  $\text{YNbO}_4:\text{A}$  ( $\text{A} = \text{Eu}^{3+}$  and/or  $\text{Tb}^{3+}$ ) nanocrystalline phosphors via a sol-gel process // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2014. – V. 118. – P. 27516-27524.

217. Shin S.H., Jeon D.Y., Suh K.S. Charge-transfer nature in luminescence of  $\text{YNbO}_4:\text{Bi}$  blue phosphor // *Journal of Applied Physics*. – 2001. – V. 90. – № 12. – P. 5986-5990.

218. Tian X., Dou H., Wu L. Non-contact thermometry with dual-activator luminescence of  $\text{Bi}^{3+}/\text{Sm}^{3+}:\text{YNbO}_4$  phosphor // *Ceramics International*. Part A. – 2020. – V. 46. – № 8. – P. 10641-10646.

219. Nazarov M., Kim Y.J., Lee E.Y., Min K.-I., Jeong M.S., Lee S.W., Noh D.Y. Luminescence and Raman studies of  $\text{YNbO}_4$  phosphors doped by  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$  and  $\text{Al}^{3+}$  // *Journal of Applied Physics*. – 2010. – V. 107. – P. 103104(1-7).

220. Bacci M., Porcinai S., Mihóková E., Nikl M., Polák K. Structured emission of tetrahedral complexes due to Jahn-Teller and pseudo Jahn-Teller effects // *Physical Review B*. – 2001. – V. 64. – P. 104302(1-6).

221. Hirano M., Dozono H. Direct formation and luminescence properties of yttrium niobate  $\text{YNbO}_4$  nanocrystals via hydrothermal method // *Journal of the American Chemical Society*. – 2013. – V. 96. – № 11. – P. 3389-3393.

222. Singh A.K., Singh S.K., Gupta B.K., Prakash R., Rai S.B. Probing a highly efficient dual mode: down-upconversion luminescence and temperature sensing performance of rare-earth oxide phosphors // *Dalton Transactions*. – 2013. – V. 42. – P. 1065-1072.

223. Пустоваров В.А. Люминесценция твердых тел: учебное пособие / В. А. Пустоваров. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2017. – 128 с.

224. Палатников М.Н., Щербина О.Б., Маслбоева С.М., Ефремов В.В., Иваненко Д.В., Владимирова С.В. Структура и свойства керамики ниобата лития, полученной из шихты различного генезиса // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и*

наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2017. – Вып. 9. – С. 356-362.

225. Zheng K., Liu Z., Lv C., Qin W. Temperature sensor based on the UV upconversion luminescence of  $Gd^{3+}$  in  $Yb^{3+}$ - $Tm^{3+}$ - $Gd^{3+}$  codoped  $NaLuF_4$  microcrystals // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2013. – V. 1. – P. 5502-5507.

226. Voloshyna O., Boiaryntseva I., Spassky D., Sidletskiy O. Luminescence properties of the yttrium and gadolinium tantaloniobates // *Solid State Phenomena*. – 2015. – V. 230. – P. 172-177.

227. Сидоров Н.В., Теплякова Н.А., Палатников М.Н. Особенности дефектной структуры кристаллов ниобата лития разного состава и их влияние на оптические и электрические свойства // *Журнал структурной химии*. – 2021. – Т. 62. – № 8. – С. 1286-1295.

228. Блистанов А.А., Любченко В.М., Горюнова А.Н. Рекомбинационные процессы в кристаллах  $LiNbO_3$  // *Кристаллография*. – 1998. – Т. 43. – № 1. – С. 86-91.

229. Polgár K., Kovács L., Földvári I., Cravero I. Spectroscopic and electrical conductivity investigation of Mg doped  $LiNbO_3$  single crystals // *Solid State Communications*. – 1986. – V. 59. – I. 6. – P. 375-379.

230. Lengyel K., Kovács L., Péter Á., Polgár K., Corradi G. The effect of stoichiometry and Mg doping on the Raman spectra of  $LiNbO_3:Mg$  crystals // *Applied Physics B*. – 2007. – V. 87. – P. 317-322.

231. Chen Y., Yan W., Guo J., Chen S., Zhang G. Effect of Mg concentration on the domain reversal of Mg-doped  $LiNbO_3$  // *Applied Physics Letters*. – 2005. – V. 87. – P. 212904(1-3).

232. Kumaragurubaran S., Takekawa S., Nakamura M., Ganesamoorthy S., Terabe K., Kitamura K. Domain inversion and optical damage in Zn doped near-stoichiometric lithium niobate crystal // *Conference on Lasers & Electro-Optics*. – 2005. – V. 1. – P. 393-395.

233. Lv J., Li C., Chai Z. Defect luminescence and its mediated physical properties in  $ZnO$  // *Journal of Luminescence*. – 2019. – V. 208. – P. 225-237.

234. Reichenbach P., Kämpfe T., Thiessen A., Schroder M., Haußmann A., Woike T., Eng L.M. Multiphoton-induced luminescence contrast between antiparallel ferroelectric domains in Mg-doped  $LiNbO_3$  // *Journal of Applied Physics*. – 2014. – V. 115. – P. 213509(1-5).

235. Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Бобрева Л.А., Новикова Н.Н. Проявление структурных особенностей кристаллов  $LiNbO_3:Zn$  и  $LiNbO_3:Mg$  в спектре ИК-поглощения в области валентных колебаний ОН-групп // *Неорганические материалы*. – 2017. – Т. 53. – № 7. – С. 727-731.