

УДК 535.37546.882

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛОВ $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (0.03–5.50 мол. % ZnO) РАЗЛИЧНОГО ГЕНЕЗИСА

© 2020 г. Н. В. Сидоров¹, М. В. Смирнов¹, *, М. Н. Палатников¹

¹Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФИЦ “Кольский научный центр Российской академии наук”, Академгородок, 26а, Апатиты, Мурманская обл., 184209 Россия

*e-mail: max-17000@yandex.ru

Поступила в редакцию 12.07.2019 г.

После доработки 05.12.2019 г.

Принята к публикации 23.01.2020 г.

Показано, что кристалл $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (4.69 мол. % ZnO), выращенный из шихты, синтезированной с использованием гомогенно легированного прекурсора Nb_2O_5 , имеет меньшее число центров люминесценции по сравнению с кристаллом $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (4.60 мол. % ZnO), полученным методом прямого легирования. В кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, полученных методом прямого легирования, с повышением концентрации ZnO до 4.60 мол. % наблюдается монотонное изменение интенсивности всех полос люминесценции. При концентрации ~ 4.60 мол. % ZnO происходит скачок интенсивности всех полос, что свидетельствует о структурной перестройке в кристалле центров люминесценции.

Ключевые слова: монокристалл ниобата лития, прямое и гомогенное легирование, фотолюминесценция, центры свечения, дефекты

DOI: 10.31857/S0002337X20060135

ВВЕДЕНИЕ

Актуальной задачей является создание новых функциональных материалов для оптических преобразователей на периодически поляризованных доменных структурах на основе нелинейно-оптического кристалла ниобата лития (LiNbO_3) [1–4]. Для преобразования лазерного излучения в настоящее время используются конгруэнтные кристаллы LiNbO_3 ($\text{Li}/\text{Nb} = 0.946$) и кристаллы LiNbO_3 , сильно легированные магнием (5.0 мол. % MgO) [1, 2]. Перспективным материалом могут быть кристаллы LiNbO_3 , легированные цинком, поскольку они, кроме высокой оптической стойкости и композиционной однородности, обладают существенно более низкими значениями напряженности коэрцитивного поля (2.7–3.5 кВ/мм) [3]. Лимитирующими факторами для преобразования лазерного излучения в кристаллах LiNbO_3 являются фоторефракция и фотолюминесценция. Фоторефрактивные свойства кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ в широком диапазоне концентраций легирующей добавки исследованы в работах [3, 5]. Люминесцентные свойства номинально чистых и легированных кристаллов LiNbO_3 во многом определяются точечными дефектами катионной подрешетки в виде неправильно расположенных основных (Li^+ и Nb^{5+}), примесных катионов M ($M = \text{Mg}^{2+}$, Zn^{2+} , Gd^{3+} и др.) и вакантных октаэдров,

образующих локальные уровни в запрещенной зоне [4, 5]. Дефекты Nb_{Li} являются электронными ловушками, а дефекты V_{Li} – дырочными с энергией захвата дырки $E_t = -0.44$ эВ [5]. Кроме того, легирование приводит к изменению поляризуемости кислородных октаэдров O_6 , влияющих на особенности люминесценции [4, 5].

Вхождение катионов Zn^{2+} в конгруэнтный кристалл LiNbO_3 характеризуется двумя концентрационными порогами: при ≈ 3.0 и ≈ 7.0 мол. % ZnO , при которых скачком изменяются некоторые физические характеристики кристалла [4, 6, 7]. В области первого концентрационного порога (в диапазоне $0 \leq [\text{ZnO}] \leq 4.0$ мол. %) происходит исчезновение преимущественно дефектов Nb_{Li} вследствие плавного вытеснения их катионами Zn^{2+} [4, 6, 7]. В области второго концентрационного порога ($4.0 \leq [\text{ZnO}] \leq 8.0$ мол. %) – исчезновение дефектов V_{Li} [3, 5–7]. При ~ 7.0 мол. % ZnO происходит наиболее полное подавление фоторефракции [3]. Однако столь сильно легированные кристаллы отличаются высокой композиционной неоднородностью и для практических применений непригодны. В то же время, в диапазоне концентраций $0 \leq [\text{ZnO}] \leq 5.0$ мол. % кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$ обладают достаточно высокой композиционной однородностью [3]. В работе [3] показано, что наиболее целесообразно для прак-

Таблица 1. Примесный состав шихты и исследованных кристаллов ниобата лития

Примесь	Концентрация примеси в шихте $\times 10^4$, мас. %	Содержание примеси в кристалле, мас. %	
		верх були	низ були
Mn, V, Mg, Sn, Cu	<1	$<5 \times 10^{-4}$	$<5 \times 10^{-4}$
Pb, Ni, Cr	<1	$<1 \times 10^{-3}$	$<1 \times 10^{-3}$
Co, Mo	<4	$<1 \times 10^{-3}$	$<1 \times 10^{-3}$
Si, Fe	<10	$<1 \times 10^{-3}$	$<1 \times 10^{-3}$
Ti	<5	$<1 \times 10^{-3}$	$<1 \times 10^{-3}$
Al	<10	$<5 \times 10^{-4}$	$<5 \times 10^{-4}$
Zr	<30	$<1 \times 10^{-2}$	$<1 \times 10^{-2}$
Ca	<10	$<5 \times 10^{-3}$	$<5 \times 10^{-3}$
Te, Sb	<10	–	–
Bi	<4	–	–
$t_C, ^\circ\text{C}$	–	1145.0	1145.0

тических применений в качестве материала с низким эффектом фоторефракции использовать кристаллы с концентрацией ~ 4.6 мол. % ZnO.

В данной работе исследованы люминесцентные свойства серии кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (0.03–5.50 мол. % ZnO) различного генезиса. Результаты исследований сравнивались с результатами, для номинально чистых конгруэнтного кристалла ($\text{LiNbO}_3_{\text{конг}}$) и стехиометрического кристалла ($\text{LiNbO}_3_{\text{стех}}$: 6.0 мол. % K_2O), $\text{Li}/\text{Nb} \approx 1$, выращенного по технологии HTSSG (High temperature top speed solution growth). Некоторые оптические свойства кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (0.03–5.50 мол. % ZnO) ранее исследовались в работах [3, 5, 8–11].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (0.04–5.50 мол. % ZnO) выращивали методом Чохральского. Кристалл $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$ (4.69 мол. %) был выращен из гомогенно легированной шихты, полученной с использованием прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Zn}$ [12, 13]. Технология получения шихты и кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (4.69 мол. % ZnO) изложена в работе [13]. Остальные кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ получены методом прямого легирования: легирующая добавка ZnO вводится в шихту LiNbO_3 [14]. Для выращивания кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ использовалась гранулированная шихта конгруэнтного состава [15]. Примесный состав шихты и исследованных кристаллов приведен в табл. 1.

Все исследованные кристаллы монодоменизируются методом высокотемпературного электродиффузионного отжига при охлаждении образцов со скоростью $20^\circ\text{C}/\text{ч}$ в температурном интервале $\sim 1240\text{--}890^\circ\text{C}$ в условиях приложения электриче-

ского напряжения. Образцы для исследований вырезались из монодоменизированных кристаллов в форме прямоугольных параллелепипедов (размеры $\sim 8 \times 7 \times 6$ мм), ребра которых совпадали по направлению с кристаллофизическими осями X, Y, Z (Z – полярная ось кристалла). Грани параллелепипедов тщательно полировались.

Регистрация спектров фотолюминесценции проводилась спектрографом SL100M (Solar TII) с ПЗС-детектором (FLICCDML0673710) при возбуждении непрерывным He–Cd-лазером ($\lambda_{\text{возб}} = 325$ нм) мощностью 15 мВт. Для уменьшения случайных флуктуаций сигнала ПЗС-матрица охлаждалась элементом Пельтье до -30°C . Время экспозиции составляло 1 с. Ширина входной щели монохроматора равна 0.25 мм. Из каждого фотолюминесцентного спектра вычитался фоновый сигнал.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены спектры фотолюминесценции кристаллов $\text{LiNbO}_3_{\text{стех}}$, $\text{LiNbO}_3_{\text{конгр}}$ и серии кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (0.03–5.50 мол. % ZnO). Спектры всех кристаллов состоят из широкой сложной полосы люминесценции с основным максимумом в области 446–449 нм, с одним побочным максимумом в коротковолновой области 423–427 нм и с несколькими побочными максимумами в длинноволновой области спектра. При этом относительная интенсивность побочных максимумов уменьшается по мере увеличения длины волны (рис. 2а). Кроме того, в спектрах некоторых кристаллов присутствует слабый максимум в коротковолновой области вблизи 398 нм (см. рис. 1).

В табл. 2 приведены значения длин волн, ширины и относительных интенсивностей отдельных полос люминесценции после разложения экспериментального спектра на составляющие. На рис. 26 приведена зависимость интенсивности полос люминесценции от концентрации цинка в кристалле. Из рис. 26 и табл. 2 видно, что по мере увеличения содержания ZnO в кристалле от 0.03 до 4.52 мол. % происходит увеличение интенсивности полос с максимумами при 511 и 549 нм. В то же время интенсивность практически не меняется для полос с максимумами при 425 и 476 нм. При концентрации ~4.61 мол. % ZnO для всех полос наблюдается скачок интенсивности.

Необходимо отметить, что интенсивность полос люминесценции в спектре кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (4.69 мол. % ZnO) гомогенного легирования отличается от интенсивности полос в спектре близкого по составу кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (4.61 мол. % ZnO) прямого легирования. Интенсивность всех полос люминесценции в спектре кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (4.69 мол. % ZnO) заметно меньше, чем в спектре кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (4.61 мол. % ZnO), за исключением полосы при 447 нм (см. рис. 26). Учитывая, что каждый максимум люминесценции со-

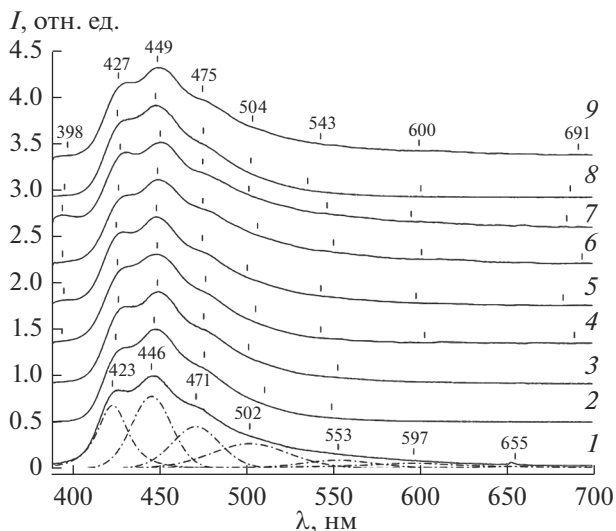


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции кристаллов (пунктиром показаны полосы люминесценции после разложения спектра на составляющие): LiNbO_3 стех (6.0 мол. % K_2O) (1), LiNbO_3 конгр (2), $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (0.03) (3), $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (1.12) (4), $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (2.01) (5), $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (4.52) (6), $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (4.61) (7), $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (4.69) (8), $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (5.50 мол. % ZnO) (9).

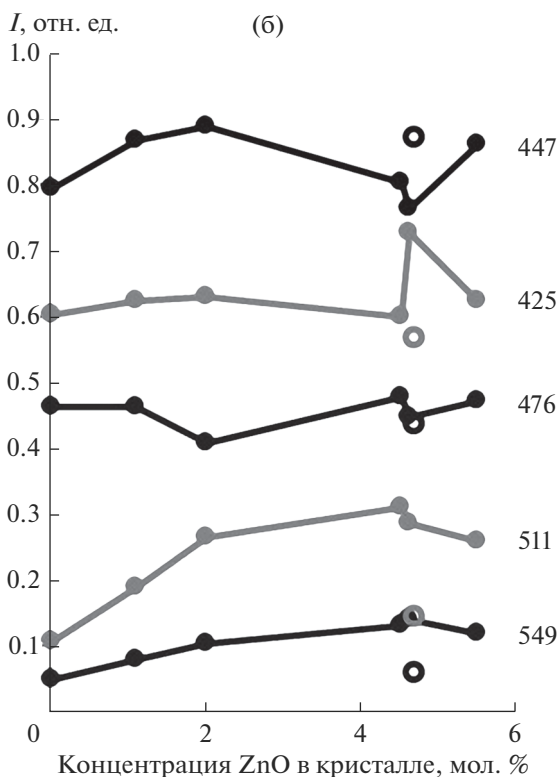
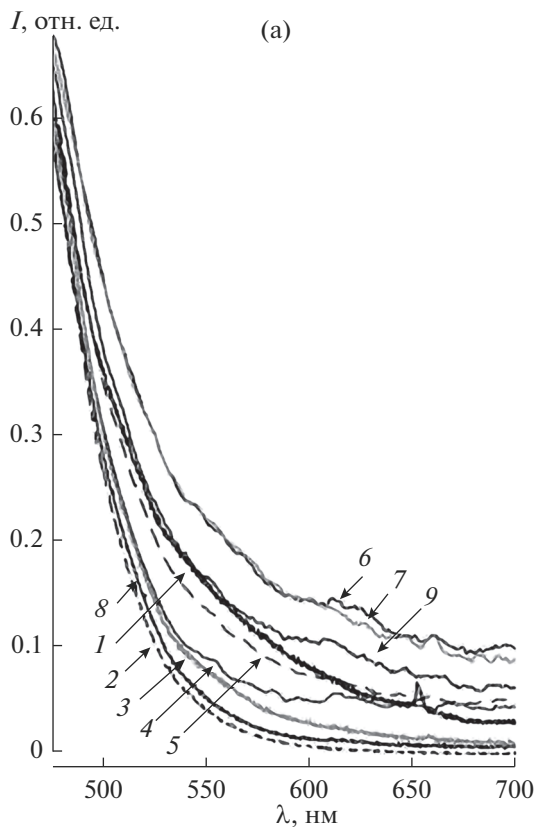


Рис. 2. Фрагменты спектров фотолюминесценции в длинноволновой области для кристаллов: LiNbO_3 стех (6.0 мол. % K_2O) (1), LiNbO_3 конгр (2), $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (0.03–5.50 мол. % ZnO) (3–9) (а), зависимости относительной интенсивности полос люминесценции от концентрации цинка в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (б).

Таблица 2. Относительная интенсивность ($I_{отн}$), ширина (S , нм) и длина волны (λ , нм) основных полос люминесценции кристаллов LiNbO₃ после разложения всего спектра на составляющие

Полоса излучения		1	2	3	4	5	6	7	8
LiNbO ₃ :K ₂ O 6.0 мол. %	$I_{отн}$	–	0.681	0.776	0.452	0.269	0.091	0.059	0.024
	λ	–	423.3	445.7	471.3	502.3	553.1	596.5	654.9
	S	–	20.8	27.0	32.5	53.4	53.2	88.0	86.6
LiNbO ₃ конгр	$I_{отн}$	–	0.536	0.887	0.464	0.134	0.038	–	–
	λ	–	425.2	447.2	476.1	510.8	549.4	–	–
	S	–	19.2	28.8	37.4	36.2	48.6	–	–
LiNbO ₃ :Zn (0.03 мол. %)	$I_{отн}$	–	0.601	0.793	0.461	0.106	0.049	–	–
	λ	–	426.6	449.1	475.8	501.6	552.9	–	–
	S	–	19.7	27.3	39.2	51.8	87.9	–	–
LiNbO ₃ :Zn (1.12 мол. %)	$I_{отн}$	0.052	0.623	0.868	0.463	0.187	0.079	0.039	0.049
	λ	394.2	426.2	448.9	476.8	505.6	543.1	602.8	689.0
	S	24.7	22.6	29.6	33.0	37.9	56.7	68.2	126.5
LiNbO ₃ :Zn (2.01 мол. %)	$I_{отн}$	0.094	0.629	0.889	0.408	0.263	0.103	0.043	0.053
	λ	395.3	425.4	448.5	474.9	500.8	543.2	597.9	682.4
	S	23.4	20.8	28.3	30.6	45.5	60.6	67.3	160.0
LiNbO ₃ :Zn (4.61 мол. %)	$I_{отн}$	0.199	0.727	0.762	0.448	0.284	0.139	0.086	0.088
	λ	394.4	427.7	450.7	475.2	501.8	546.7	595.1	684.5
	S	24.5	23.1	26.2	35.4	52.0	56.4	83.0	184.7
LiNbO ₃ :Zn (4.69 мол. %)	$I_{отн}$	0.024	0.566	0.869	0.435	0.144	0.056	0.015	0.009
	λ	395.7	426.0	448.1	475.5	502.9	535.5	600.6	686.6
	S	26.6	20.1	30.0	35.3	40.1	56.1	89.5	70.8
LiNbO ₃ :Zn (5.50 мол. %)	$I_{отн}$	0.047	0.623	0.860	0.472	0.257	0.119	0.077	0.066
	λ	397.5	426.6	449.1	475.1	503.8	543.0	599.6	691.2
	S	32.0	21.0	27.6	33.5	43.7	54.0	81.4	137.0
LiNbO ₃ :Zn (4.52 мол. %)	$I_{отн}$	0.086	0.592	0.833	0.441	0.246	0.104	0.066	0.040
	λ	393.3	427.5	449.3	474.3	498.8	539.1	605.8	694.0
	S	23.9	21.9	27.4	31.8	45.7	59.6	90.9	91.2

ответствует определенному виду центра свечения в кристалле, этот факт может свидетельствовать о меньшем количестве центров люминесценции в кристалле LiNbO₃:Zn (4.69 мол. % ZnO) по сравнению с LiNbO₃:Zn (4.61 мол. % ZnO). Из рис. 2б видно также, что при концентрациях [ZnO] ≥ 4.61 мол. % интенсивность полос люминесценции с максимумами при 425, 511 и 549 нм уменьшается, а с максимумами при 447 и 476 нм возрастает, что может свидетельствовать соответственно об уменьшении и увеличении количества центров свечения, ответственных за эти полосы.

Существует ряд причин появления широких полос люминесценции в кристаллах LiNbO₃. Согласно данным [16–18], полоса с наиболее интенсивным максимумом при 447 нм обусловлена центрами люминесценции в виде электронно-дырочной пары ниобий–кислород. При этом ниобий находится в своем октаэдре. Ситуация, когда ниобий находится в своем октаэдре и при этом отсутствуют дефекты Nb_L, может реализоваться только в высокосоввершенных стехиометрических кристаллах LiNbO_{3 стех} [5]. Для таких стехиометрических кристаллов в спектре должна наблюдаться

только одна полоса люминесценции при 447 нм. Фотолюминесценцию в кристалле LiNbO_3 стех ранее наблюдали при гелиевых температурах (4.2 К) при возбуждении УФ-источниками [16]. Спектр имел вид широкой полосы с одним максимумом при ~450 нм. В работах [17, 18] при комнатной температуре в спектре кристалла LiNbO_3 стех присутствует полоса при 440 нм, но отсутствуют полосы в области 423–427 нм, как и в длинноволновой области. Эти полосы отчетливо наблюдаются для всех кристаллов, номинально чистых и легированных (см. рис. 1 и 2а). В то же время, в работе [17] для нестехиометрического порошка LiNbO_3 ($\text{Li}/\text{Nb} = 0.92$) наблюдали люминесценцию, по форме аналогичную обнаруженной в данной работе, с основным максимумом при 440 нм и дополнительными максимумами при 490 и 520 нм. При этом максимум при 423–427 нм в спектре отсутствовал. Максимум при 520 нм, по мнению авторов [17], обусловлен наличием точечных дефектов Nb_{Li} – катионов Nb^{5+} в позициях катионов Li^+ идеальной структуры.

В керамиках LiNbO_3 , легированных Sc_2O_3 и Lu_2O_3 , в спектрах фотолюминесценции, так же как и в данной работе, наблюдали широкое люминесцентное гало с главным максимумом при 436 нм, коротковолновым максимумом при 418 нм и длинноволновым “хвостом” люминесценции [19]. К сожалению, положение полос в “хвосте” люминесценции в работе [19] не было определено, так как авторы не проводили разложение спектра на составляющие. При этом авторы [19] считают, что полоса при 418 нм обусловлена наличием дефектов Nb_{Li} . Однако дефектам Nb_{Li} , согласно данным [17], соответствует полоса люминесценции при 520 нм.

Причиной образования столь широких максимумов люминесценции (рис. 1) являются особенности статистического распределения по кислородным октаэдрам центров свечения в сильно дефектной катионной подрешетке кристалла LiNbO_3 . То есть вид спектра люминесценции кристалла LiNbO_3 обусловлен многочисленными точечными дефектами (собственными и примесными) катионной подрешетки. Такие дефекты будут формировать локализованные уровни энергии в запрещенной зоне, способствующие появлению многочисленных каналов рекомбинации и, соответственно, перекрывающихся полос люминесценции, образующих широкие люминесцентные максимумы. Количество таких центров свечения зависит от отношения Li/Nb и особенностей позиций основных (Nb^{5+} и Li^+) и примесных катионов в катионной подрешетке кристалла. Измеряя интенсивность максимумов люминесценции, можно оценить особенности распределения катионов по кислородным октаэдрам в структуре кристалла LiNbO_3 . При этом, в согласии с данными табл. 2, макси-

мумы при 499–511 и 536–553 нм обусловлены наличием дефектов V_{Li} , Nb_{Li} , так как они наиболее чувствительны к изменению состава кристалла.

Литиевый октаэдр в структуре кристалла LiNbO_3 контр больше ниобиевого [5, 20]. По этой причине появление точечного дефекта Nb_{Li} приводит к большему рассеянию поглощенной энергии на колебаниях кристаллической решетки, чем появление дефекта V_{Li} . Из табл. 2 видно, что для кристалла LiNbO_3 контр наблюдаются меньшие интенсивность и ширина максимумов при 511 и 549 нм, чем для кристалла LiNbO_3 стех (6.0 мол. % K_2O), что говорит о большем рассеянии поглощенной энергии на колебаниях кристаллической решетки в конгруэнтном кристалле, характеризующемся гораздо большим количеством дефектов Nb_{Li} . Количество дефектов Nb_{Li} максимально в конгруэнтном кристалле (~6 ат. % [5, 20]), т.е. оно невелико по отношению к общему количеству катионов Nb^{5+} в кристалле.

Таким образом, в силу особенностей дефектной структуры кристалла LiNbO_3 интенсивность свечения, обусловленная точечными дефектами Nb_{Li} , будет меньше в кристалле любого состава по сравнению с интенсивностью свечения основных ниобиевых центров. Кроме того, в силу разной поляризуемости кислородных октаэдров O_6 , заселенных разными катионами, кристаллическое поле действует на центры свечения по-разному в разных октаэдрах и это действие максимально для октаэдров, форма которых близка к идеальной. Как известно, наиболее близка к идеальной форма октаэдров O_6 для кристалла LiNbO_3 стех [4, 20].

В кислородном октаэдре кристалла LiNbO_3 вдоль полярной оси существуют два разных расстояния металл–кислород, что обуславливает наличие большой анизотропии кристаллического поля в направлении полярной оси и существование сегнетоэлектрических свойств кристалла [5]. Расстояния вдоль полярной оси между атомом ниобия и двумя атомами кислорода составляют 1.879 и 2.126 Å [5, 20]. При этом короткая связь $\text{Nb}-\text{O}$ является ковалентной, а длинная – электростатической. Можно предположить, что наличие двух разных расстояний $\text{Nb}-\text{O}$ (т.е. разных положений катионов Nb^{5+} в октаэдрах O_6) приводит к появлению в спектре люминесценции двух наиболее интенсивных полос с максимумами при 423–427 и 446–449 нм. Такое предположение представляется правомерным, так как эти полосы присутствуют в спектрах всех кристаллов, как номинально чистых с разным отношением Li/Nb , так и легированных Zn (рис. 1).

В то же время, авторы [21] считают, что в спектре кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ полоса люминесценции с максимумом при 418 нм обусловлена наличием точечных дефектов Zn_{Li} . Однако в спектре кри-

сталлов $\text{LiNbO}_3_{\text{стех}}$ (6.0 мол. % K_2O) и $\text{LiNbO}_3_{\text{конг}}$, в которых примесь цинка отсутствует (табл. 1), присутствуют полосы с максимумами при 425 и 447 нм и они являются наиболее интенсивными (рис. 1). При этом относительная интенсивность максимума при 425 нм меньше на 21%, а максимума при 447 нм больше на 14% в спектре кристалла $\text{LiNbO}_3_{\text{конг}}$ по сравнению с таковыми для кристалла $\text{LiNbO}_3_{\text{стех}}$ (6.0 мол. % K_2O) (табл. 2). Из рис. 1 видно также, что с ростом концентрации цинка в кристалле LiNbO_3 наблюдается появление новых полос люминесценции при 398 и 691 нм. Появление этих полос может быть обусловлено тем, что присутствие цинка в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ приводит к изменению расстояний $\text{Nb}-\text{O}$ вдоль полярной оси и к образованию новых каналов рекомбинации, обусловленных новыми типами центров свечения.

В кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ в диапазоне концентраций 0.05–0.95 мол. % ZnO (т.е. до первого концентрационного порога при 3.0 мол. % ZnO) присутствует область повышенного упорядочения структурных единиц катионной подрешетки [22]. Катионам Zn^{2+} в этой области энергетически выгодно локализоваться в структуре конгруэнтного кристалла в позициях катионов Li^+ идеальной структуры стехиометрического состава, образуя дефекты Zn_{Li} и V_{Li} . При упорядочении структурных единиц катионной подрешетки должно уменьшаться количество центров люминесценции. С другой стороны, процессы разупорядочения катионной подрешетки легирующими катионами при дальнейшем увеличении концентрации цинка будут приводить к появлению новых центров люминесценции. Таким образом, в области максимального упорядочения структурных единиц катионной подрешетки при 0.05–0.95 мол. % ZnO должно наблюдаться уменьшение интенсивности и даже исчезновение некоторых дополнительных полос люминесценции. В то же время, в области концентрационного порога при 3.0 мол. % ZnO , где катионная подрешетка кристалла существенно разупорядочена, — увеличение количества центров люминесценции. Отмеченные процессы порядок–беспорядок уверенно проявляются в спектрах кристалла LiNbO_3 . С увеличением концентрации цинка в кристалле до 4.6 мол. % ZnO происходит увеличение интенсивности полос люминесценции при 447, 511 и 549 нм. При этом интенсивность полос при 425 и 476 нм практически не меняется (рис. 2б, табл. 2). При концентрации 4.6 мол. % ZnO наблюдается скачок интенсивности всех полос люминесценции, свидетельствующий о заметной перестройке системы центров свечения в кристалле (рис. 2б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что основной вклад в люминесценцию с максимумами при 423–427 и 446–449 нм в исследованных кристаллах LiNbO_3 вносит рекомбинация между парой $\text{Nb}^{5+}-\text{O}^{2-}$ в ниобиевом октаэдре. При этом наличие двух максимумов обусловлено двумя возможными положениями катиона Nb^{5+} в октаэдре. Центрам люминесценции типа V_{Li} и Nb_{Li} соответствуют полосы с максимумами при 499–511 и 536–553 нм соответственно.

Максимумы, расположенные в длинноволновой области (>500 нм), обусловлены дефектами, являющимися более мелкими электронными ловушками. Люминесценция в длинноволновой области спектра зависит от технологии приготовления кристаллов LiNbO_3 . В кристаллах, полученных методом прямого легирования расплава, с увеличением концентрации цинка до 4.6 мол. % ZnO наблюдается монотонное изменение интенсивности полос люминесценции. При концентрации 4.61 мол. % ZnO наблюдается скачок интенсивности всех полос люминесценции, свидетельствующий о перестройке системы центров люминесценции. Для кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (4.69 мол. % ZnO), выращенного из шихты, синтезированной с применением гомогенно легированного прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Zn}$, наблюдается заметное подавление излучательной рекомбинации центров Nb_{Li} , что свидетельствует о меньшей дефектности кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (4.69 мол. % ZnO) по сравнению с другими кристаллами $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят В.Б. Пикuleва за помощь в постановке физического эксперимента и обсуждение экспериментальных данных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *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 // *Opt. Express*. 2013. V. 21. № 23. P. 28886–28891.
2. *Mirray R., Runson T.H., Guha S., Taylor J.R.* High Average Power Parametric Wavelength Conversion at 3.31–3.48 μm in MgO :PPLN // *Opt. Express*. 2017. V. 25. № 6. P. 6421–6430. <https://doi.org/10.1364/OE.25.006421>
3. *Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Макарова О.В., Бирюкова И.В.* Фундаментальные аспекты технологии сильно легированных кристаллов ниобата лития. Апатиты: КНЦ РАН, 2017. С. 241.
4. *Stroganova E.V., Galutskii V.V., Sudarikov K.V., Ras-seikin D.A., Yakovenko N.A.* Determination of the Center Composition of Gradient-activated Lithium Niobate

- Crystals Doped with Magnesium and Chromium // Optoelectron., Instrum. Data Proc. 2016. V. 52. № 2. P. 167–173.
<https://doi.org/10.3103/S8756699016020096>
5. Сидоров Н.В., Волк Т.Р., Маврин Б.Н., Калинин В.Т. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны. М.: Наука, 2003. С. 255.
 6. 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. С. 110–113.
 7. Черная Т.С., Волк Т.Р., Верин И.А., Симонов В.И. Пороговые концентрации в допированных цинком кристаллах ниобата лития и их структурная обусловленность // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 4. С. 612–617.
 8. Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Теплякова Н.А., Габаин А.А., Ефремов И.Н. Структурная однородность фоторефрактивных кристаллов LiNbO_3 (0.03–4.5 мол. % ZnO) // Оптика и спектроскопия. 2016. Т. 120. № 4. С. 668–674.
<https://doi.org/10.7868/S003040341604022X>
 9. Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Теплякова Н.А., Габаин А.А., Ефремов И.Н. Фоторефрактивные свойства конгруэнтных кристаллов ниобата лития, легированных цинком // Перспективные материалы. 2015. № 7. С. 5–14.
 10. Сидоров Н.В., Яничев А.А., Палатников М.Н., Габаин А.А., Пиккуль О.Ю. Оптическая однородность, дефекты и фоторефрактивные свойства стехиометрического, конгруэнтного и легированных цинком кристаллов ниобата лития // Оптика и спектроскопия. 2014. Т. 117. № 1. С. 76–85.
 11. 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_3 :Zn Single Crystals // Advanced Materials. Cham: Springer, 2016. V. 175. P. 87–99.
https://doi.org/10.1007/978-3-319-26324-3_7
 12. Маслбоева С.М., Арутюнян Л.Г., Палатников М.Н. Способ получения шихты ниобата лития для выращивания монокристаллов: Пат. 2576641 РФ. Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН. № 2015100319/05; заявл. 12.01.15; опубл. 10.03.16. Б.И. № 7.
 13. Сидоров Н.В., Бобрева Л.А., Маслбоева С.М., Теплякова Н.А., Палатников М.Н., Новикова Н.Н. Синтез гомогенно легированной цинком шихты ниобата лития и сравнительные исследования кристаллов LiNbO_3 :Zn различного генезиса // Перспективные материалы. 2019. № 2. С. 68–78.
<https://doi.org/10.30791/1028-978X-2019-2-68-78>
 14. Palatnikov M.N., Biryukova I.V., Sidorov N.V., Denisov A.V., Kalinnikov V.T., Smith P.G.R., Shur V.Ya. Growth and Concentration Dependencies of Rare-earth Doped Lithium Niobate Single Crystals // J. Cryst. Growth. 2006. V. 291. P. 390–397.
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2006.03.022>
 15. 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.
 16. Emond M.H.J., Wiegel M., Blasse G., Feigelson R. Luminescence of Stoichiometric Lithium Niobate Crystals // Mater. Res. Bull. 1993. V. 28. P. 1025–1028.
[https://doi.org/10.1016/0025-5408\(93\)90140-9](https://doi.org/10.1016/0025-5408(93)90140-9)
 17. Krol D.M., Blasse G., Powell R.C. The Influence of the Li/Nb Ratio on the Luminescence Properties of LiNbO_3 // J. Chem. Phys. 1980. V. 73(1). P. 163–166.
<https://doi.org/10.1063/1.439901>
 18. Fischer C., Wöhlecke M., Volk T., Rubinina N. Influence of the Damage Resistant Impurities Zn and Mg on the UV-Excited Luminescence in LiNbO_3 // Phys. Status Solidi A. 1993. V. 137. P. 247–255.
<https://doi.org/10.1002/pssa.2211370122>
 19. Tumuluri A., James Raju K.C. Luminescence of LiNbO_3 Polycrystalline Ceramics: Effect of Sc_2O_3 and Lu_2O_3 Doping // Ceram. Int. 2014. V. 40. P. 3371–3377.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.09.095>
 20. Abrahams S.C., Marsh P. Defect Structure Dependence on Composition in Lithium Niobate // Acta. Crystallogr., Sect. B. 1986. V. 42. P. 61–68.
 21. 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 LiNbO_3 Single Crystals // Opt. Mater. 2016. V. 62. P. 639–645.
 22. Сидоров Н.В., Яничев А.А., Палатников М.Н., Габаин А.А. Эффекты упорядочения структурных единиц катионной подрешетки кристаллов LiNbO_3 :Zn и их проявление в спектре комбинационного рассеяния света // Оптика и спектроскопия. 2014. Т. 116. № 2. С. 306–315.