

## ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ НОМИНАЛЬНО ЧИСТЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ ПО РАЗНЫМ ТЕХНОЛОГИЯМ

Н. В. Сидоров\*, М. В. Смирнов, М. Н. Палатников

УДК 535.37;538.91;548.4

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева — обособленное подразделение ФГБУН Федерального исследовательского центра “Кольский научный центр Российской академии наук”, 184209, Апатиты, Россия; e-mail: n.sidorov@ksc.ru

(Поступила 16 октября 2019)

Исследована фотолюминесценция в объеме и с поверхности конгруэнтного и стехиометрических кристаллов ниобата лития, полученных по разным технологиям. Установлено, что интенсивность люминесценции стехиометрического кристалла ниже, чем конгруэнтного. Люминесценция в объеме кристаллов в основном обусловлена дефектами  $Nb_{Li}$ , в то время как для приповерхностного слоя наблюдается тушение люминесценции в длинноволновой (>500 нм) области спектра за счет рассеяния энергии на колебаниях кристаллической решетки и увеличения интенсивности свечения пары  $Nb_{Nb}^{4+}-O^-$ . Показано, что полосы люминесценции с максимумами при 426 и 446 нм обусловлены наличием комплексных дефектов в виде электронно-дырочных пар  $Nb_{Nb}^{4+}-O^-$ , в которых атом ниобия связан с атомами кислорода ковалентной и электростатической связью. Увеличение отношения  $Li/Nb$  приводит к смещению полос люминесценции в коротковолновую область спектра и изменению края фундаментального поглощения исследованных кристаллов.

**Ключевые слова:** стехиометрический и конгруэнтный кристаллы ниобата лития, фотолюминесценция, центр свечения, дефект.

*Volume and surface photoluminescence of congruent and stoichiometric lithium niobate crystals obtained with different technologies was studied. It was found that luminescence intensity in stoichiometric crystal was lower than in congruent one. Luminescence in the crystal volume is mainly caused by  $Nb_{Li}$  defects, while for the near-surface layer, luminescence quenching is observed in the long-wave (>500 nm) region of the spectrum due to energy scattering on the crystal lattice vibrations and an increase in the luminescence intensity of the  $Nb_{Nb}^{4+}-O^-$ -pair. It is shown that the luminescence bands with maxima at 426 and 446 nm are caused by the complex defects in the form of electron-hole pairs  $Nb_{Nb}^{4+}-O^-$ , in which the niobium atom is bound to the oxygen atoms by a covalent and electrostatic bond. An increase in the  $Li/Nb$  ratio leads to a shift of the luminescence bands to the short-wave spectral region and to a change of the fundamental absorption edge of the studied crystals.*

**Keywords:** stoichiometric and congruent lithium niobate crystals, photoluminescence, luminescence center, defect.

**Введение.** Сегнетоэлектрический кристалл ниобата лития ( $LiNbO_3$ ) — кислородно-октаэдрическая фаза переменного состава с широкой областью гомогенности на фазовой диаграмме [1—3]. Кристаллы  $LiNbO_3$  характеризуются хорошо развитой дефектной (вторичной) структурой, состояние которой зависит от состава и особенностей технологий шихты и монокристаллов [4, 5]. В связи с этим актуальны сравнительные исследования оптических свойств номинально чистых кристаллов  $LiNbO_3$  различного состава, полученных по разным технологиям. В частности, представляет интерес уста-

---

## PHOTOLUMINESCENCE OF NOMINALLY PURE LITHIUM NIOBATE SINGLE CRYSTALS PRODUCED BY VARIOUS TECHNOLOGIES

N. V. Sidorov\*, M. V. Smirnov, M. N. Palatnikov (Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, 184209, Russia; e-mail: n.sidorov@ksc.ru)

новление взаимосвязи особенностей фотолюминесценции (ФЛ) и состояния дефектности номинально чистых конгруэнтных кристаллов ( $\text{Li/Nb} = 0.946$ ) и стехиометрических кристаллов ( $\text{Li/Nb} = 1$ ), полученных по разным технологиям. Такая информация необходима для создания технологий композиционно высокосоввершенных стехиометрических кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ , полученных методом HTTSSG (High temperature top speed solution growth [4]) и обладающих такой же высокой оптической однородностью, как конгруэнтные кристаллы, но существенно более низкими значениями коэрцитивного поля ( $\sim 3$  кВ/мм) по сравнению с конгруэнтными кристаллами ( $\sim 22$  кВ/мм) [5], что важно для изготовления преобразователей частоты лазерного излучения на периодически поляризованных доменах субмикронных размеров.

Разнообразие дефектов в структуре кристалла  $\text{LiNbO}_3$  приводит к появлению множества локализованных уровней энергии в запрещенной зоне. Ширина запрещенной зоны для номинально чистого конгруэнтного кристалла  $\text{LiNbO}_3$  3.72 эВ, для стехиометрического 3.48 эВ [6], что близко к значению для широкозонных полупроводников. Переход возбужденного электрона между такими уровнями может приводить как к передаче энергии фононам решетки, так и к появлению излучения с определенной длиной волны, что в свою очередь определяет люминесцентные характеристики исследуемых кристаллов.

В данной работе представлены результаты сравнительных исследований ФЛ номинально чистого конгруэнтного кристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ , стехиометрического кристалла, выращенного из расплава с 58.6 мол.%  $\text{Li}_2\text{O}$  ( $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ ) и стехиометрического кристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$  (6.0 мас.%  $\text{K}_2\text{O}$ ), выращенного по технологии HTTSSG из конгруэнтного расплава с добавлением флюса 6.0 мас.%  $\text{K}_2\text{O}$ .

**Эксперимент.** Все кристаллы выращены методом Чохральского в воздушной атмосфере на установке “Кристалл 2”. Кристалл конгруэнтного состава ( $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ ) получен из конгруэнтного расплава ( $\text{Li/Nb} = 0.946$ ). Выращивание стехиометрических кристаллов осуществлялось двумя способами: из расплава с 58.6 мол.%  $\text{Li}_2\text{O}$  ( $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ ) и по технологии HTTSSG из расплава конгруэнтного состава в присутствии щелочного растворителя  $\text{K}_2\text{O}$  ( $\sim 6.0$  мас.%) ( $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$  (6.0 мас.%  $\text{K}_2\text{O}$ )). Использована гранулированная шихта ниобата лития, синтезированная в ИХТРЭМС КНЦ РАН. Подробно методика выращивания монокристаллов и приготовление шихты описаны в [7—9]. Примесный состав шихты и монокристаллов представлен в табл. 1.

Кристаллы монодоменизированы методом высокотемпературного электродиффузионного отжига при охлаждении со скоростью  $20$  °С/ч в температурном интервале  $\sim 1240$ — $890$  °С в условиях приложенного постоянного напряжения. Контроль степени монодоменичности кристаллов осуществлялся электроакустическим методом, основанным на анализе частотной зависимости электрического импеданса, и путем определения статического пьезомодуля ( $d_{333\text{ст}}$ ) кристаллической були.

Образцы для исследований вырезались в виде прямоугольных параллелепипедов размерами  $\sim 8 \times 7 \times 6$  мм, ребра которых совпадали по направлению с кристаллографическими осями  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  ( $Z$  — полярная ось кристалла). Грани параллелепипедов тщательно полировались.

Спектры ФЛ зарегистрированы спектрографом SL100M (Solar III) с ПЗС-детектором (FLICCDML0673710) в интервале  $380$ — $813$  нм с шагом  $\sim 0.2$  нм. В качестве источника возбуждения использован непрерывный He—Cd-лазер с  $\lambda_{\text{возб}} = 325$  нм и мощностью  $15$  мВт. Для уменьшения

**Т а б л и ц а 1.** Примесный состав (мас.%) шихты и исследуемых кристаллов ниобата лития

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

случайных флуктуаций сигнала ПЗС-матрица охлаждалась элементом Пельтье до  $-30$  °С. Время экспозиции 1 с. Ширина входной щели монохроматора варьировалась от 0.25 до 1.00 мм. Каждый спектр ФЛ нормировался на фоновый сигнал. Для регистрации спектров с объема кристалла использована  $90^\circ$ -ная геометрия рассеяния. При этом с целью устранения паразитного рассеянного излучения на щель спектрографа фокусировался только лазерный трек в кристалле. Остальное излучение отсекалось черным экраном с отверстием в виде сильно вытянутого прямоугольника по размеру лазерного трека. Кроме того, регистрация спектров ФЛ осуществлялась в разных точках (не менее пяти раз) исследуемого образца с целью усреднения интенсивности люминесцентного сигнала. Для точного определения частоты и интенсивности максимумов люминесценции спектры обработаны с помощью программ разделения контуров спектральных линий. Степень несовпадения модельного спектра ФЛ с экспериментальным для всех образцов равна в среднем 1.35 %.

**Результаты и их обсуждение.** На рис. 1 представлены спектры ФЛ кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ стех,  $\text{LiNbO}_3$ стех (6.0 мас.%  $\text{K}_2\text{O}$ ) и  $\text{LiNbO}_3$ конг, полученные в  $90^\circ$ -ной геометрии рассеяния при возбуждении линией 325 нм с объема кристалла в виде лазерного трека. Для всех кристаллов наблюдаются люминесцентное гало разной интенсивности, а также подъем интенсивности в длинноволновой области спектра ( $>700$  нм), наиболее резкий для кристалла  $\text{LiNbO}_3$ стех (6.0 мас.%  $\text{K}_2\text{O}$ ). В табл. 2 приведены спектральные характеристики ( $I_{\text{отн}}$  — относительная интенсивность;  $w$ , нм — полуширина;  $\lambda$ , нм — положение максимума) индивидуальных максимумов после разложения спектров ФЛ образцов на гауссовы составляющие. Разделение спектров на составляющие показывает, что гало является сложным и содержит широкую полосу с главным максимумом при 527 нм ( $\text{LiNbO}_3$ стех), 613 нм ( $\text{LiNbO}_3$ конг) и 616 нм ( $\text{LiNbO}_3$ стех (6.0 мас.%  $\text{K}_2\text{O}$ )) и несколькими побочными максимумами в длинноволновой и коротковолновой областях спектра (рис. 1). Видно также, что стехиометрические кристаллы  $\text{LiNbO}_3$ стех и  $\text{LiNbO}_3$ стех (6.0 мас.%  $\text{K}_2\text{O}$ ) обладают более низкой ФЛ по сравнению с конгруэнтным кристаллом  $\text{LiNbO}_3$ конг. Интегральная интенсивность спектра кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ стех и  $\text{LiNbO}_3$ стех (6.0 мас.%  $\text{K}_2\text{O}$ ) в видимой области на 71 и 42 % меньше интенсивности спектра кристалла  $\text{LiNbO}_3$ конг. Кроме того, для кристалла  $\text{LiNbO}_3$ конг наблюдается смещение некоторых полос люминесценции в длинноволновую область относительно  $\text{LiNbO}_3$ стех (табл. 2). Максимум вблизи  $\sim 650$  нм может быть обусловлен генерацией второй гармоники лазерного излучения в спектрах ФЛ исследуемых образцов.

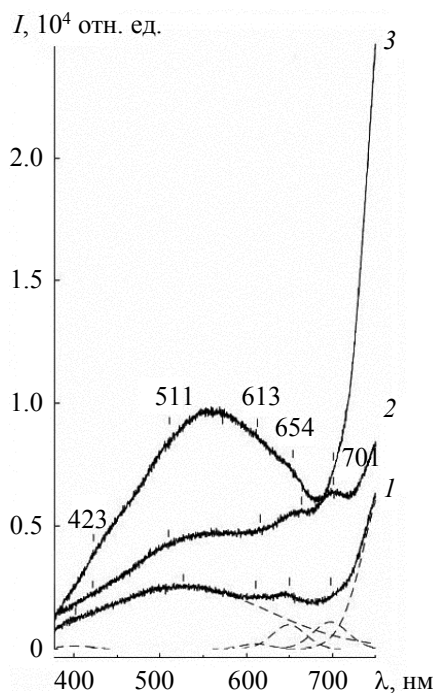


Рис. 1. Спектры ФЛ объема монокристаллов  $\text{LiNbO}_3$ стех (1),  $\text{LiNbO}_3$ конг (2) и  $\text{LiNbO}_3$ стех (6.0 мас.%  $\text{K}_2\text{O}$ ) (3); ширина щели монохроматора 1 мм

**Т а б л и ц а 2. Количественные характеристики спектров ФЛ монокристаллов LiNbO<sub>3</sub>, полученных по разным технологиям**

Полоса излучения		1	2	3	4	5	6	7	8	9
Объем монокристаллов										
LiNbO <sub>3</sub> стех	$I_{отн}$	97	2519	187	959	1073	–	–	–	–
	$w$ , нм	47.2	230.4	36.1	44.6	47.2	–	–	–	–
	$\lambda$ , нм	402	527	611	650	698	–	–	–	–
LiNbO <sub>3</sub> конг	$I_{отн}$	1176	5028	6976	451	1229	–	–	–	–
	$w$ , нм	75.9	157.5	199.1	38.5	33.3	–	–	–	–
	$\lambda$ , нм	423	511	613	654	701	–	–	–	–
LiNbO <sub>3</sub> стех (6.0 мас.% K <sub>2</sub> O)	$I_{отн}$	1319	3746	3755	3014	1758	–	–	–	–
	$w$ , нм	95.5	128.0	117.4	63.1	35.2	–	–	–	–
	$\lambda$ , нм	407	510	612	667	700	–	–	–	–
Приповерхностный слой монокристаллов										
LiNbO <sub>3</sub> стех	$I_{отн}$	0.08	0.68	0.83	0.53	0.23	0.10	0.04	0.03	0.04
	$w$ , нм	48.8	21.3	25.5	33.0	39.7	56.9	64.9	68.6	86.3
	$\lambda$ , нм	390	421	443	467	495	529	583	642	715
LiNbO <sub>3</sub> конг	$I_{отн}$	0.03	0.62	0.88	0.51	0.22	0.07	0.02	0.01	0.01
	$w$ , нм	32.5	18.5	26.3	31.4	38.8	45.9	59.2	51.0	157
	$\lambda$ , нм	409	425	446	471	499	535	575	622	693
LiNbO <sub>3</sub> стех (6.0 мас.% K <sub>2</sub> O)	$I_{отн}$	0.09	0.61	0.88	0.53	0.27	0.16	0.08	0.04	0.03
	$w$ , нм	39.0	19.1	27.4	32.2	41.2	55.7	55.6	58.4	85.9
	$\lambda$ , нм	400	419	441	467	496	536	586	638	711

В идеальном строго стехиометрическом ( $R = \text{Li}/\text{Nb} = 1$ ) 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 находящихся в кислородных октаэдрах O<sub>6</sub> в своих позициях. В монокристалле LiNbO<sub>3</sub> с нарушением стехиометрии ( $R < 1$ ) присутствуют два основных центра люминесценции: центры, обусловленные наличием катионов Nb<sup>5+</sup>, находящихся в кислородных октаэдрах O<sub>6</sub> в своих позициях, и центры, обусловленные наличием катионов Nb<sup>5+</sup>, находящихся в позициях катионов Li<sup>+</sup> идеальной структуры (точечный дефект Nb<sub>Li</sub>) [3, 10, 11]. В работах [10, 11] показано, что при  $\lambda_{возб} \geq 300$  нм в реальных кристаллах номинально чистого состава активируются преимущественно центры свечения с максимумом при 510—520 нм, обусловленные точечными дефектами Nb<sub>Li</sub>. Таким образом, максимумы в спектрах люминесценции кристаллов LiNbO<sub>3</sub>конг, LiNbO<sub>3</sub>стех и LiNbO<sub>3</sub>стех (6.0 мас.% K<sub>2</sub>O) при 511, 527 и 510 нм, соответственно, обусловлены наличием дефектов Nb<sub>Li</sub>. В конгруэнтном кристалле LiNbO<sub>3</sub> концентрация дефектов Nb<sub>Li</sub>  $\approx 6$  мас. % [2, 3]. С увеличением отношения Li/Nb количество дефектов Nb<sub>Li</sub> и интенсивность ФЛ, обусловленной этими дефектами, уменьшаются. В идеальном стехиометрическом кристалле точечные дефекты Nb<sub>Li</sub> полностью отсутствуют [4]. Из рис. 1 видно, что количество дефектов Nb<sub>Li</sub> существенно уменьшается в ряду кристаллов LiNbO<sub>3</sub>конг, LiNbO<sub>3</sub>стех (6.0 мас.% K<sub>2</sub>O), LiNbO<sub>3</sub>стех.

Следует отметить, что относительная интенсивность полосы излучения при 613 нм увеличивается в ряду кристаллов LiNbO<sub>3</sub>стех, LiNbO<sub>3</sub>стех (6.0 мас.% K<sub>2</sub>O) и достигает максимума в спектре кристалла LiNbO<sub>3</sub>конг (рис. 1). На основании данных [12] одна из теоретически рассчитанных энергий переходов в модели биполярона (Nb<sub>Li</sub><sup>4+</sup>-Nb<sub>Nb</sub><sup>4+</sup>) составляет 2.0 эВ (620 нм). Следовательно, появление максимума при 613 нм можно объяснить с точки зрения люминесценции дефекта в виде пары Nb<sub>Nb</sub><sup>4+</sup>-Nb<sub>Li</sub><sup>4+</sup>. В связи с этим количество центров свечения данного комплексного дефекта увеличивается по мере уменьшения стехиометрии кристалла LiNbO<sub>3</sub>: оно максимально для LiNbO<sub>3</sub>конг и минимально для LiNbO<sub>3</sub>стех (табл. 2). Кроме того, для кристалла LiNbO<sub>3</sub>стех (6.0 мас.% K<sub>2</sub>O) отношение интенсивностей полос  $I_2/I_3 \approx 1$  (табл. 2) свидетельствует о равной вероятности излучательной рекомбинации между двумя центрами свечения, связанными с дефектом Nb<sub>Li</sub>, вследствие менее искаженной анионной решетки относительно кристаллов LiNbO<sub>3</sub>стех и LiNbO<sub>3</sub>конг.

Смещение в длинноволновую сторону максимумов полос люминесценции в спектрах ФЛ кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ стех,  $\text{LiNbO}_3$ стех (6.0 мас.%  $\text{K}_2\text{O}$ ) и  $\text{LiNbO}_3$ конг (рис. 1) может быть связано с изменением оптического поглощения кристаллов в области края фундаментального поглощения и, соответственно, с изменением ширины запрещенной зоны. В работе [6] показано, что в кристаллах  $\text{LiNbO}_3$ стех и  $\text{LiNbO}_3$ конг ширина запрещенной зоны 3.48 и 3.72 эВ, т. е. различие ширины запрещенной зоны в кристаллах  $\text{LiNbO}_3$ стех и  $\text{LiNbO}_3$ конг составляет  $\approx 0.24$  эВ, а энергетическое состояние уровней в запрещенной зоне кристалла  $\text{LiNbO}_3$ стех (6.0 мас.%  $\text{K}_2\text{O}$ ) является промежуточным между состоянием уровней в кристаллах  $\text{LiNbO}_3$ конг и  $\text{LiNbO}_3$ стех [13]. Эффект смещения может быть обусловлен изменением поляризуемости октаэдров  $\text{O}_6$  при изменении состава кристалла.

В кристаллах  $\text{LiNbO}_3$  любого состава, выращенных в воздушной атмосфере, всегда присутствуют дефекты в виде гидроксильных групп, которые занимают места ионов кислорода [14]. При этом атомы водорода могут локализоваться в структуре номинально чистого кристалла в шести различных позициях в составе комплексных дефектов Me-OH, включающих в себя различные металлические внутриоктаэдрические катионы (Me) — основные ( $\text{Li}^+$  и  $\text{Nb}^{5+}$ ) и примесные [14]. Наличие таких комплексных дефектов, содержащих в себе несколько центров свечения, может приводить к люминесценции в видимой и ближней ИК областях спектра, а также к передаче энергии между центрами свечения, к изменению положения энергетических уровней, локализованных в запрещенной зоне. В работе [15] для высокосовершенного стехиометрического кристалла  $\text{LiNbO}_3$ , выращенного методом НТТSSG, в котором существует только одна позиция атома водорода, наблюдалась только одна интенсивная широкая полоса люминесценции с максимумом при 443 нм. По мнению авторов [15], механизм излучения данной полосы связан с электронно-дырочной рекомбинацией между  $\text{Nb}^{4+}\text{-O}^-$ . При этом катион  $\text{Nb}^{5+}$  находится в своем октаэдре. В то же время для стехиометрического кристалла  $\text{LiNbO}_3$ стех (6.0 мас.%  $\text{K}_2\text{O}$ ), также полученного методом НТТSSG из конгруэнтного расплава, как и для кристалла  $\text{LiNbO}_3$ стех, выращенного из расплава с 58.6 мол.%  $\text{Li}_2\text{O}$ , наблюдаются пять полос люминесценции с максимумами при 402—422, 510—527, 611—616, 650—664 и 698—701 нм (табл. 2). Различие наших данных и [15] может быть обусловлено тем, что в исследуемых нами кристаллах  $\text{LiNbO}_3$ стех (6.0 мас.%  $\text{K}_2\text{O}$ ) и  $\text{LiNbO}_3$ стех, как и в кристалле  $\text{LiNbO}_3$ конг, атомы водорода занимают три позиции [13], что приводит к большему количеству активных центров свечения. Кроме того, в [15], возможно, наблюдалась люминесценция, в том числе от приповерхностного слоя кристалла, в то время как в наших экспериментах исследуется свечение только от объема кристалла. В связи с этим нами выполнены эксперименты по исследованию люминесценции приповерхностного слоя кристаллов.

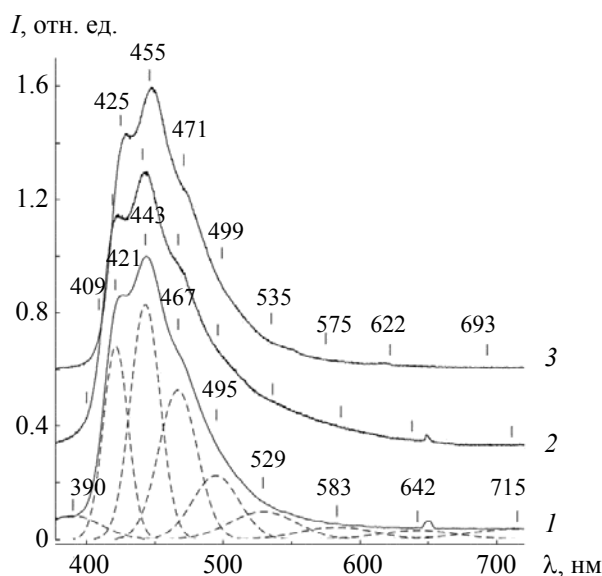


Рис. 2. Спектры ФЛ поверхности монокристаллов  $\text{LiNbO}_3$ стех (1),  $\text{LiNbO}_3$ конг (2),  $\text{LiNbO}_3$ стех (6.0 мас.%  $\text{K}_2\text{O}$ ) (3); ширина щели монохроматора 0.25 мм

На рис. 2 представлены спектры ФЛ приповерхностного слоя монокристаллов  $\text{LiNbO}_3^{\text{стех}}$ ,  $\text{LiNbO}_3^{\text{стех}}$  (6.0 мас.%  $\text{K}_2\text{O}$ ) и  $\text{LiNbO}_3^{\text{конг}}$ . Из рис. 1 и 2 видно, что во всех спектрах приповерхностного слоя кристалла преобладает люминесценция в коротковолновой области, тогда как в объеме кристалла активируются центры люминесценции в длинноволновой области спектра. Во всех спектрах ФЛ приповерхностного слоя исследуемых монокристаллов ниобата лития интенсивный максимум при 446 нм (рис. 2) обусловлен излучательной рекомбинацией в основном ниобиевом октаэдре пары  $\text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}\text{-O}^-$  [11]. Таким образом, полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что общая интенсивность ФЛ и собственно спектры ФЛ объема и приповерхностного слоя кристаллов заметно различаются. Из полученных данных (рис. 1 и 2) следует, что в объеме монокристалла происходит тушение люминесценции пары  $\text{Nb}^{4+}\text{-O}^-$  в основном ниобиевом октаэдре, в то время как в приповерхностном слое, наоборот, происходит ее активация.

В табл. 2 приведены количественные характеристики спектров после их разложения на составляющие. Обнаруженное общее смещение наиболее интенсивных максимумов (1—6) люминесценции в среднем на 6.6 нм в спектре кристалла  $\text{LiNbO}_3^{\text{стех}}$  и на 4.5 нм в спектре кристалла  $\text{LiNbO}_3^{\text{стех}}$  (6.0 мас.%  $\text{K}_2\text{O}$ ) относительно спектра кристалла  $\text{LiNbO}_3^{\text{конг}}$  хорошо коррелирует с изменением края фундаментального поглощения [13].

Преобладание относительной интенсивности полосы люминесценции при 529 нм, природа которой связана с дефектом  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ , практически в полтора раза большее по сравнению с  $\text{LiNbO}_3^{\text{конг}}$ , свидетельствует о существовании в стехиометрическом образце дополнительных центров люминесценции в виде примесных дефектов (табл. 1). Кроме того, малая интенсивность излучения центров с участием дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  может происходить преимущественно из-за рассеяния большей части поглощенной энергии на колебаниях кристаллической решетки и на дефектах поверхности кристалла. Так, по данным [1, 2], амплитуда тепловых колебаний иона  $\text{Nb}^{5+}$ , находящегося в литиевом октаэдре, в ~7 раз больше амплитуды колебаний иона  $\text{Nb}^{5+}$ , находящегося в своем октаэдре.

Авторы [16] полагают, что полоса излучения при 418 нм обусловлена присутствием примеси цинка в кристаллах  $\text{LiNbO}_3$ . Однако в наших экспериментах полоса излучения при 421 нм наблюдается во всех спектрах ФЛ номинально чистых кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  (рис. 1 и 2), в которых отсутствует примесь цинка (табл. 1). Причина появления двух рядом расположенных полос люминесценции (при 425 и 446 нм) может быть следующей. В кристалле  $\text{LiNbO}_3$  в основном ниобиевом октаэдре две разных длины связи Nb-O вдоль полярной оси — короткое расстояние 1.879 Å образует ковалентную связь, а длинная связь 2.126 Å имеет электростатический характер [1, 3]. Следовательно, природу полосы излучения при 426 нм в спектрах ФЛ исследуемых кристаллов можно объяснить излучательной рекомбинацией между другой парой  $\text{Nb}^{4+}\text{-O}^-$  в основном ниобиевом октаэдре. Как видно из табл. 2, разница относительных интенсивностей этих двух полос люминесценции минимальна для кристалла  $\text{LiNbO}_3^{\text{стех}}$  ( $\Delta I_{23} = 0.15$ ), что указывает на более равномерное распределение поглощенной энергии между двумя парами  $\text{Nb}^{4+}\text{-O}^-$  относительно кристаллов  $\text{LiNbO}_3^{\text{конг}}$ . Такая особенность может быть обусловлена наличием более правильной формы кислородных октаэдров в кристаллах, близких к стехиометрическому составу. Однако в спектре кристалла  $\text{LiNbO}_3^{\text{стех}}$  (6.0 мас.%  $\text{K}_2\text{O}$ ), оптически более однородного по сравнению с кристаллом  $\text{LiNbO}_3^{\text{стех}}$ , наблюдается обратное. Как известно [13], в структуре кристалла  $\text{LiNbO}_3^{\text{стех}}$  (6.0 мас.%  $\text{K}_2\text{O}$ ) атомы водорода локализованы в трех различных позициях. Это позволяет предположить, что вклад в люминесценцию могут вносить не только основные типы центров свечения, но и комплексные дефекты, содержащие атомы водорода.

Природа малоинтенсивных центров свечения в областях ~380—400 нм и  $\lambda > 650$  нм пока не ясна. Возможно, в объеме и приповерхностном слое кристалла активируются центры свечения, связанные с вакансиями по литию и ниобию, либо происходит нарушение анионной подрешетки с образованием кислородных вакансий. Кроме того, присутствие атомов водорода, которые расположены в трех позициях в структуре ниобата лития [13], может также приводить либо к тушению определенных центров свечения, либо к увеличению люминесценции в определенной области видимого спектра.

**Заключение.** Фотолюминесценция номинально чистых кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  заметно зависит от стехиометрии и технологии получения. При этом спектры фотолюминесценции кристаллов разного состава от объема и от приповерхностного слоя образца различаются. В объеме кристалла  $\text{LiNbO}_3^{\text{конг}}$  доминирующими центрами свечения являются центры с участием дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ , в то время как в объеме кристаллов  $\text{LiNbO}_3^{\text{стех}}$  и  $\text{LiNbO}_3^{\text{стех}}$  (6.0 мас.%  $\text{K}_2\text{O}$ ) практически отсутствует люминесценция данных центров свечения. В приповерхностном слое кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  преобладает люминесценция с участием двух электронно-дырочных пар  $\text{Nb}^{4+}\text{-O}^-$  (максимумы при 425 и 446 нм). При этом ион

$\text{Nb}^{5+}$  находится в своем октаэдре. В длинноволновой области спектра вследствие рассеяния энергии на колебаниях кристаллической решетки имеет место более сильное тушение люминесценции в кристалле  $\text{LiNbO}_3$ конг по сравнению с кристаллами  $\text{LiNbO}_3$ стех и  $\text{LiNbO}_3$ стех (6.0 мас.%  $\text{K}_2\text{O}$ ).

Авторы выражают благодарность В. Б. Пикулеву за помощь в постановке физического эксперимента и обсуждение экспериментальных данных.

- [1] S. C. Abrahams, P. Marsh. *Acta Cryst.*, **B42** (1986) 61—68
- [2] Ю. С. Кузьминов. Электрооптический и нелинейно-оптический кристалл ниобата лития, Москва, Наука (1987) 9—24
- [3] Н. В. Сидоров, Т. П. Волк, Б. Н. Маврин, В. Т. Калинин. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны, Москва, Наука (2003) 13—56
- [4] K. Lengyel, A. Peter, L. Kovacs, G. Corradi, L. Palfavi, J. Hebling, M. Unferdorben, G. Dravecz, I. Hajdara, Zs. Szaller, K. Polgar. *Appl. Phys. Rev.*, N 2 (2015) 040601—040628
- [5] М. Н. Палатников, Н. В. Сидоров, О. В. Макарова, И. В. Бирюкова. Фундаментальные аспекты технологии сильно легированных кристаллов ниобата лития, Апатиты, Апатиты, КНЦ РАН (2017) 77—228
- [6] Н. В. Сидоров, М. Н. Палатников, Н. А. Теплякова, А. В. Сюй, Е. О. Киле, Д. С. Штарёв. *Неорг. матер.*, **54**, № 6 (2018) 611—615 [N. V. Sidorov, M. N. Palatnikov, N. A. Teplyakova, A. V. Syuy, E. O. Kile, D. S. Shtarev. *Inorg. Mater.*, **54**, N 6 (2018) 581—584]
- [7] M. N. Palatnikov, I. V. Biryukova, N. V. Sidorov, A. V. Denisov, V. T. Kalinnikov, P. G. R. Smith, V. Ya Shur. *J. Cryst. Growth*, **291** (2006) 390—397
- [8] М. Н. Палатников, Н. В. Сидоров, И. В. Бирюкова, О. Б. Щербина, В. Т. Калинин. Перспективные материалы, № 2 (2011) 93—97
- [9] М. Н. Палатников. Материалы электронной техники на основе сегнетоэлектрических монокристаллов и керамических твердых растворов ниобатов-танталатов щелочных металлов с микро- и наноструктурами, дис.... д-ра тех. наук, Апатиты (2010) 40—50
- [10] M. H. J. Emond, M. Wiegel, G. Blasse, R. Feigelson. *Mat. Res. Bull.*, **28**, (1993) 1025—1028
- [11] D. M. Krol, G. Blasse, R. C. Powell. *J. Chem. Phys.*, **73**, N 1 (1980) 163—166
- [12] И. Ш. Ахмадуллин, В. А. Голенищев-Кутузов, С. А. Мигачев. *ФТТ*, **40**, № 6 (1998) 1109—1116 [I. Sh. Akhmadullin, V. A. Golenishchev-Kutuzov, S. A. Migachev. *Phys. Solid State*, **40**, N 6 (1998) 1012—1018]
- [13] Н. В. Сидоров, М. Н. Палатников, Л. А. Бобрева. *Журн. структ. химии*, **60**, № 9 (2019) 1434—1444
- [14] J. M. Cabrera, J. Olivares, M. Carrascosa, J. Rams, R. Müller, E. Diéguez. *Adv. Phys.*, **45**, N 5 (1996) 349—392
- [15] C. Fischer, M. Wohlecke, T. Volk, N. Rubinina. *Phys. Status Solidi (a)*, **137** (1993) 247—255
- [16] J. G. Murillo, G. Herrera, A. Vega-Rios, S. Flores-Gallardo, A. Duarte-Moller, J. Castillo-Torres. *Opt. Mater.*, **62** (2016) 639—645