

УДК 535.543.2:549.752/.757:546.34

Оригинальная статья

Сравнительные исследования фотолюминесцентных и оптических свойств, концентрации ОН-групп в кристаллах двойного легирования $\text{LiNbO}_3\text{:Er:Zn}$

Л.А. Бобрева¹, М.В. Смирнов¹, Р.А. Титов¹, И.В. Бирюкова¹, С.М. Маслобоева¹,
А.Ю. Пятышев², О.В. Палатникова¹, Н.В. Сидоров¹, М.Н. Палатников¹

¹Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФГБУН Федерального
исследовательского центра «Кольский научный центр РАН»

184209, Россия, Мурманская область, Академгородок, 26а

²ФГБУН «Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН»

119333, Россия, Москва, Ленинский проспект, 53

l.bobreva@ksc.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.060

Аннотация: Выполнен сравнительный анализ фотолюминесцентных свойств, концентрации ОН-групп и оптического качества кристаллов двойного легирования $\text{LiNbO}_3\text{:Er:Zn}$, полученных из шихты разного генезиса. В кристалле, полученном методом твердофазного легирования $\text{LiNbO}_3\text{:Er}(0,53 \text{ мол.}\%)\text{:Zn}(4,02 \text{ мол.}\%)$, содержание ОН-групп выше, чем в кристалле $\text{LiNbO}_3\text{:Er}(0,75 \text{ мол.}\%)\text{:Zn}(3,82 \text{ мол.}\%)$, полученном методом гомогенного легирования. Данные изменения происходят вследствие одновременного формирования в структуре кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Er}(0,53 \text{ мол.}\%)\text{:Zn}(4,02 \text{ мол.}\%)$ двух видов комплексных дефектов: $\text{ZnNb}^{3-}\text{-OH}$ и $\text{V}_{\text{Li}}\text{-OH}$. Показано, что в кристалле $\text{LiNbO}_3\text{:Er}(0,75 \text{ мол.}\%)\text{:Zn}(3,82 \text{ мол.}\%)$ наблюдается девиация оптической плотности. Установлено, что фотолюминесценция в видимой области обусловлена излучательными переходами иона Er^{3+} без проявления собственной люминесценции матрицы в исследуемых кристаллах. Для кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Er:Zn}$, полученного методом твердофазного легирования, интенсивность люминесценции на 77% выше, чем в кристалле, полученного методом гомогенного легирования, что может быть обусловлено участием ОН-групп в передаче энергии между матрицей и ионами Er^{3+} .

Ключевые слова: ниобат лития, двойное легирование, фотолюминесценция, гидроксильные группы, редкоземельная и нефоторефрактивная примесь, точечные и комплексные дефекты

1. Введение

Кристаллы ниобата лития (LiNbO_3) используются в оптоэлектронных и телекоммуникационных технологиях, а также в качестве основы для твердотельных лазеров и люминофоров [1-3]. Кристалл LiNbO_3 конгруэнтного состава ($R = \text{Li} / \text{Nb} = 0,946$) является нестехиометрическим кристаллом, обладающим дефектами Nb_{Li} , V_{Li} , которые можно компенсировать процессом введения различных катионов в структуру кристалла [4-7]. Кислородно-октаэдрический каркас LiNbO_3 построен таким образом, что допускает не только одинарное легирование кристаллов различными элементами, но и двойное легирование (солегирование). Солегирование является эффективным способом тонко

© Л.А. Бобрева, М.В. Смирнов, Р.А. Титов, И.В. Бирюкова, С.М., Маслобоева, А.Ю. Пятышев,
О.В. Палатникова, Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников, 2024

регулировать геометрию кислородно-октаэдрических кластеров MeO_6 (Me – Li , Nb , вакансия V , примесный металл) структуры кристалла, упорядочение структурных единиц катионной подрешетки, определяющих сегнетоэлектрические и нелинейно-оптические свойства кристалла [4,7]. Исследования дефектной структуры легированных кристаллов $LiNbO_3:Me:Re$ (Me – «нефоторефрактивная» двухвалентная примесь, Re – редкоземельная трехвалентная примесь), обладающих малым фоторефрактивным эффектом и способностью к эффективной излучательной рекомбинации, важны при создании материалов для преобразования лазерного излучения и активно-нелинейных лазерных сред. В кристаллах $LiNbO_3:Me:Re$ кардинально меняется дефектная структура кристалла, что можно использовать для регулирования интенсивности люминесценции редкоземельных ионов в кристалле $LiNbO_3$ [8].

Функциональные свойства, присущие кристаллам $LiNbO_3:Er:Zn$, обусловлены их структурным состоянием, в частности, степенью дефектности, характером размещения как собственных, так и примесных дефектов в решетке, а также возникающими искажениями кислородного каркаса. Роль собственных дефектов, в данном случае, является наиболее определяющей в формировании люминесцентных, фоторефрактивных и нелинейно-оптических свойств монокристалла $LiNbO_3:Er:Zn$. Целью данной работы является сравнительный анализ фотолюминесцентных и оптических свойств, концентрации OH^- -групп кристаллов двойного легирования $LiNbO_3:Er:Zn$, выращенных из шихты различного генезиса. Ранее такие сравнительные исследования для кристаллов двойного легирования не проводились.

2. Постановка задачи

Кристаллы $LiNbO_3:Er:Zn$ выращивались в воздушной атмосфере методом Чохральского из конгруэнтного расплава ($R = 0,946$). При выращивании кристалла $LiNbO_3:Er(0,53 \text{ мол.}\%):Zn(4,02 \text{ мол.}\%)$ (далее кристалл I) использовался метод прямого легирования расплава (комбинированный метод): в шихту $LiNbO_3:Er$, полученную методом твердофазного синтеза-грануляции из смеси $Nb_2O_5 + Er_2O_3 + Li_2CO_3$, добавлялся отожженный оксид цинка. Подробная методика приготовления шихты представлена в работе [9]. Выращивание монокристалла $LiNbO_3:Er(0,75 \text{ мол.}\%):Zn(3,82 \text{ мол.}\%)$ (далее кристалл II) осуществлялось из шихты, синтезированной с использованием гомогенно легированного прекурсора $Nb_2O_5:Zn:Er$, полученного в соответствии с технологической

схемой, приведенной в работе [10].

Исследования микроструктуры кристаллов проводили с помощью анализатора изображений «Thixomet», состоящего из микроскопа Axio Observer.D1m «Carl Zeiss», состыкованного с видеокамерой. Для исследований был выбран режим светлого поля и метод дифференциально-интерференционного контраста (ДИК). Кристаллы были предварительно ориентированы, полированы и подвержены химическому травлению. Измерение спектра фотolumинесценции исследуемых кристаллов проводилось в 90-градусной геометрии с помощью спектрографа SOL SL-100M с ПЗС-детектором FLI ML 1107 BlackIlluminated (Hamamatsu) в диапазоне длин волн 380-800 нм с разрешением 0,2 нм в нормальных условиях. В качестве источника возбуждения люминесценции использовался непрерывный *He–Cd* лазер ($\lambda_{\text{exalt}} = 325$ нм, 15 мВт). Для полноты исследования регистрацию спектров исследуемых образцов проводили отдельно для каждого направления в кристалле, то есть в каждом отдельном эксперименте волновой вектор лазерного излучения ($\vec{k}$) был параллелен либо x или y направлению, либо полярной оси (z) кристалла. Из каждого фотolumинесцентного спектра вычитался фоновый сигнал. Для сравнения экспериментальных данных каждый спектр нормировался на толщину кристалла. Обработку экспериментальных данных проводили в программном комплексе OriginPro 8.1. Спектры ИК-поглощения зарегистрированы с помощью спектрометра Bruker VERTEX 70× со спектральным разрешением $0,4 \text{ см}^{-1}$. Измерения проводились при давлении 1,78 ГПа и комнатной температуре.

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены изображения макро-и микроструктуры кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}:\text{Zn}$, выращенных из шихты различного генезиса. ДИК изображения позволяют визуально оценить степень однородности оптической плотности исследуемых кристаллов. Для кристалла II наблюдается девиация оптической плотности, данный тип дефекта является характерной особенностью этого метода синтеза шихты (см. рис. 1 б). ДИК-изображение для кристалла I обладает равномерным цветовым псевдо-окрашиванием, а значит кристалл имеет более высокое оптическое качество (см. рис. 1 а). При сравнении макро- и микроструктуры наблюдается разница в наличии элементов самоорганизации у кристалла I (см. рис. 1 в, д) и отсутствие таковых у кристалла II (см. рис. 1 г, е).

Наличие в структуре кристалла LiNbO_3 любого состава литиевого октаэдра способствует образованию в его структуре дефектов замещения.

Главным образом, дефекты замещения в структуре кристалла $LiNbO_3$ это дефекты (Nb_{Li}), где атомы ниобия замещают базовый литий внутри кислородного октаэдра.

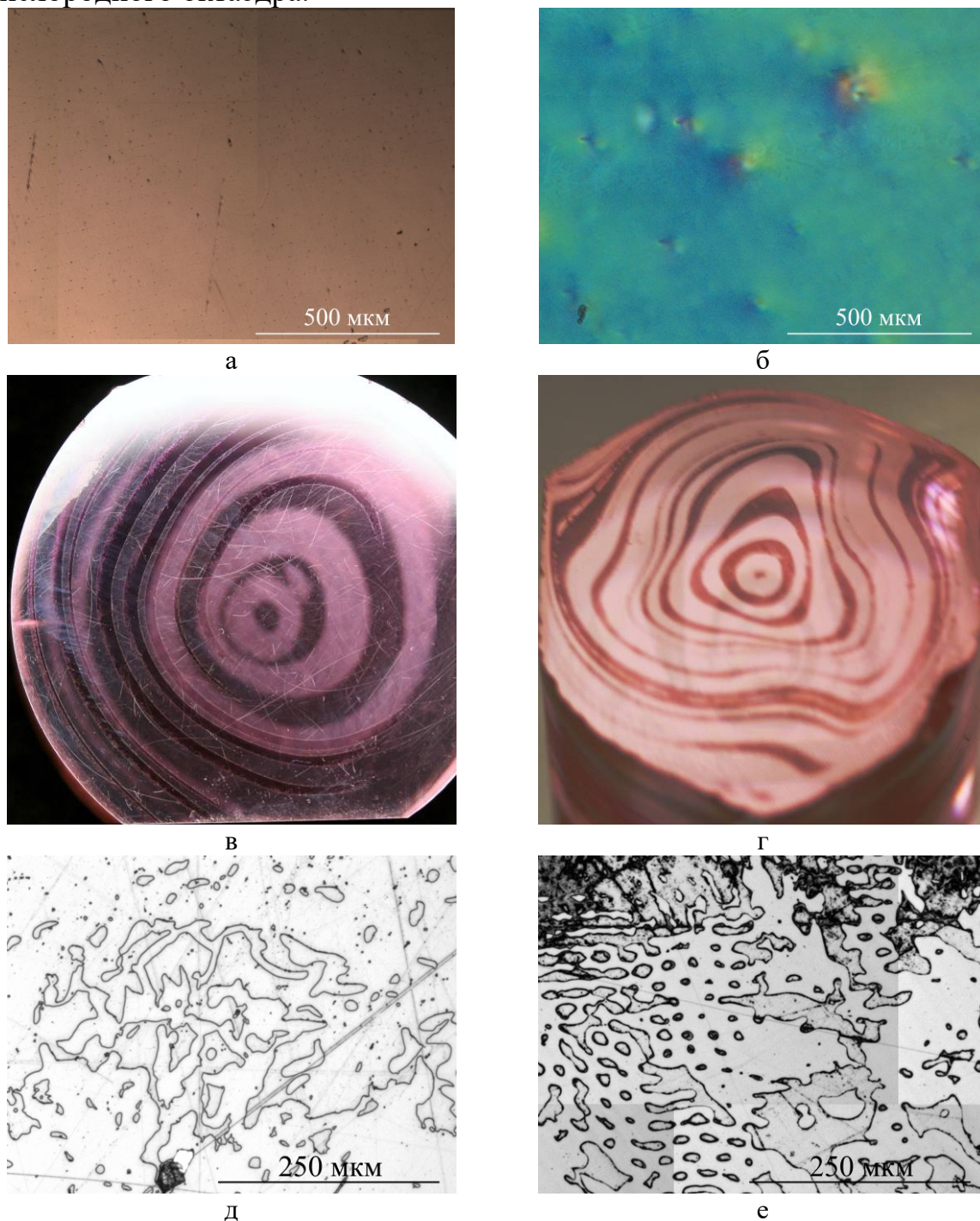


Рис. 1. Микроструктура кристаллов I (а, в, д) и II (б, г, е), Z-срез. В режиме ДИК – (а, б), макроструктура – (в, г).

При этом нарушается порядок чередования основных атомов металлов вдоль полярной оси $[Li] - [Nb] - [\square]$ ($\square$ – вакантный октаэдр) [4-

6]. Кроме того, существенно облегчается внедрение примесных металлов в решетку ниобата лития при наличии вакантных кислородных октаэдров. Таким образом, можно направленно изменять свойства кристалла $LiNbO_3$ добавлением в структуру примесных металлов, замещающих основные ионы Li^+ и Nb^{5+} в кислородных октаэдрах. При этом вдоль полярной оси образуются точечные дефекты замещения [6]. Помимо точечных дефектов в кристалле $LiNbO_{3cong}$ существуют такие виды дефектов, которые могут участвовать в процессах излучательной рекомбинации в виде поляронов малого радиуса и биполяронов (Nb_{Nb} , Nb_{Li} , $Nb_{Li} - Nb_{Nb}$) [11].

Фотолюминесценция очень чувствительна к структурным изменениям в кристалле. Согласно данным работы [12], замена катионов Li^+ катионами Re^{3+} способствует появлению дополнительных вакансий в структуре $LiNbO_3$ для уравнивания зарядов внутри кристалла. Сопутствующим эффектом процесса легирования является наблюдаемое изменение скорости рекомбинации фотоиндуцированных носителей заряда (электронов/дырок) в процессе возбуждения этих материалов. Увеличение скорости рекомбинации благоприятствует фотолюминесцентным свойствам, и этот эффект может быть усилен электронными характеристиками редкоземельных ионов, в частности участием «4f орбиталей» в процессе излучения [12, 13]. На рис. 2 а представлены спектры фотолюминесценции кристаллов I и II в геометрии $\vec{k} \parallel z$ при возбуждении $\lambda_{exalt} = 325$ нм. Видно, что каждый спектр состоит из ряда полос излучения в видимой области, природа которых связана с излучательными переходами иона Er^{3+} . Так $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ переходу соответствует эмиссия в области 530-536 нм, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ и $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ переходам – в области 551-559 и 657-674 нм, соответственно [14-16]. Люминесценция ионов Er^{3+} возникает за счёт собственного поглощения лазерного излучения матрицей кристалла с последующим переносом энергии на соответствующие 4f уровни редкоземельного иона, череды внутриконфигурационных безызлучательных переходов на низлежащие уровни энергии иона Er^{3+} и в конечном счёте его излучением в видимой области спектра. Поглощение матрицей кристалла является доминирующим, так как ширина запрещенной зоны для солегированных кристаллов ниобата лития обычно составляет $\leq 3,8$ эВ [17]. Люминесценция собственных центров свечения исследуемых кристаллов не проявляется в области 400-500 нм (см. рис. 2 а), что говорит о передаче энергии ионам Er^{3+} и релаксации электронных возбуждений по безызлучательным каналам.

В кристалле I, полученного прямым твердофазным методом легирования, интенсивность люминесценции выше на 77% относительно

кристалла, полученного методом гомогенного легирования прекурсора $Nb_2O_5:Zn:Er$, см. рис. 2 а. В кристалле II концентрация Er больше (0,75 против 0,53 мол.%), что говорит о влиянии структурных дефектов кристалла на излучательные процессы иона Er^{3+} или проявление концентрационного тушения люминесценции.

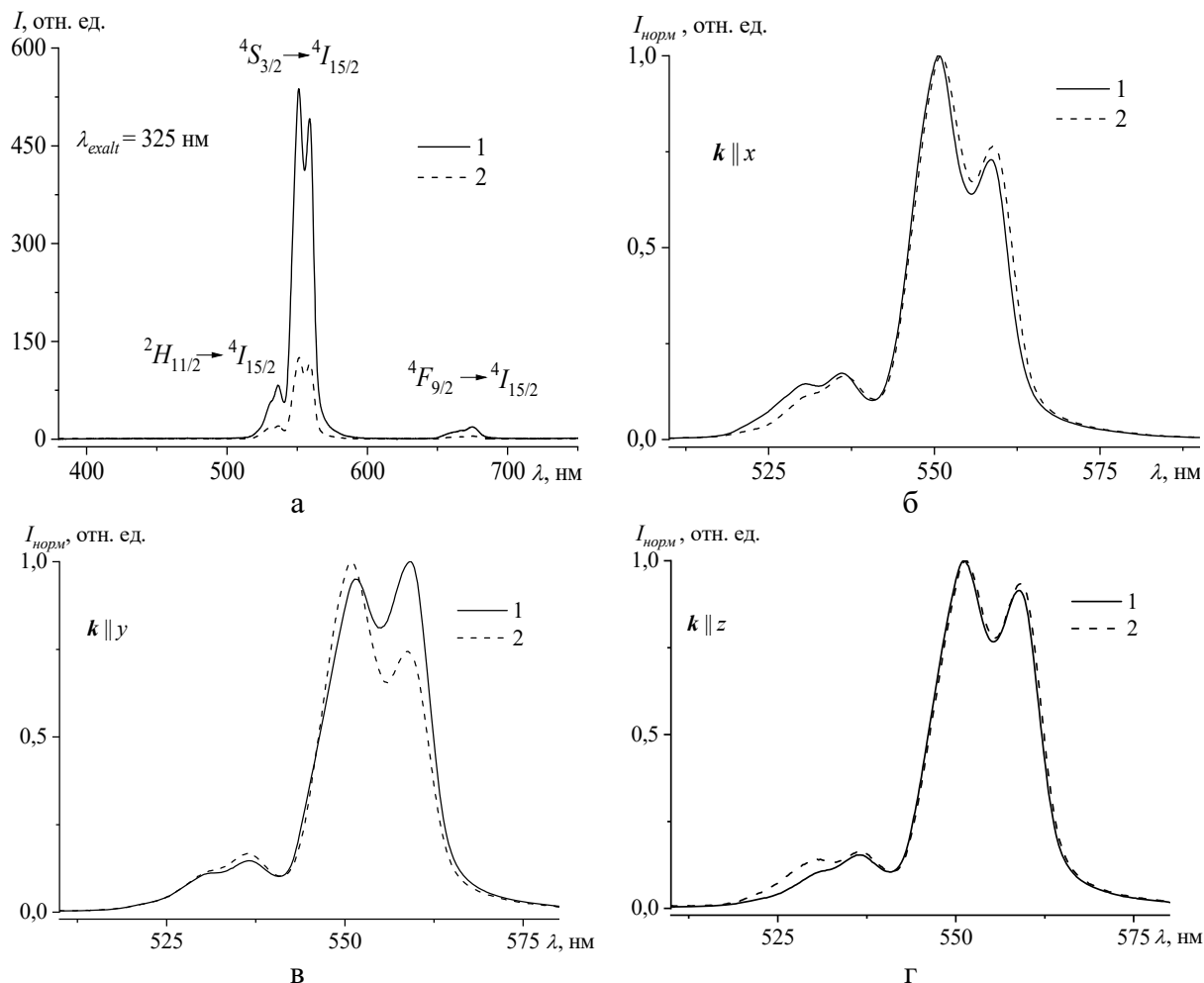


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции в геометрии $\vec{k} \parallel z$ (а) и фрагменты нормированных спектров в различных геометриях (б-г) для кристаллов I – 1 и II – 2.

Вопрос о концентрационном тушении люминесценции иона Er^{3+} в матрице ниобата лития остаётся открытым в связи с отсутствием научных работ по данному направлению. В стеклах с составом $TeO_2 - ZnO - La_2O_3$ потеря эффективной излучательной рекомбинации $4I_{13/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ перехода наблюдается при концентрациях $Er > 1,00$ мол.% [18]. Кроме того, концентрационное тушение зависит от расстояния между ионами Er^{3+} и можно было бы заключить, что в объёме кристалла II наблюдаются кластерные области с высокой и низкой концентрацией Er . Исследование оптической микроскопии доказывает наличие флуктуации оптической

плотности кристалла II (см. рис. 1 б), которая является одной из причин потери эффективной генерации излучения в видимой области спектра данного кристалла. При этом исследование его композиционной однородности показало, что легирующие примеси распределены достаточно однородно по длине монокристалла [10].

На рис. 2 б-г представлены фрагменты нормированных спектров фотолюминесценции исследуемых образцов в различных геометриях. Из рис. 2 б-г видно, что положение основных полос излучения незначительно смещается от образца к образцу, а также наблюдается перераспределение интенсивности люминесценции между компонентами штарковского расщепления. Так разница в положении $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ перехода для геометрии $\vec{k} \parallel z$ составляет -0,5 нм, где знак «-» означает длинноволновое смещение полосы излучения кристалла II относительно кристалла I, см. рис. 2 г. Соотношение интенсивностей полос люминесценции при 551 и 558 нм, $I_{551}:I_{558}$, составляет 0,94:1,00 и 1,00:0,74 для кристалла I и II (см. рис. 2 в), соответственно. При этом в кристалле, полученном прямым методом легирования, наблюдается доминирование полосы излучения при 558 нм относительно 551 нм в геометрии $\vec{k} \parallel y$, что не наблюдается для кристалла, полученного гомогенным методом легирования, см. рис. 2 в. Эти закономерности говорят о том, что в обоих кристаллах различное кристаллическое поле, влияющее на люминесценцию иона Er^{3+} . Это может быть обусловлено искажением кислородного октаэдра, в центре которого находится ион Er^{3+} и, как следствие, наибольшее проявление данного эффекта наблюдается в кристалле I.

Таблица 1. Концентрация OH^- -групп ($C(OH^-) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$) в кристаллах.

$LiNbO_{3\text{cong}}$	3,26	кристалл I	4,07	кристалл II	2,39
------------------------	------	------------	------	-------------	------

На фотолюминесценцию кристаллов $LiNbO_3:Er:Zn$ может оказывать заметное влияние водородная связь. Во время роста кристаллов $LiNbO_3$ в воздушной атмосфере атом водорода проникает в их структуру и соединяется с атомом кислорода, образуя гидроксильную группу OH^- , которая участвует в формировании сложных комплексных дефектов ($V_{Li}-OH$, $Me_{Li}-OH$, $Me_{Nb}-OH$, $Me_{Li}-OH-Me_{Nb}$) [5, 19]. Метод ИК-спектроскопии в области валентных колебаний OH^- -групп достаточно информативен для изучения дефектной структуры кристалла $LiNbO_3$. Наличие сложных комплексных дефектов в структуре кристалла $LiNbO_3$ может привести к заметному искажению кислородно-октаэдрических кластеров, определяющих люминесцентные свойства кристалла $LiNbO_3$ [5, 19].

На основе ИК-спектров поглощения можно рассчитать объемную

концентрацию OH^- -групп в исследованных кристаллах по методу Клавира [20]. В Таблице 1 приведены данные по концентрациям OH^- -групп в исследуемых кристаллах. Видно, что в кристалле II значение концентрации OH^- -групп ниже, чем для других кристаллов. Согласно сплит-модели Li -вакансий, в кристалле конгруэнтного состава существует два вида точечных дефектов: 1 мол.% Nb_{Li} (ниобий в положении лития) и 4 мол.% V_{Li} (вакансия лития) [6]. Отрицательно заряженный точечный дефектный центр V_{Li}^- притягивает атомы водорода, формируя сложный комплексный дефект $V_{Li}-OH$. В кристалле II катионы цинка первыми занимают позиции в структуре кристалла, а именно вытесняют Nb_{Li} , формируя точечный дефектный центр Zn_{Li}^+ . Затем катионы эрбия замещают основные позиции лития, образуя точечный дефектный центр – Er_{Li}^{2+} . Таким образом, для электронейтральности кристалла на один точечный дефектный центр Zn_{Li}^+ приходится одна вакансия лития ($Zn_{Li}^+ - V_{Li}^-$), а для другого точечного дефектного центра Er_{Li}^{2+} приходится две вакансии лития ($Er_{Li}^{2+} - 2V_{Li}^-$). Поскольку концентрация точечных дефектных центров V_{Li}^- в кристалле уменьшается ($LiNbO_{3cong} - 4$ мол.% V_{Li}^- ; кристалл II – 3 мол.% V_{Li}^-) формирование комплексных дефектов $V_{Li}-OH$ сокращается. Образованные новые дефектные центры Zn_{Li}^+ и Er_{Li}^{2+} заряжены положительно, они отталкивают атом водорода и не происходит формирование новых комплексных дефектов, что приводит к уменьшению концентрации OH^- -групп для кристалла II (см. Таблицу 1).

В кристалле одинарного легирования $LiNbO_3:Zn$ присутствуют два концентрационных порога: первый $\approx 5,38$ мол.% ZnO в расплаве и второй $\approx 6,76$ мол.% ZnO в расплаве [6]. Исследуемые нами кристаллы $LiNbO_3:Zn:Er$ получены вблизи первого концентрационного порога $\approx 5,38$ мол.% ZnO в расплаве. Причем кристалл I выращен из расплава с содержанием цинка 5,42 мол.% [9], что несколько выше первого концентрационного порога. С увеличением содержания легирующей примеси цинка, катионы цинка начнут занимать основные позиции Nb , формируя точечный дефектный центр Zn_{Nb}^{3-} . К этому дефектному центру начнут притягиваться положительно заряженные атомы водорода, формируя комплексный дефект $Zn_{Nb}^{3-}-OH$. Количество таких дефектных центров мало, поэтому не приводит к существенным изменениям на ИК спектре, но наблюдается увеличение концентрации OH^- -групп за счет формирования двух видов комплексных дефектов $Zn_{Nb}^{3-}-OH$ и $V_{Li}-OH$ для кристалла I (см. Таблицу 1).

4. Заключение

Методами оптической микроскопии, фотолюминесцентного анализа, ИК-спектроскопии поглощения в области валентных колебаний водородных связей выполнен сравнительный анализ фотолюминесцентных свойств и концентрации OH^- -групп кристаллов двойного легирования $\text{LiNbO}_3:\text{Er}:\text{Zn}$, полученных из шихты разного генезиса. Методом оптической микроскопии установлено, что кристалл, полученный методом прямого легирования расплава, имеет более высокое оптическое качество. Выявлено, что при возбуждении в области собственного поглощения ($\lambda_{\text{exalt}} = 325$ нм) исследуемых кристаллов фотолюминесценция в видимой области обусловлена $^2\text{H}_{11/2}, ^4\text{S}_{3/2}, ^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ переходами иона Er^{3+} без дополнительной эмиссии собственных центров свечения матрицы. В кристалле I интенсивность люминесценции на 77% и концентрация OH^- -групп на 41% выше относительно кристалла II. Таким образом, концентрация OH^- -групп в кристалле регулирует трансфер энергии от матрицы кристалла к ионам Er^{3+} .

Авторы выражают благодарность к.ф.-м.н., доценту Пикулеву В.Б. из ФГБОУ ВО «Петрозаводский государственный университет» за предоставление возможности использования экспериментального оборудования по фотолюминесценции. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Правительства Мурманской области научно-исследовательских проектов молодых учёных (№ 216 от 25.06.2024) и в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (регистрационный номер FMEZ-2022-0016).

Библиографический список:

1. **Chen, F.** 2.7 μm mid-infrared Er-doped thin-film LiNbO_3 -on-insulator photonic wire laser / F. Chen, Q. Xu, Z.-X. Chen et al. // Optical Materials. – 2023. – V. 140. – Art. № 113844. – 6 p. DOI: 10.1016/j.optmat.2023.113844.
2. **Muñoz, I.C.** Synthesis and thermoluminescence of erbium-activated lithium niobate / I.C. Muñoz, M.A. Landavazo, F. Brown et al. // Applied Radiation and Isotopes. – 2018. – V. 142. – P. 64-70. DOI: 10.1016/j.apradiso.2018.09.020.
3. **Dai, L.** Effect of zirconium content on defect structure and light damage resistance of Zr:Dy:LiNbO_3 / L. Dai, L. Zhang, H. Wang, N. Lai // Crystal Research Technology – 2024. – V. 59. – I. 6. – Art. № 2300255. – 9 p. DOI: 10.1002/crat.202300255.
4. **Сидоров, Н.В.** Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны / Н.В. Сидоров, Т.Р. Волк, Б.Н. Маврин, В.Т. Калинин. – М.: Наука, 2003. – 255 с.
5. **Lengyel, K.** Growth, defect structure, and THz application of stoichiometric lithium niobate / K. Lengyel, Á. Péter, L. Kovács et al. // Applied Physics Reviews. – 2015. – V. 2. – I. 4. – P. 040601-1-040601-28. DOI: 10.1063/1.4929917.
6. **Iyi, N.** Comparative study of defect structures in lithium niobate with different compositions / N. Iyi, K. Kitamura, F. Izumi et al. // Journal of Solid State Chemistry. – 1992. – V. 101. – I. 2. – P. 340-352. DOI: 10.1016/0022-4596(92)90189-3.
7. **Палатников, М.Н.** Фундаментальные аспекты технологии сильно легированных кристаллов ниобата лития / М.Н. Палатников, Н.В. Сидоров, О.В. Макарова, И.В. Бирюкова. – Апатиты: КНЦ РАН, 2017. – 241 с.
8. **Zhao, L.-J.** Enhancement of Er^{3+} Luminescence in $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ / L.-J. Zhao, J. Yang, J.-J. Xu et al. // Crystals. Chinese Physics Letters. – 2001. – V. 18. – I. 9. – P. 1205-1207. DOI: 10.1088/0256-307X/18/9/316.

9. **Biryukova, I.V.** Study of the effect of dopant concentration on the optical uniformity and photorefractive properties of LiNbO₃:Er:Zn single crystals / I.V. Biryukova, R.A. Titov, N.A. Teplyakova et al. // *Technical Physics*. – 2023. – V. 68. – I. 11. – P. 1459-1467. DOI: 10.61011/TP.2023.11.57496.162-23.
10. **Masloboeva, S.M.** Preparation and characterization of lithium niobate single crystals doped with zinc and erbium / S.M. Masloboeva, I.N. Efremov, I.V. Biryukova et al. // *Inorganic Materials*. – 2021. – V. 57. – I. 7. – P. 701-709. DOI: 10.1134/S0020168521070116.
11. **Sommerfeldt, R.** The light-induced charge transport in LiNbO₃:Mg,Fe crystals / R. Sommerfeldt, L. Holtman, E. Krätzig, B.C. Grabmaier // *Ferroelectrics*. – 1989. – V. 92. – I. 1. – P. 219-225. DOI: 10.1080/00150198908211329.
12. **Tsuboi, T.** Spectral properties of Yb³⁺ ions in LiNbO₃ single crystals: influences of other rare-earth ions, OH⁻ ions, and γ -irradiation / T. Tsuboi, S.M. Kaczmarek, G. Boulon // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2004. – V. 380. – I. 1-2. – P. 196-200. DOI: 10.1016/J.JALLCOM.2004.03.043.
13. **Mandari, K.K.** Rare earth metal Gd influenced defect sites in N doped TiO₂: defect mediated improved charge transfer for enhanced photocatalytic hydrogen production / K.K. Mandari, A.K.R. Police, J.Y. Do et al. // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2018. – V. 43. – I. 4. – P. 2073-2082. DOI: 10.1016/J.IJHYDENE.2017.12.050.
14. **Zhang, D.-L.** Er³⁺ upconversion fluorescence of ErNbO₄ phosphor for optical temperature sensing / D.-L. Zhang, Z.-P. Hou, F. Han et al. // *IEEE Photonics Technology Letters*. – 2014. – V. 26. – I. 16. – P. 1601-1604. DOI: 10.1109/LPT.2014.2328094.
15. **Zhang, D.-L.** Absorption and emission characteristics of Er₃NbO₇ phosphor: a comparison with ErNbO₄ phosphor and Er:LiNbO₃ single crystal / D.-L. Zhang, P.-R. Hua, Y.-M. Cui et al. // *Journal of Luminescence*. – 2007. – V. 127. – I. 2. – P. 453-460. DOI: 10.1016/j.jlumin.2007.02.035.
16. **Runciman, W.A.** Absorption and fluorescence spectra of ions in crystals / W.A. Runciman // *Reports on Progress in Physics*. – 1958. – V. 21. – I. 1. – P. 30-58. DOI: 10.1088/0034-4885/21/1/302.
17. **Sidorov, N.V.** Photoelectric fields and band gap in doped lithium niobate crystals / N.V. Sidorov, M.N. Palatnikov, N.A. Teplyakova // *Inorganic Materials*. – 2018. – V. 54. – I. 6. – P. 581-584. DOI: 10.1134/S0020168518060134.
18. **Dai, S.** Concentration quenching in erbium-doped tellurite glasses / S. Dai, C. Yu, G. Zhou, et al. // *Journal of Luminescence*. – 2006. – V. 117. – I. 1. – P. 39-45. DOI: 10.1016/j.jlumin.2005.04.003.
19. **Cabrera, J.M.** Hydrogen in lithium niobate / J.M. Cabrera, J. Olivares, M. Carrascosa et al. // *Advances in Physics*. – 1996. – V. 45. – I. 5. – P. 349-392. DOI: 10.1080/00018739600101517.
20. **Klauer, S.** Influence of the H-D isotopic substitution on the protonic conductivity in LiNbO₃ crystal / S. Klauer, M. Wöhlecke, S. Kapphan // *Physical Review B*. – 1992. – V. 45. – I. 6. – P. 2786-2799. DOI: 10.1103/physrevb.45.2786.

References:

1. Chen F., Xu Q., Chen Z.-X. et al. 2.7 μ m mid-infrared Er-doped thin-film LiNbO₃-on-insulator photonic wire laser, *Optical Materials*, 2023, vol. 140, art. no. 113844, 6 p. DOI: 10.1016/j.optmat.2023.113844.
2. Muñoz I.C., Landavazo M.A., Brown F. et al. Synthesis and thermoluminescence of erbium-activated lithium niobate, *Applied Radiation and Isotopes*, 2018, vol. 142, pp. 64-70. DOI: 10.1016/j.apradiso.2018.09.020.
3. Dai L., Zhang L., Wang H., Lai N. Effect of zirconium content on defect structure and light damage resistance of Zr:Dy:LiNbO₃, *Crystal Research Technology*, 2024, vol. 59, issue 6, art. no. 2300255, 9 p. DOI: 10.1002/crat.202300255.
4. Sidorov N.V., Volk T.P., Mavrin B.N., Kalinnikov V.T. *Niobat litiya: defekty, fotorefraktsiya, kolebatel'nyi spektr, polyaritony* [Lithium niobate: defects, photorefractive, vibrational spectrum, polaritons]. Moscow, Nauka Publ., 2003, 255 p. (In Russian).
5. Lengyel K., Péter Á., Kovács L. et al. Growth, defect structure, and THz application of stoichiometric lithium niobate, *Applied Physics Reviews*, 2015, vol. 2, issue 4, pp. 040601-1-040601-28. DOI: 10.1063/1.4929917.
6. Iyi N., Kitamura K., Izumi F. et al. Comparative study of defect structures in lithium niobate with different compositions, *Journal of Solid State Chemistry*, 1992, vol. 101, issue 2, pp. 340-352. DOI: 10.1016/0022-4596(92)90189-3.
7. Palatnikov M.N., Sidorov N.V., Makarova O.V., Biryukova I.V. *Fundamental'nye aspekty tekhnologii sil'no legirovannykh kristallov niobata litiya* [Fundamental aspects of the technology of heavily doped lithium niobate crystals]. Apatity, KSC RAS Publ., 2017, 241 p. (In Russian).
8. Zhao L.-J., Yang J., Xu J.-J. et al. Enhancement of Er³⁺ Luminescence in LiNbO₃:Mg, *Crystals. Chinese Physics Letters*, 2001, vol. 18, issue 9, pp. 1205-1207. DOI: 10.1088/0256-307X/18/9/316.
9. Biryukova I.V., Titov R.A., Teplyakova N.A. et al. Study of the effect of dopant concentration on the optical

uniformity and photorefractive properties of $\text{LiNbO}_3\text{:Er:Zn}$ single crystals, *Technical Physics*, 2023, vol. 68, issue 11, pp. 1459-1467. DOI: 10.61011/TP.2023.11.57496.162-23.

10. Masloboeva S.M., Efremov I.N., Biryukova I.V. et al. Preparation and characterization of lithium niobate single crystals doped with zinc and erbium, *Inorganic Materials*, 2021, vol. 57, issue 7, pp. 701-709. DOI: 10.1134/S0020168521070116.

11. Sommerfeldt R., Holtman L., Krätzig E., Grabmaier B.C. The light-induced charge transport in $\text{LiNbO}_3\text{:Mg,Fe}$ crystals, *Ferroelectrics*, 1989, vol. 92, issue 1, pp. 219-225. DOI: 10.1080/00150198908211329.

12. Tsuboi T., Kaczmarek S.M., Boulon G. Spectral properties of Yb^{3+} ions in LiNbO_3 single crystals: influences of other rare-earth ions, OH^- ions, and γ -irradiation, *Journal of Alloys and Compounds*, 2004, vol. 380, issue 1-2, pp. 196-200. DOI: 10.1016/J.JALLCOM.2004.03.043.

13. Mandari K.K., Police A.K.R., Do J.Y. et al. Rare earth metal Gd influenced defect sites in N doped TiO_2 : defect mediated improved charge transfer for enhanced photocatalytic hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, vol. 43, issue 4, pp. 2073-2082. DOI: 10.1016/J.IJHYDENE.2017.12.050.

14. Zhang D.-L., Hou Z.-P., Han F. et al. Er^{3+} upconversion fluorescence of ErNbO_4 phosphor for optical temperature sensing, *IEEE Photonics Technology Letters*, 2014, vol. 26, issue 16, pp. 1601-1604. DOI: 10.1109/LPT.2014.2328094.

15. Zhang D.-L., Hua P.-R., Cui Y.-M. et al. Absorption and emission characteristics of Er_3NbO_7 phosphor: a comparison with ErNbO_4 phosphor and Er:LiNbO_3 single crystal, *Journal of Luminescence*, 2007, vol. 127, issue 2, pp. 453-460. DOI: 10.1016/j.jlumin.2007.02.035.

16. Runciman W.A. Absorption and fluorescence spectra of ions in crystals, *Reports on Progress in Physics*, 1958, vol. 21, issue 1, pp. 30-58. DOI: 10.1088/0034-4885/21/1/302.

17. Sidorov N.V., Palatnikov M.N., Teplyakova N.A. Photoelectric fields and band gap in doped lithium niobate crystals, *Inorganic Materials*, 2018, vol. 54, issue 6, pp. 581-584. DOI: 10.1134/S0020168518060134.

18. Dai S., Yu C., Zhou G. et al. Concentration quenching in erbium-doped tellurite glasses, *Journal of Luminescence*, 2006, vol. 117, issue 1, pp. 39-45. DOI: 10.1016/j.jlumin.2005.04.003.

19. Cabrera J.M., Olivares J., Carrascosa M. et al. Hydrogen in lithium niobate, *Advances in Physics*, 1996, vol. 45, issue 5, pp. 349-392. DOI: 10.1080/00018739600101517.

20. Klauer S., Wöhlecke M., Kapphan S. Influence of the H-D isotopic substitution on the protonic conductivity in LiNbO_3 crystal, *Physical Review B*, 1992, vol. 45, issue 6, pp. 2786-2799. DOI: 10.1103/physrevb.45.2786.

Original paper

Comparative studies of photoluminescent and optical properties, concentration of OH^- groups in double-doped $\text{LiNbO}_3\text{:Er:Zn}$ crystals

L.A. Bobreva¹, M.V. Smirnov¹, R.A. Titov¹, I.V. Biryukova¹, S.M. Masloboeva¹, A.Yu. Pyatyshev²,
O.V. Palatnikova¹, N.V. Sidorov¹, M.N. Palatnikov¹

¹Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials –
Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the RAS», Apatity, Russia

²P.N. Lebedev Physical Institute of the RAS, Moscow, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.060

Abstract: A comparative analysis of the photoluminescent properties, concentration of OH^- -groups and optical quality of double-doped crystals obtained from charges of different genesis has been performed. In a $\text{LiNbO}_3\text{:Er}(0,53 \text{ mol.\%})\text{:Zn}(4,02 \text{ mol.\%})$ crystal obtained by solid-phase doping, the content of OH^- -groups is higher than in a $\text{LiNbO}_3\text{:Er}(0,75 \text{ mol.\%})\text{:Zn}(3,82 \text{ mol.\%})$ crystal obtained by homogeneous doping. These changes occur as a result of the simultaneous formation of two types of complex defects in the $\text{LiNbO}_3\text{:Er}(0,53 \text{ mol.\%})\text{:Zn}(4,02 \text{ mol.\%})$ crystal structure: $\text{Zn}_{\text{Nb}}^{3-}\text{-OH}$ and $V_{\text{Li}}\text{-OH}$. It has been established that photoluminescence in the visible region is caused by radiative transitions of Er^{3+} without the manifestation of the host's own luminescence in the studied crystals. For the $\text{LiNbO}_3\text{:Er:Zn}$ crystal obtained by solid-phase doping, the luminescence intensity is 77% higher than in the crystal obtained by homogeneous doping. This may be due to the participation of OH^- -groups in the energy transfer between the host and the Er^{3+} ions.

Keywords: lithium niobate; double doping; photoluminescence; hydroxyl groups; rare earth and non-photorefractive dopant; point and complex defects.

Бобрева Любовь Александровна – к.т.н., научный сотрудник, сектор колебательной спектроскопии лаборатории материалов электронной техники, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФГБУН ФИЦ «Кольский научный

центр РАН»

Титов Роман Алексеевич – к.т.н., младший научный сотрудник, сектор колебательной спектроскопии лаборатории материалов электронной техники, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФГБУН ФИЦ «Кольский научный центр РАН»

Смирнов Максим Владимирович – к.ф.-м.н., научный сотрудник, сектор колебательной спектроскопии лаборатории материалов электронной техники, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФГБУН ФИЦ «Кольский научный центр РАН»

Бирюкова Ирина Викторовна – к.т.н., ведущий научный сотрудник, лаборатория материалов электронной техники, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФГБУН ФИЦ «Кольский научный центр РАН»

Маслобоева Софья Михайловна – к.т.н., доцент, ведущий научный сотрудник, лаборатория материалов электронной техники, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФГБУН ФИЦ «Кольский научный центр РАН»

Пятыхев Александр Юрьевич – к.ф.-м.н., старший научный сотрудник, лаборатория комбинационного рассеяния света, ФГБУН «Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН»

Палатникова Ольга Викторовна – к.т.н., старший научный сотрудник, лаборатория высокотемпературной химии и электрохимии, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФГБУН ФИЦ «Кольский научный центр РАН»

Сидоров Николай Васильевич – д.ф.-м.н., профессор, главный научный сотрудник с исполнением обязанностей заведующего, сектор колебательной спектроскопии и структурных исследований, лаборатория материалов электронной техники, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФГБУН ФИЦ «Кольский научный центр РАН»

Палатников Михаил Николаевич – д.т.н., главный научный сотрудник с сохранением обязанностей заведующего, лаборатория материалов электронной техники, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФГБУН ФИЦ «Кольский научный центр РАН»

Lubov' A. Bobreva – Ph. D., Researcher, Vibrational Spectroscopy Sector of the Electronic Engineering Materials Laboratory, Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the RAS»

Roman A. Titov – Ph. D., Junior Researcher, Vibrational Spectroscopy Sector of the Electronic Engineering Materials Laboratory, Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the RAS»

Maxim V. Smirnov – Ph. D., Researcher, Vibrational Spectroscopy Sector of the Electronic Engineering Materials Laboratory, Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the RAS»

Irina V. Biryukova – Ph. D., Leading Researcher, Materials of the Electronic Engineering Laboratory, Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the RAS»

Sofya M. Masloboeva – Ph. D., Assistant Professor, Leading Researcher, Materials of the Electronic Engineering Laboratory, Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the RAS»

Alexander Yu. Pyatyshev – Ph. D., Senior Researcher, Laboratory of Raman Light Scattering, P.N. Lebedev Physical Institute of the RAS

Olga V. Palatnikova – Ph. D., Senior Researcher, Laboratory of High-temperature Chemistry and Electrochemistry, Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the RAS»

Nikolay V. Sidorov – Dr. Sc., Professor, Chief Researcher and as Head of Vibrational Spectroscopy Sector of the Electronic Engineering Materials Laboratory, Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the RAS»

Mikhail N. Palatnikov – Dr. Sc., Chief Researcher and as Head of the Electronic Engineering Materials Laboratory, Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the RAS»

Поступила в редакцию/received: 02.09.2024; после рецензирования/revised: 27.09.2024; принята/accepted 02.10.2024.