

Научная статья
УДК 541.35
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.021

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ ($\text{LiNbO}_3\text{:Pr}$) С РАЗВИТОЙ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРОЙ

Софья Владимировна Петрова¹, Ольга Владимировна Токко², Максим Владимирович Смирнов³, Александра Владимировна Кадетова⁴, Михаил Николаевич Палатников⁵

^{1, 2, 4}*Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Россия*

^{3–5}*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия*

¹*soniapetrova27@yandex.ru*

²*solvak@yandex.ru*

³*m.smirnov@ksc.ru*

⁴*ttyc9@mail.ru*

⁵*m.palatnikov@ksc.ru*

Аннотация

В работе представлены результаты исследования люминесцентных свойств кристаллов ниобата лития, активированных ионами празеодима ($\text{LiNbO}_3\text{:Pr}^{3+}$) в диапазоне концентраций от 0,008 до 0,4 мол. %. Изучены спектры возбуждения и эмиссии при длинах волн 464 и 350 нм, соответствующих внутриконфигурационным переходам и межвалентному переносу заряда (IVCT). Установлено, что интенсивность люминесценции в области 617 нм ($^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ переход) достигает максимума при концентрации $\text{Pr}^{3+} \approx 0,16$ мол. %, после чего наблюдается эффект концентрационного тушения. Проведено сравнение экспериментальных и теоретических значений полосы IVCT, выявлена частичная корреляция с концентрацией дефектов Nb_Li в решетке. Обнаружено, что дефекты Nb_Li играют ключевую роль в регулировании безызлучательных процессов и повышении квантового выхода люминесценции.

Ключевые слова:

кристаллы ниобата лития, фотолюминесценция, центры люминесценции, дефекты

Для цитирования:

Петрова С. В., Токко О. В., Смирнов М. В., Кадетова А. В., Палатников М. Н. Люминесцентные свойства кристаллов ниобата лития ($\text{LiNbO}_3\text{:Pr}$) с развитой дефектной структурой // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 4. С. 112–117. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.021.

Original article

LUMINESCENT PROPERTIES OF LITHIUM NIOBATE ($\text{LiNbO}_3\text{:Pr}$) CRYSTALS WITH A DEVELOPED DEFECT STRUCTURE

Sofia V. Petrova¹, Olga V. Tokko², Maksim V. Smirnov³, Aleksandra V. Kadetova⁴, Mikhail N. Palatnikov⁵

^{1, 2, 4}*Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia*

^{3–5}*I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia*

¹*soniapetrova27@yandex.ru*

²*solvak@yandex.ru*

³*m.smirnov@ksc.ru*

⁴*ttyc9@mail.ru*

⁵*m.palatnikov@ksc.ru*

Abstract

This research presents the results of a comprehensive investigation into the luminescent properties of lithium niobate crystals doped with praseodymium ions ($\text{LiNbO}_3\text{:Pr}^{3+}$) across a concentration range from 0.008 to 0.4 mol. %. Excitation and emission spectra were measured at wavelengths of 464 nm and 350 nm, corresponding to intraconfigurational 4f–4f electronic transitions and intervalence charge transfer (IVCT) processes. The luminescence intensity observed at 617 nm ($^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ transition) exhibited a maximum at a Pr^{3+} concentration of approximately 0.16 mol.%, followed by a decline attributed to concentration quenching effects. Comparative analysis of the theoretical and experimental IVCT band positions revealed a partial correlation with the concentration of Nb_Li defects within the crystal lattice. The results indicate that Nb_Li defects exert a significant influence on the regulation of non-radiative relaxation pathways and contribute substantially to the enhancement of the quantum efficiency of praseodymium luminescence.

Keywords

lithium niobate crystals, photoluminescence, luminescence centers, defects

For citation:

Petrova S. V., Tokko O. V., Smirnov M. V., Kadetova A. V., Palatnikov M. N. Luminescent properties of lithium niobate ($\text{LiNbO}_3\text{:Pr}$) crystals with a developed defect structure // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 4. P. 112–117. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.021.

Введение

Кристаллы ниобата лития (LiNbO_3), легированные ионами празеодима (Pr^{3+}), являются перспективными материалами для оптических применений благодаря своим уникальным люминесцентным свойствам и широко применяются в нелинейной оптике, лазерных технологиях, оптической спектроскопии и устройствах телекоммуникаций [1]. Ионы Pr^{3+} в структуре LiNbO_3 выступают как эффективные люминофорные центры, обеспечивая яркое излучение в красной ($^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$) и сине-зеленой ($^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$) областях спектра при возбуждении ультрафиолетовым светом, например, на длине волны 365 нм [2].

Однако эффективность люминесценции сине-зеленого свечения снижается с ростом температуры из-за интервалентного переноса заряда (IVCT) от Pr^{3+} к Nb^{5+} , что ведет к безызлучательному тушению излучения. Спектроскопические исследования подтверждают наличие IVCT-состояний, влияющих на интенсивность и спектральные характеристики люминесценции [2].

Результаты исследований

В ходе исследования спектры фотолюминесценции и спектры возбуждения кристаллов ниобата лития, легированных празеодимом (Pr), зарегистрированы с помощью спектрофлуориметра Techcomp FL970. Были получены спектры люминесценции для кристаллов, активированных ионами празеодима (Pr^{3+}) в диапазоне концентраций от 0,008 до 0,4 мол. %. На основании результатов анализа спектров возбуждения исследуемых кристаллов, возбуждение проведено в полосах с наибольшей интенсивностью, одно из которых связано с возбуждением внутриконтинуальных $4f-4f$ переходов иона Pr^{3+} . Сравнительный анализ полученных кривых позволил выявить концентрационные особенности люминесцентных свойств в видимой области для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Pr}$ (0,008–0,4 мол. %).

Спектры возбуждения ионов Pr^{3+} в кристаллических матрицах в области 450–550 нм демонстрируют характерную структуру, обусловленную электронными переходами внутри $4f^2$ -конфигурации.

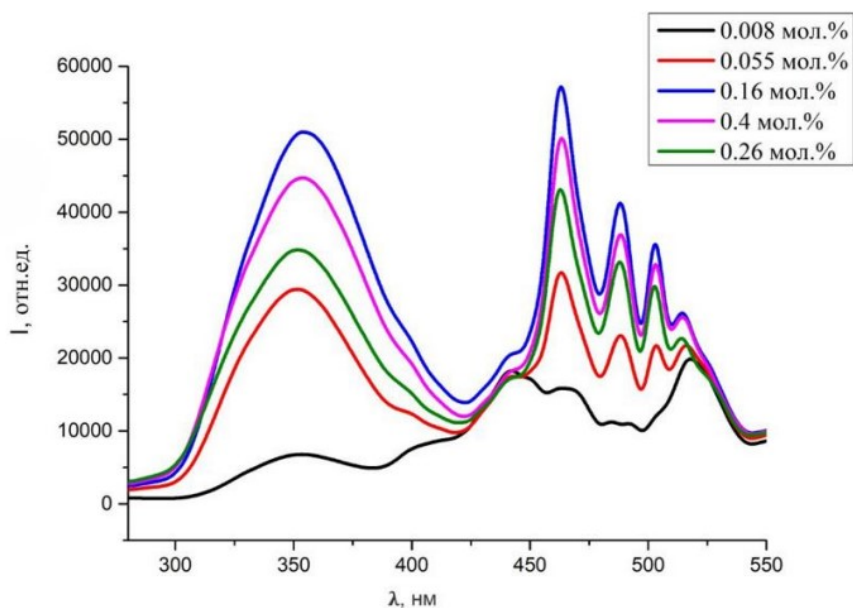


Рис. 1. Спектры возбуждения полосы при 617 нм в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Pr}$

В кристаллах LiNbO_3 ионы Pr^{3+} в кристаллической решетке замещают ионы Li^+ . Ионы празеодима при этом смещаются в сторону ближайшей кислородной плоскости для компенсации локального заряда. Такое смещение приводит к возникновению выраженного симметричного кристаллического поля, которое способствует активации запрещенных $f-f$ переходов и усиливает наблюдаемую интенсивность эмиссионной полосы 617 нм [3]. Наблюдаемые спектральные

особенности согласуются с теоретическими данными для f-f переходов редкоземельных ионов в кристаллическом поле [3, 4].

Для расчета энергии межвалентного зарядового переноса (IVCT) в данной работе была применена методика, основанная на линейной зависимости энергии IVCT от отношения оптической электроотрицательности иона переходного металла к кратчайшему межатомному расстоянию между ионами Pr^{3+} и M^{n+} :

$$\text{IVCT}(\text{Pr}^{3+}, \text{cm}^{-1}) = 58\,800 - 49\,800 \frac{\chi(\text{Mn})}{d(\text{Pr}-\text{Mn})}, \quad (1)$$

где $\chi_{\text{опт}}(\text{M}^{n+})$ — оптическая электроотрицательность; $d(\text{Pr}^{3+}-\text{M}^{n+})$ — минимальное межатомное расстояние [5]. Рассчитанные значения положения IVCT представлены в табл. 1, где также приведены экспериментальные значения полосы IVCT в качестве сравнения, полученные из рис. 1.

Таблица 1

Зависимость параметров IVCT от концентрации Pr^{3+} в кристалле ниобата лития

Образец	1	2	3	4	5
Концентрация примеси, мол. %	0,008	0,055	0,16	0,26	0,4
$\text{IVCT}_{\text{теор}}, \text{cm}^{-1}$	28712	28373	28424	28583	28642
$\text{IVCT}_{\text{теор}}, \text{нм}$	348,3	352,4	351,8	349,9	349,1
$\text{IVCT}_{\text{эксп}}, \text{нм} (\pm 0,2 \text{ нм})$	353,4	351,7	353,8	354	351,7
$\Delta(\text{IVCT}), \text{нм}$	5,1	0,7	2,0	4,1	2,6

Из табл. 1 видно, что при низком содержании празеодима (1 и 2 образец) наблюдается заметное смещение полосы IVCT в длинноволновую область спектра, однако экспериментальное значение данной IVCT смещается в противоположную сторону. При этом наилучшее совпадение теоретически рассчитанной и экспериментальной полос IVCT достигается в образце № 2. Дальнейшая корреляция между данными величинами достаточно слабая.

В табл. 2 представлены значения длин волн, соответствующие характерным электронным переходам в ионе празеодима (Pr^{3+}), находящемся в кристаллической матрице. Ионы Pr^{3+} изначально находятся в невозбужденном основном состоянии — мультиплет $^3\text{H}_4$. При оптическом возбуждении ионы Pr^{3+} можно перевести на более высокие энергетические уровни с учетом спин-орбитального взаимодействия. Стоит отметить, что есть полосы при 400, 514 и 526 нм, природа которых, насколько известно из литературных данных, остается не известной. Возможно, ряд данных полос может быть обусловлен возбуждением иона Pr^{3+} не с основного состояния $^3\text{H}_4$, а с более высоких метастабильных уровней энергии. Это может быть связано с тем, что мы регистрируем статическую фотолюминесценцию, не меняющуюся во времени, т. е. существует вероятность поглощения фотона ионом Pr^{3+} , находящегося в одном из метастабильных состояний. Для проверки данной гипотезы необходимы дополнительные исследования во времени, когда возбуждение интенсивности люминесценции происходит в импульсном режиме. Из диаграммы уровней энергии иона Pr^{3+} можно предположить, что полоса при 514 нм может быть обусловлена $^3\text{H}_5 \rightarrow ^1\text{I}_6$ переходом.

В зависимости от концентрации примеси в кристалле изменяется интенсивность полос возбуждения. Максимальная интенсивность полос наблюдается в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Pr}$ (0,16 мол. %), минимальная — в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Pr}$ (0,008 мол. %). При этом в спектре последнего кристалла наблюдается не полное формирование характеристических f-f переходов ионов Pr^{3+} в виду малой концентрации примеси в кристалле. Стоит отметить, что зависимость интенсивности полос от концентрации примеси в кристалле является немонотонной. Увеличение концентрации Pr до 0,16 мол. % приводит к увеличению интенсивности полос возбуждения, последующий рост концентрации Pr^{3+} до 0,4 мол. % ведет сначала к падению интенсивности полос ($[\text{Pr}] = 0,26$ мол. %), а затем к ее росту ($[\text{Pr}] = 0,4$ мол. %).

Таблица 2

Соотношение полос в спектре возбуждения с характеристическими переходами иона Pr^{3+}

Длина волны (нм)	446	464	492	502
Электронный переход	$^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$	$^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{I}_6$	$^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_1$	$^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_0$

На рис. 2 представлены спектры фотолюминесценции при возбуждении 464 нм, соответствующем переходу в область возбужденного состояния $^1\text{I}_6$, демонстрирует ярко выраженные полосы эмиссии в красной области спектра. Полосы излучения в диапазоне 600–650 нм обусловлены $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ переходом [2], а также широкая полоса при 715 нм — $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_5$ переходом [2] иона Pr^{3+} . Данная картина соответствует типичному спектру эмиссии Pr^{3+} в оксидных кристаллах при оптическом возбуждении, как это подробно рассмотрено в работе [2]. Из рис. 2 видно, что интенсивность испускания $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ перехода сильно зависит от концентрации легирующей примеси.

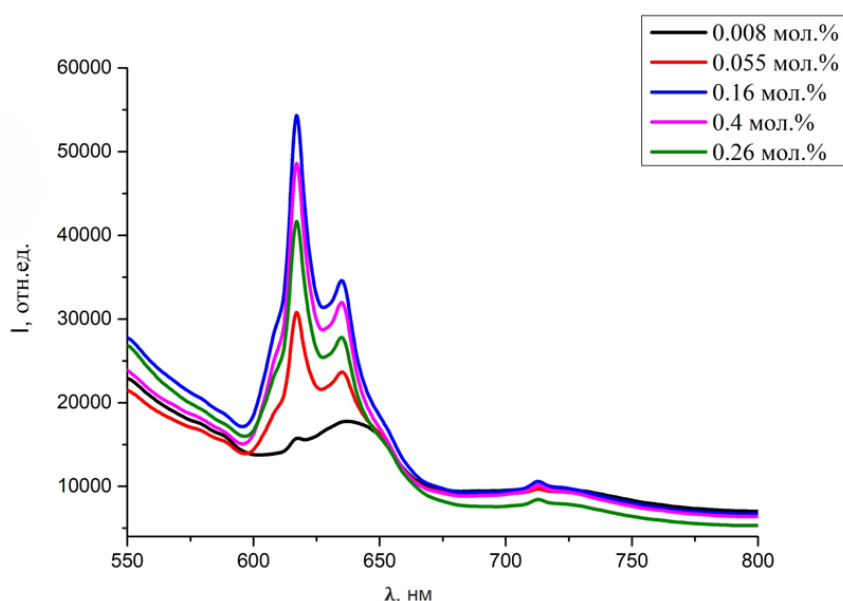


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Pr}$ (0,008–0,4 мол. %) при возбуждении $\lambda_{\text{возб}} = 464$ нм

На рис. 3 представлена зависимость интенсивности люминесценции полосы при 617 нм (характерный $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ переход иона Pr^{3+}) от концентрации Pr^{3+} в кристалле при возбуждении излучением с длиной волны 464 нм. Рассматриваемые концентрации составляют 0,008, 0,055, 0,16, 0,26 и 0,4 мол. %. Видно, что с увеличением концентрации активного центра наблюдается сначала рост интенсивности люминесценции: максимальная интенсивность достигается при 0,16 мол. %, что может быть связано с увеличением числа центров поглощения ионов Pr^{3+} , участвующих в процессе люминесценции. Однако при дальнейшем увеличении концентрации до 0,26 мол. % наблюдается снижение интенсивности, что связано с началом процессов концентрационного тушения, а при $\text{Pr} = 0,4$ мол. % наблюдается относительно небольшое увеличение интенсивности люминесценции.

Такая зависимость может быть обусловлена усилением межионных взаимодействий между ионами Pr^{3+} при их высоком содержании. Одним из основных механизмов является кросс-релаксация, при которой возбужденный ион Pr^{3+} передает часть своей энергии соседнему иону без излучения фотона, что снижает квантовый выход люминесценции. Также вклад вносят диполь-дипольные взаимодействия и, при высоких концентрациях, образование безызлучательных центров. Оптимальной концентрацией Pr^{3+} , обеспечивающей максимальную эффективность люминесценции для данных кристаллов, является 0,16 мол. %. Превышение этой концентрации приводит к снижению

интенсивности из-за конкуренции между излучательными и безызлучательными каналами релаксации. Насколько нам известно из литературных данных исследований, концентрационного тушения ионов Pr^{3+} в кристаллах ниобата лития ранее не проводили, в других материалах концентрационное тушение достигается при $[\text{Pr}] = 0,2\text{--}0,3$ мол. % [1, 2].

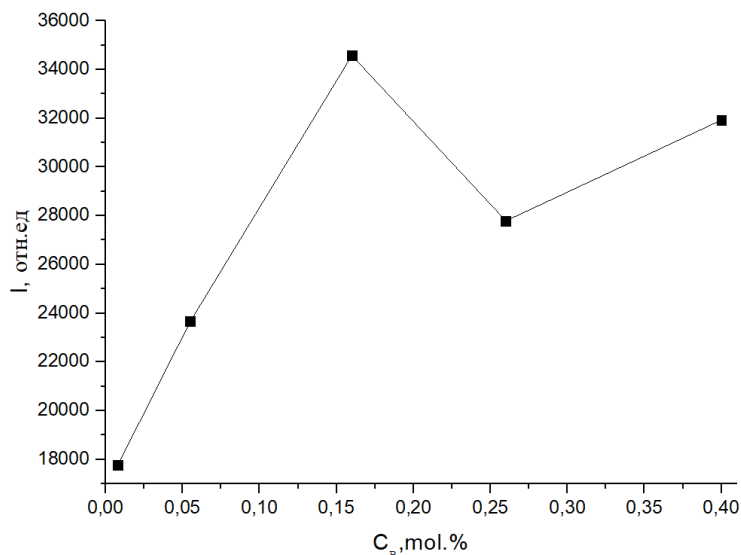


Рис. 3. Зависимость интенсивности люминесценции полосы при 617 нм от концентрации ионов Pr^{3+} в кристалле

Изменение интенсивности люминесценции для образцов 3, 4 и 5 в зависимости от концентрации легирующей примеси коррелирует с изменением концентрации дефектов Nb_{Li} (табл. 3).

Таблица 3

Количество дефектов в исследуемых кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Pr}$

Дефекты	Номер образца				
	1	2	3	4	5
	Концентрация Pr, мол. %				
	0,008	0,055	0,16	0,26	0,4
Nb_{Li}	0,013	0,011	0,014	0,006	0,01
$\text{Nb}_{\text{окт}}$	—	0,015	0,017	0,022	0,015
$\Sigma(\text{Nb}_{\text{Li}} + \text{Nb}_{\text{окт}})$	0,013	0,026	0,031	0,028	0,026

В концентрационной области $[\text{Pr}] = 0,16\text{--}0,4$ мол. % дефекты Nb_{Li} регулируют эффект концентрационного тушения люминесценции празеодима в решетке кристалла. Высокая концентрация дефектов Nb_{Li} препятствует взаимодействию ионов Pr^{3+} между собой и, как следствие, доля безызлучательной релаксации уменьшается. При малой концентрации дефектов Nb_{Li} концентрационное тушение люминесценции ионов Pr^{3+} доминирует, что приводит к уменьшению квантовой эффективности люминесценции. Отсутствие корреляции между дефектами Nb_{Li} и интенсивностью люминесценции в образцах 1 и 2 связана с тем, что при концентрации $[\text{Pr}] = 0,008\text{--}0,055$ мол. % еще не достигнуты концентрационные эффекты, и ионы Pr^{3+} ведут себя как независимые центры люминесценции.

Выводы

Легирование празеодимом приводит к формированию ярко выраженных полос люминесценции в видимом и ближнем ИК-диапазоне. Установлено, что спектры возбуждения включают как широкую полосу с максимумом при 350 нм, обусловленную межвалентными переходами, так и узкие полосы в диапазоне 450–550 нм, соответствующие внутриконфигурационным f-f переходам. Максимальная

интенсивность люминесценции достигалась при концентрации $[Pr] = 0,16$ мол. %, что можно связать с оптимальным количеством центров поглощения. Динамика изменения интенсивности люминесценции полосы при 617 нм в диапазоне концентраций $[Pr] = 0,16–0,4$ мол. % коррелирует с изменением дефектов Nb_{Li} и, как следствие, они выступают регулятором концентрационного тушения люминесценции иона Pr^{3+} .

Список источников

1. Lazarowska A., Mahlik S., Marek G., Malinowski M. High pressure luminescence and time resolved spectra of $LiNbO_3:Pr^{3+}$ // *Photonics Lett. Pol.* 2011. V. 3, No. 2. P. 67–69.
2. Boutinaud P., Mahiou R., Cavalli E., Bettinelli M. Red luminescence induced by intervalence charge transfer in Pr^{3+} -doped compounds // *J. Lumin.* 2007. V. 122–123. P. 430–433. doi: 10.1016/j.jlumin.2006.01.198.
3. Lorenzo A., Bausá L. E., Solé J. G. Optical spectroscopy of Pr^{3+} ions in lithium niobate single crystals: f–d transitions and excitation dynamics // *Phys. Rev. B.* 1995. V. 51, No. 24. P. 16643.
4. Lisiecki R., Macalik B., Kowalski R., Komar J., Ryba-Romanowski W. Effect of temperature on luminescence of $LiNbO_3$ crystals single-doped with Sm^{3+} , Tb^{3+} , or Dy^{3+} ions // *Crystals*. 2020. Vol. 10, No. 11. P. 1034. doi: 10.3390/cryst10111034
5. Boutinaud P., Cavalli E., Bettinelli M. Emission quenching induced by intervalence charge transfer in Pr^{3+} - or Tb^{3+} -doped $YNbO_4$ and $CaNb_2O_6$ // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2007. V. 19, No. 38. P. 386230. doi:10.1088/0953-8984/19/38/386230.

References

1. Lazarowska A., Mahlik S., Marek G., Malinowski M. High pressure luminescence and time resolved spectra of $LiNbO_3:Pr^{3+}$ *Photonics Lett. Pol.*, 2011, vol. 3, No. 2, pp. 67–69.
2. Boutinaud P., Mahiou R., Cavalli E., Bettinelli M. Red luminescence induced by intervalence charge transfer in Pr^{3+} -doped compounds *J. Lumin.* 2007, vol. 122–123, pp. 430–433. doi: 10.1016/j.jlumin.2006.01.198.
3. Lorenzo A., Bausá L. E., Solé J. G. Optical spectroscopy of Pr^{3+} ions in lithium niobate single crystals: f–d transitions and excitation dynamics *Phys. Rev. B.* 1995, vol. 51, No. 24, pp. 16643.
4. Lisiecki R., Macalik B., Kowalski R., Komar J., Ryba-Romanowski W. Effect of temperature on luminescence of $LiNbO_3$ crystals single-doped with Sm^{3+} , Tb^{3+} , or Dy^{3+} ions *Crystals*, 2020, vol. 10, No. 11, pp. 1034. doi: 10.3390/cryst10111034
5. Boutinaud P., Cavalli E., Bettinelli M. Emission quenching induced by intervalence charge transfer in Pr^{3+} - or Tb^{3+} -doped $YNbO_4$ and $CaNb_2O_6$ *J. Phys.: Condens. Matter*, 2007, vol. 19, No. 38, pp. 386230. doi:10.1088/0953-8984/19/38/386230.

Информация об авторах

С. В. Петрова — аспирант;

О. В. Токко — кандидат физико-математических наук, доцент;

М. В. Смирнов — кандидат физико-математических наук, научный сотрудник;

А. В. Кадетова — кандидат физико-математических наук, инженер;

М. Н. Палатников — доктор технических наук, главный научный сотрудник.

Information about the authors

S. V. Petrova — Graduate Student;

O. V. Tokko — PhD (Physics and Mathematics), Associate Professor;

M. V. Smirnov — PhD (Physics and Mathematics), Researcher;

A. V. Kadetova — PhD (Physics and Mathematics), Engineer;

M. N. Palatnikov — Dr. Sc. (Engineering Science), Chief Researcher.

Статья поступила в редакцию 18.06.2025; одобрена после рецензирования 25.08.2025; принята к публикации 27.08.2025.
The article was submitted 18.06.2025; approved after reviewing 25.08.2025; accepted for publication 27.08.2025.