

Центры люминесценции, сформированные ионами хрома в дифосфатах калия и алюминия/индия

© С. Неделько, О. Гоменюк, Н. Слободяник, Н. Стусь

Киевский национальный университет им. Т. Шевченко,
03680 Киев, Украина

E-mail: SNedilko@univ.kiev.ua

Описаны основные спектрально-люминесцентные свойства впервые синтезированных кристалло-калийных двойных фосфатов алюминия или индия, $KMeP_2O_7$ (где $Me = Al$ или In), легированных ионами хрома. Люминесценция указанных кристаллов исследована в интервале температур 4.2–300 К при возбуждении светом с длиной волны 270–650 нм. Она описывается двумя широкими полосами в диапазонах 450–650 нм (полоса „зеленой“ фотолюминесценции) и 700–800 нм (полоса „красной“ фотолюминесценции).

Предполагается, что зеленая полоса фотолюминесценции является суперпозицией собственного излучения матрицы и излучения молекулярных центров, сформированных ионами хрома, находящимися в окружении четырех атомов кислорода.

Установлено, что красная полоса фотолюминесценции при низких температурах состоящая из широкой бесструктурной полосы и узких линий на ее коротковолновом крыле, обусловлена излучением ионов хрома Cr^{3+} , которые замещают ионы Al^{3+} матрицы и находятся в октаэдрическом кислородном окружении.

Определены некоторые параметры схемы электронных энергетических уровней иона Cr^{3+} в матрицах изученных кристаллов.

Работа выполнена в рамках тем, финансируемых Киевским национальным университетом им. Т. Шевченко.

1. Введение

При разработке новых лазерных материалов на основе оксидных кристаллов и стекол в качестве примеси по-прежнему часто выбираются ионы хрома [1–3]. Несмотря на большое количество данных о физических и химических свойствах подобных систем и неплохое понимание физики процессов поглощения и излучения света, диссипации энергии в них, ряд физических вопросов остается невыясненным. В частности, это вопросы одновременного существования ионов хрома разного заряда Cr^{n+} ($n = 3, 4, 5$) в различных позициях матрицы. Это становится особенно актуальным в случае сложной оксидной матрицы, где катионная подрешетка образована катионами различного типа, а в анионных узлах находятся кислородные молекулярные группы. В таких матрицах между катионными и анионными узлами реализуется преимущественно ионная связь, а в пределах молекулярной группы — ковалентная. Наличие связи двух типов обуславливает специфику центров собственной фотолюминесценции (ФЛ), разнообразие зарядовых состояний примесных ионов и, как следствие, многообразие спектральных проявлений люминесценции таких соединений [4,5].

Настоящая работа посвящена исследованию спектрально-люминесцентных свойств новых, перспективных для квантовой электроники соединений, таких как двойные фосфаты алюминия или индия с общей формулой $KMeP_2O_7$ (где $Me = Al$ или In), легированные ионами хрома. Решетка таких кристаллов, без сомнения, допускает изовалентное замещение ионов алюминия/индия ионами хрома Cr^{3+} , но в принципе ионы хрома (возможно, другого заряда) могут располагаться и на месте ионов Na^+ или P^{5+} .

2. Методика эксперимента

Кристаллы $KMeP_2O_7$ размером $\sim 3 \times 3 \times 3$ мм были синтезированы расплав-растворным методом из смеси оксидов $K_2O-Me_2O_3-P_2O_5-Cr_2O_3$. Концентрация оксидов хрома в расплаве не превышала 1 mass.%. Особенности структуры кристаллов $KMeP_2O_7$ описаны ранее [6]. ФЛ исследовалась при температурах 4.2, 77 и 300 К. Для возбуждения ФЛ использовалось излучение лазеров ИЛГИ-501 (длина волны излучения $\lambda_{ex} = 337.1$ нм), ЛГН-503 ($\lambda_{ex} = 476.5, 488.4$ и 514.0 нм), а также излучение ксеноновой лампы ДКСЛ-1000, фильтрованное двойным монохроматором ДМР-4. Для регистрации ФЛ использовался спектрометр ДФС-12. Управление спектрометрами, регистрация сигнала и обработка данных осуществлялись с помощью компьютера.

3. Экспериментальные результаты

При комнатной температуре ФЛ легированных хромом кристаллов на основе алюминия, $KAlP_2O_7:Cr$, проявляется в виде двух широких полос — зеленой и красной — в областях длин волн 450–650 и 700–800 нм соответственно. Зеленая полоса несомненно является структурной, причем ее коротковолновые компоненты при тех же условиях возбуждения и температуре наблюдаются и для не легированных хромом кристаллов (рис. 1). Для кристаллов на основе индия, $KInP_2O_7:Cr$, спектры ФЛ в принципе такие же, однако в указанном длинноволновом диапазоне зарегистрировать форму красной полосы не удается, так как она, очевидно, лежит за пределами области надежной регистрации используемой спектральной аппаратуры (рис. 1). С возрастом

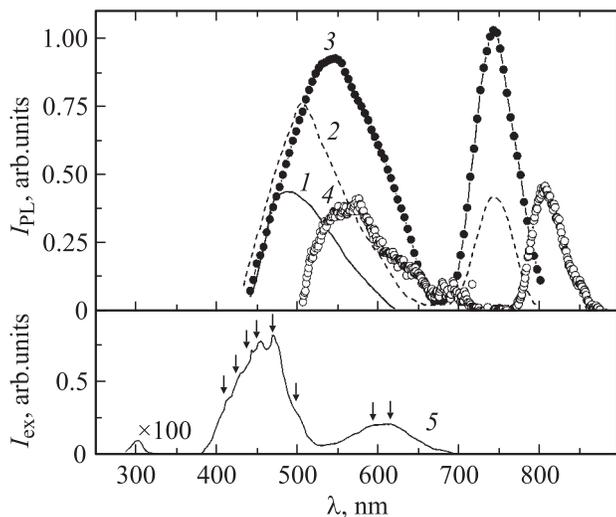


Рис. 1. Спектры ФЛ (1–4) и спектр возбуждения ФЛ (5) кристаллов KAlP_2O_7 (1–3, 5) и KInP_2O_7 (4) при температурах 300 (3), 77 (1, 4) и 4.2 К (2). Возбуждение $\lambda_{\text{ex}} = 337.1$ (1–3) и 488 нм (4); спектр возбуждения 5 зарегистрирован на длине волны $\lambda_{\text{reg}} = 740$ нм. Концентрация Cr_2O_3 в расплаве $C(\text{Cr})$, mass. %: 1 — 0, 2, 3, 5 — 0.08, 4 — 1. Кривая 4 приведена без учета спектральной чувствительности спектрометра.

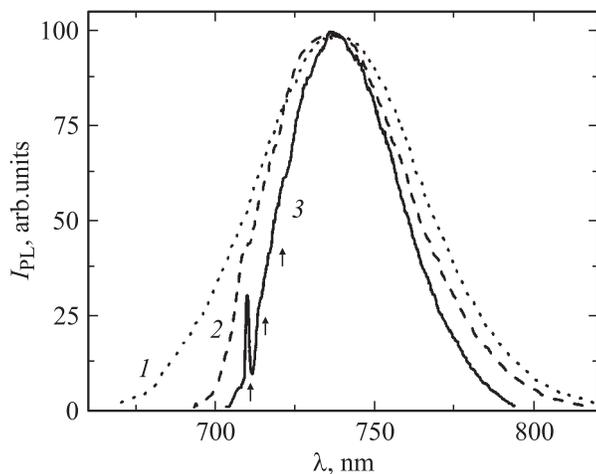


Рис. 2. Спектры люминесценции кристаллов $\text{KAlP}_2\text{O}_7:\text{Cr}$ при температурах 300 (1), 77 (2) и 4.2 К (3). $\lambda_{\text{ex}} = 632.8$ нм, $C(\text{Cr}) = 0.08$ mass. %.

содержания хрома вследствие увеличения интенсивности длинноволновых компонент зеленой полосы максимум ее огибающей смещается в длинноволновую сторону. Одновременно возрастает интенсивность красной полосы ФЛ.

Спектры возбуждения указанных полос ФЛ различны. Коротковолновая часть зеленой полосы ФЛ возбуждается в широкой размытой полосе в диапазоне 270–350 нм, тогда как в спектрах возбуждения „красной“ ФЛ наблюдаются три хорошо выраженные полосы в областях 270–345 (полоса I), 400–500 (полоса II) и 530–680 нм (полоса III). В полосах II и III видны пики структуры

(кривая 5 на рис. 1). Таким образом, полоса I возбуждения „красной“ ФЛ и полоса возбуждения зеленого излучения сильно перекрываются. Отметим также, что полоса II возбуждения „красной“ ФЛ кристаллов $\text{KAlP}_2\text{O}_7:\text{Cr}$ перекрывается с полосой „зеленой“ ФЛ нелегированных кристаллов (кривые 1 и 5 на рис. 1).

Понижение температуры от 300 до 77 и 4.2 К приводит к изменению формы и интенсивности обеих полос излучения: при коротковолновом возбуждении ($\lambda_{\text{ex}} = 310\text{--}350$ и $375\text{--}500$ нм) интенсивности длинноволновых компонент зеленой полосы уменьшаются, при этом интенсивность красной полосы возрастает (рис. 1); при возбуждении в полосе III полоса „красной“ ФЛ сужается, а на ее коротковолновом крае появляются узкие линии тонкой структуры с максимумами при $\lambda_{\text{max}} = 708, 712$ и 725 нм (рис. 2).

4. Обсуждение результатов

Полученные экспериментальные данные позволяют утверждать, что ФЛ кристаллов $\text{KMeP}_2\text{O}_7:\text{Cr}$ является суперпозицией собственного свечения беспримесной матрицы — коротковолновые компоненты зеленой полосы ФЛ — и излучения центров, связанных с ионами хрома, — длинноволновые компоненты зеленой полосы, красная широкая бесструктурная полоса и линии тонкой структуры. „Красная“ ФЛ может возбуждаться как непосредственно при возбуждении в полосах II и III, так и через матрицу — светом в диапазоне 270–350 нм. С повышением температуры энергия возбуждения от центров собственной ФЛ, очевидно, более эффективно передается центрам красного излучения.

Что касается природы собственной ФЛ матрицы, то, согласно общепринятому мнению, это характерное для подобных систем излучение различных собственных дефектов матрицы и неконтролируемых примесей. Поэтому здесь мы не будем его анализировать. „Примесные“ длинноволновые составляющие зеленой полосы могут быть обусловлены излучением молекулярных групп вида $[\text{CrO}_3\text{--O--PO}_3]^+$, сформированных при замещении ионом Cr^{6+} одного из ионов P^{5+} в группе P_2O_7 . Ранее нами было показано, что деформированные тетраэдрические группы CrO_4^{2-} в составе различных матриц характеризуются ФЛ именно в этой спектральной области [7,8].

Интенсивную „красную“ ФЛ кристаллов $\text{KAlP}_2\text{O}_7:\text{Cr}$, очевидно, обуславливают ионы Cr^{3+} , находящиеся в октаэдрическом кислородном окружении при замещении ими ионов алюминия Al^{3+} . Этот вывод следует из подобия спектральных характеристик „красной“ ФЛ известным экспериментальным и теоретическим данным по спектроскопии ионов Cr^{3+} в твердых телах: бесструктурная полоса вызвана переходами ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$, а линии тонкой структуры, R-линии, соответствуют переходам ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ в 3d-оболочке ионов Cr^{3+} [1–3,9]. Положения полос и линий в спектрах ФЛ и спектрах ее возбуждения позволяют в модели Танабе–Сугано [9] оценить ряд параметров, характеризующих расположение энергетических уровней Cr^{3+} для кристаллов $\text{KAlP}_2\text{O}_7:\text{Cr}$:

параметр кристаллического поля $D_q = 1342 \text{ cm}^{-1}$, расщепление уровня 2E $\Delta({}^2E) = 80 \text{ cm}^{-1}$, интервал между уровнями 4T_2 и 2E $\Delta({}^4T_2, {}^2E) = 530 \text{ cm}^{-1}$.

С отнесением обнаруженного красного излучения к ФЛ ионов Cr^{3+} согласуются изменения в его спектрах при переходе от кристаллов $\text{KAlP}_2\text{O}_7:\text{Cr}$ к кристаллам $\text{KInP}_2\text{O}_7:\text{Cr}$ (рис. 1). Действительно, в рамках теории кристаллического поля параметр D_q , которым определяются энергии переходов для ионов Cr^{3+} , можно записать как $D_q \sim qr^4/R^5$, где q — заряд лиганда (ион O^{2-}), R — расстояние примесный ион–лиганд, r — средний радиус $3d$ -орбитали ионов Cr^{3+} [9]. Поскольку энергия перехода ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$, который определяет положение красной полосы ФЛ, пропорциональна параметру D_q , зная положение этой полосы для кристаллов $\text{KAlP}_2\text{O}_7:\text{Cr}$ ($\lambda_{\text{max}} = 735 \text{ nm}$) и величины $R(\text{Al}-\text{O})$ и $R(\text{In}-\text{O})$, можно оценить положение красной полосы для кристаллов $\text{KInP}_2\text{O}_7:\text{Cr}$. Оказалось, что в этом случае $\lambda_{\text{max}} \sim 1300 \text{ nm}$. Полученное значение является приближенным, но тем не менее объясняет сильный сдвиг красной полосы излучения в ближнюю ИК-область.

5. Выводы

Впервые синтезированы легированные ионами хрома кристаллы KAlP_2O_7 и KInP_2O_7 и в широком температурном и спектральном интервалах изучены их основные спектрально-люминесцентные свойства. Оценены энергетические параметры, характеризующие люминесценцию примесных ионов хрома Cr^{3+} в матрице указанных кристаллов.

Список литературы

- [1] S. Heer, M. Wermuth, K. Kramer, D. Ehrentraut, H.U. Gudel. *J. Lumin.* **94–95**, 341 (2001).
- [2] Weiyi Jia, Huimin Liu, Yanyun Wang, U. Hommerich, H. Eilers, K.R. Hoffman, W.M. Yen. *J. Lumin.* **60&61**, 158 (1994).
- [3] Jun Dong, Peizhen Deng. *J. Lumin.* **104**, 3, 161 (2003).
- [4] С.Г. Неделько. *Опт. и спектр.* **87**, 1, 61 (1999).
- [5] S.G. Nedilko. *Functional Mater.* **9**, 2, 336 (2002).
- [6] Е.А. Генкина. *ЖСХ* **15**, 6, 92 (1990).
- [7] М.У. Белый, С.Г. Неделько, О.В. Чукова. *ЖПС* **63**, 3, 241 (1995).
- [8] M.U. Belyi, O.V. Chukova, S.G. Nedelko, V.P. Scherbatskyi. *J. Appl. Spectroscopy* **67**, 2, 182 (2000).
- [9] Д.Т. Свиридов, Р.К. Свиридова, Ю.Ф. Смирнов. *Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах.* Наука, М. (1976).