

Излучательные переходы и выжигание спектральных провалов в нанокристаллах $\text{MgO}:\text{Cr}^{3+}$

© Р.И. Захарченя, А.А. Каплянский, А.Б. Кулинкин, Р.С. Мельтцер*, С.П. Феофилов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

* Университет Джорджии, Атенс,
GA 30602, США

(Поступила в Редакцию 28 апреля 2003 г.)

Исследовались спектрально-люминесцентные свойства ионов Cr^{3+} в нанокристаллическом MgO , полученном при помощи золь-гель технологии. Обнаружено резкое возрастание излучательного времени жизни возбужденных 2E состояний кубических и тетрагональных центров Cr^{3+} по сравнению с объемными монокристаллами, обусловленное модифицированным эффективным показателем преломления неоднородной среды. Наблюдалось выжигание долгоживущих спектральных провалов в контуре ${}^4A_2-{}^2E$ перехода в кубических центрах, что резко отличает нанокристаллические образцы от объемных кристаллов, в которых выжигания провалов не наблюдается.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 02-02-17662).

Диэлектрические нанокристаллы с примесями ионов редкоземельных (RE) и переходных (TM) металлов представляют большой интерес с точки зрения оптических свойств. Примесные ионы могут служить в качестве спектроскопических зондов для исследования динамических процессов в нанокристаллах. С другой стороны, интерес представляет вопрос о модификации спектроскопических свойств примесных ионов в условиях пространственного ограничения. К настоящему времени обнаружен целый ряд эффектов в оптических свойствах, непосредственно связанных с пространственным ограничением ([1] и ссылки там). Интерес к оптическим свойствам диэлектрических нанокристаллов с примесями RE и TM ионов в значительной мере определяется возможностью практических применений этих материалов. Действительно, активированные кристаллы и стекла применяются в лазерной технике, служат в качестве люминофоров, и можно ожидать, что новые свойства, обусловленные нанокристаллическостью, могут оказаться полезными для приложений.

Кристаллы $\text{MgO}:\text{Cr}^{3+}$ наряду с рубином являются одним из „классических“ объектов спектроскопии активированных кристаллов. На кристаллах $\text{MgO}:\text{Cr}^{3+}$ были осуществлены одни из первых исследований пьезоспектроскопических эффектов в спектрах примесных центров [2] и однородного уширения спектральных линий, обусловленного двухфононными рамановскими процессами [3]. В кубической решетке MgO ионы Cr^{3+} замещают ионы Mg^{2+} , и избыточный заряд примесных ионов требует компенсации. Зарядовая компенсация избыточного положительного заряда $\text{Cr}^{3+}(\text{Mg}^{2+})$ в $\text{MgO}:\text{Cr}^{3+}$ осуществляется за счет катионных вакансий. Эти вакансии могут находиться как в соседней с ионом Cr^{3+} катионной позиции, так и на большем удалении от него. В результате в решетке MgO ионы Cr^{3+} образуют как комплексы $\text{Cr}^{3+}(\text{Mg}^{2+})$ -вакансия, так и кубические

центры $\text{Cr}^{3+}(\text{Mg}^{2+})$ [2,4,5]. В центрах с близкой катионной вакансией последняя может быть различным образом расположена в решетке относительно иона Cr^{3+} , что приводит к существованию различных типов некубических центров, обладающих различной симметрией: тетрагональных, ромбических [4,5]. Существование в кристалле $\text{MgO}:\text{Cr}^{3+}$ центров различной симметрии делает его особенно интересным объектом для спектроскопических исследований. В спектрах кубических центров низшее 2E возбужденное состояние иона Cr^{3+} не расщеплено и в спектрах наблюдается единственная R -линия ${}^2E-{}^4A_2$, в то время как в центрах более низкой симметрии 2E состояние расщеплено в дублет и в спектрах наблюдаются пары ${}^2E-{}^4A_2$ линий (иногда называемых N -линиями) [4,5].

Исследовались спектрально-люминесцентные свойства нанокристаллических образцов $\text{MgO}:\text{Cr}^{3+}$. Для получения образцов применялась золь-гель технология [6], причем в качестве исходного материала использовался алкоксид магния. Температура окончательного отжига составляла 750 или 850°C. В процессе золь-гель синтеза в образцы вводилась примесь хрома (~0.1%). Образцы представляли собой тонкие порошки, состоящие из сгруппированных в кластеры нанокристаллов. По рентгеноструктурным данным (уширение рентгеновских рефлексов) размер нанокристаллов в образцах составлял ~5 nm.

Спектр люминесценции нанокристаллического $\text{MgO}:\text{Cr}^{3+}$ в области ${}^2E-{}^4A_2$ переходов при $T = 77$ K при возбуждении аргоновым лазером представлен на рис. 1. Для сравнения на рис. 1 показан также спектр монокристалла $\text{MgO}:\text{Cr}^{3+}$, полученный в тех же условиях. Видно, что спектры люминесценции практически идентичны. В спектре доминируют линии кубических и тетрагональных центров. Единственным отличием является большее неоднородное уширение

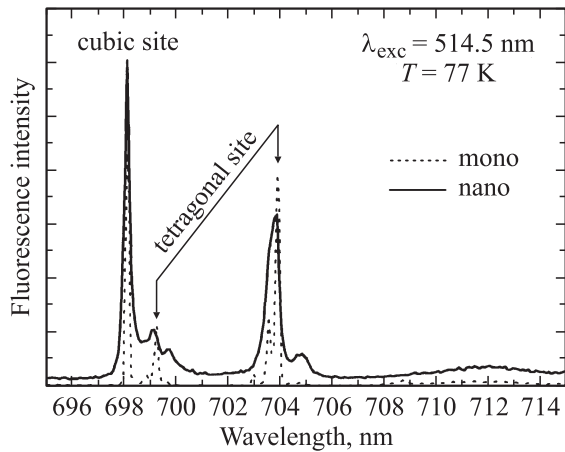


Рис. 1. Линии ${}^2E-{}^4A_2$ люминесценции ионов Cr³⁺ в объемном и нанокристаллическом MgO.

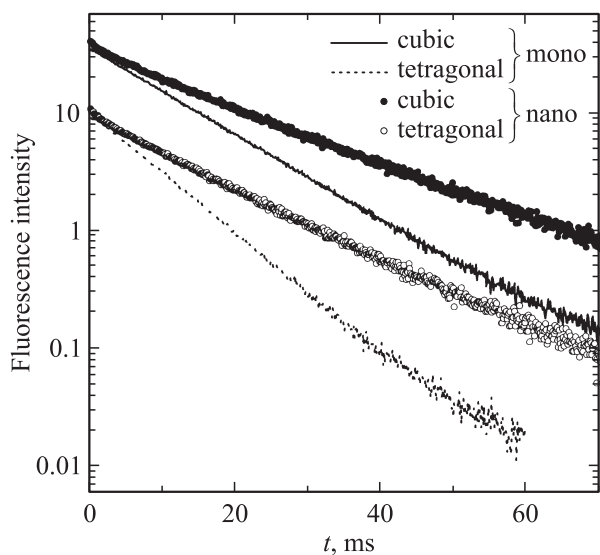


Рис. 2. Затухание ${}^2E-{}^4A_2$ -люминесценции кубических и тетрагональных центров Cr³⁺ в объемном и нанокристаллическом MgO. Интенсивности нормированы для ясности представления.

${}^2E-{}^4A_2$ переходов в нанокристаллическом MgO:Cr³⁺ — для кубических центров оно составляет 0.25 nm по сравнению с 0.03 nm в объемном образце. Это уширение обусловлено вкладом ионов Cr³⁺ вблизи поверхности и (или) большей дефектностью нанокристаллов.

На рис. 2 показано затухание люминесценции кубических и тетрагональных центров Cr³⁺ в нанокристаллическом и объемном MgO, измеренное на частотах бесфоновых ${}^2E-{}^4A_2$ переходов при $T = 77 \text{ K}$ при возбуждении модулированным излучением Ar-лазера. Порошковые образцы помещались между тонкими стеклянными пластинами, склеенными по периметру, и были изолированы от проникновения жидкого азота. Видно резкое (почти двукратное) замедление затухания люминесценции в нанокристаллическом MgO.

Согласно [5], при низких температурах квантовый выход флуоресценции ионов Cr³⁺ близок к единице и ее затухание целиком обязано излучательным переходам. Таким образом, время затухания ${}^2E-{}^4A_2$ флуоресценции при этой температуре практически полностью определяется излучательной релаксацией, а безызлучательные процессы не играют существенной роли. Значительное различие излучательного времени τ_R в нанокристаллических и микрокристаллических образцах может быть объяснено, если рассмотреть изменения, вносимые средой, окружающей наночастицы [7]. Когда размеры частиц много меньше, чем длина волны света, локальное электрическое поле, действующее на ион Cr³⁺, определяется одновременно материалом, из которого состоят частицы, и веществом, заполняющим пространство между ними. Излучательное время жизни для иона, погруженного в среду, описывается формулой

$$\tau_R \sim \frac{1}{f(ED)} \frac{\lambda_0^2}{[\frac{1}{3}(n^2 + 2)]^2 n}, \quad (1)$$

где $f(ED)$ — сила осциллятора для электрического дипольного перехода, λ_0 — длина волны в вакууме, а n — показатель преломления. Зависимость τ_R от показателя преломления n обусловлена: 1) изменением фотонной плотности состояний в среде с пониженной скоростью света и 2) модификацией поляризуемости среды, в которой находится ион. Поскольку наночастицы занимают лишь часть объема образца, для сравнения экспериментальных результатов с формулой (1) необходимо ввести эффективный показатель преломления n_{eff} среды, состоящей из наночастиц MgO ($n = 1.735$), окруженных воздухом с показателем преломления $n = 1$. Полагаяем $n_{eff}(x) = xn_{MgO} + (1-x)1$, где $x (< 1)$ — „коэффициент заполнения“, показывающий какую часть пространства заполняют наночастицы MgO. Для наночастиц n в формуле (1) заменяется на $n_{eff}(x)$. Использование n_{eff} корректно, когда средний размер наночастиц много меньше волны света, что совершенно справедливо для исследованных образцов.

Наблюдавшиеся экспериментально в нанокристаллическом MgO:Cr³⁺ величины τ_R составляли $\tau_R = 19 \text{ ms}$ для кубических центров и $\tau_R = 14 \text{ ms}$ для тетрагональных (ср. с $\tau_R = 11.7 \text{ ms}$ для кубических центров и $\tau_R = 8.4 \text{ ms}$ для тетрагональных центров в объемных монокристаллах, см. также [5]). Для того чтобы объяснить экспериментально наблюдавшееся увеличение τ_R примерно в 1.6 раза для обоих типов центров, необходимо положить в (1) $n = n_{eff} = 1.49$, что соответствует $x = 0.67$ и означает, что нанокристаллы MgO занимают 67% объема образца.

Использование формулы (1) для электрического дипольного перехода для τ_R в кубических центрах, в которых ионы Cr³⁺ занимают инверсионную позицию O_h и бесфоновой линии отвечает магнитный дипольный переход, нуждается в пояснении. Время жизни возбужденного состояния обусловлено как чисто элек-

тронными, так и электронно-колебательными вибронными переходами. Согласно [8,9], вибронные крылья бесфонной (магнитно-дипольной) линии кубических центров обусловлены вынужденными электрическими дипольными переходами, обязанными взаимодействию с нечетными колебаниями кристаллической решетки. Отношение интенсивностей в вибронном крыле и бесфонной линии составляет 4:1 [5]. Таким образом, τ_R в кубических центрах обусловлено доминирующими вибронными электро-дипольными переходами и, следовательно, применение формулы (1) является корректным. Тем более оправданным является применение формулы (1) для тетрагональных центров, в которых бесфонные переходы являются преимущественно электро-дипольными, с добавкой магнитно-дипольной компоненты [4].

Наши эксперименты подтвердили вывод [7], что нанокристаллические материалы предоставляют уникальную возможность изменять показатель преломления среды без изменения локальной структуры центров. Это предоставляет возможность протестировать формулу (1), связывающую силу осциллятора и радиационное время. Наблюдавшийся эффект позволил определить „коэффициент заполнения“, т.е. долю объема образца, занятую нанокристаллами.

Материалы, в которых наблюдается фотофизическое или фотохимическое выжигание долгоживущих провалов в неоднородно-уширенных спектрах примесных ионов, представляют большой интерес как с точки зрения фундаментальных исследований процессов, происходящих в примесных центрах, так и в связи с возможностью применения в системах оптической записи информации. В этой связи нами был предпринят поиск новых объектов для выжигания провалов среди материалов, полученных при помощи золь-гель технологии. В [10] было показано, что нанокристаллическая структура предоставляет особые условия для выжигания узких провалов в спектрах Eu^{3+} в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученном по золь-гель технологии. В [10] сделано предположение, что фотоиндуцированная переориентация нанокристаллов, усиленная локализацией энергии возбуждения в нанокристаллах, может приводить к выжиганию долгоживущих провалов в спектре Eu^{3+} . Эффективное фотохимическое выжигание спектральных провалов, обусловленное двухступенчатой фотоионизацией примесных центров, наблюдалось в нанокристаллической керамике $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Mn}^{4+}$, полученной с использованием золь-гель технологии [11].

Эксперименты по выжиганию спектральных провалов в нанокристаллах $\text{MgO}:\text{Cr}^{3+}$ проводились при температуре 1.7 К. Одночастотный кольцевой лазер на красителе (Coherent 899-21, нестабильность частоты ~ 2 МГц) настраивался на ${}^4A_2\text{-}{}^2E$ переход. Мощность в луче составляла 50 мВт, луч фокусировался в 1 мм пятно на образце. Для детектирования провалов частота лазера сканировалась в диапазоне шириной 5 ГГц за время ~ 0.5 с. Для детектирования провалов использовалась флуоресценция в вибронном крыле ${}^4A_2\text{-}{}^2E$ перехода

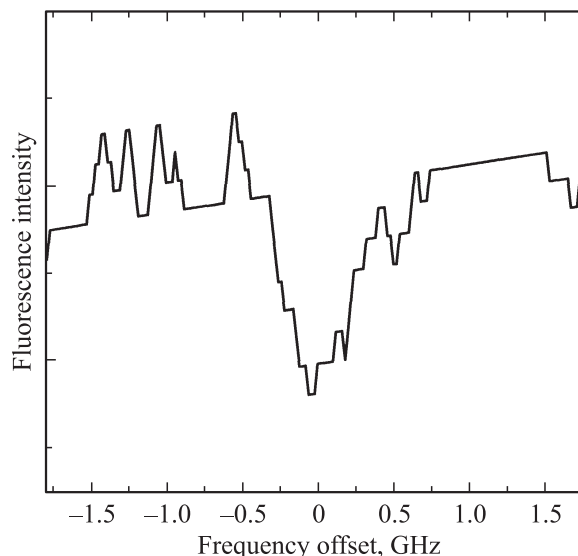


Рис. 3. Долгоживущий провал в спектре R -линии кубических центров Cr^{3+} в нанокристаллическом MgO .

ионов Cr^{3+} , выделенная интерференционным фильтром. Типичный спектральный провал в R -линии кубических Cr^{3+} центров, наблюдавшийся в наших опытах, показан на рис. 3. Ширина провалов составляла ~ 0.4 ГГц, а относительная глубина $\sim 1\%$, т.е. была очень мала. Тем не менее провалы уверенно наблюдались в R -линиях кубических Cr^{3+} центров во всех исследованных образцах. Время жизни провалов составляло по крайней мере несколько минут. В спектре тетрагональных центров выжигание провалов наблюдать не удалось (возможно, по техническим причинам). В объемных монокристаллах $\text{MgO}:\text{Cr}^{3+}$ выжигания провалов не наблюдалось.

В нанокристаллах $\text{MgO}:\text{Cr}^{3+}$ выжигание провалов, по нашему мнению, обусловлено фотофизическим процессом перестройки окружения иона Cr^{3+} . Это может включать фотостимулированные процессы на поверхности нанокристаллов и (или) фотоиндуцированную перестройку кластера нанокристаллов. Наши эксперименты показали, что возможность фотофизического выжигания провалов в нанокристаллических системах является достаточно общим свойством этих систем [10–12]. Действительно, в $\text{MgO}:\text{Cr}^{3+}$, как и в $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}:\text{Cr}^{3+}$ [12], выжигание спектральных провалов наблюдается только в нанокристаллических образцах, в то время как в объемном материале эффект выжигания отсутствует. Это свидетельствует о большей „податливости“ нанокристаллических систем по отношению к фотостимулированным процессам. Однако в принципе не исключен и фотохимический механизм выжигания провалов с захватом освобожденного носителя на поверхности нанокристалла.

В целом эксперименты вновь показали общность ряда эффектов, наблюдаемых в оптических свойствах нано-

кристаллических материалов, полученных при помощи золь-гель технологии и обусловленных малостью размера кристаллических частиц.

Авторы благодарны Л.С. Сочаве за предоставление объемного монокристалла $\text{MgO}:\text{Cr}$.

Список литературы

- [1] С.П. Феофилов. ФТТ **44**, 1348 (2002).
- [2] A.L. Schawlow. J. Appl. Phys. Suppl. **33**, 395 (1962).
- [3] G.F. Imbusch, W.M. Yen, A.L. Schawlow, D.E. Mc Cumber, M.D. Sturge. Phys. Rev. A **133**, 1029 (1964).
- [4] J.P. Larkin, G.F. Imbusch, F. Dravnieks. Phys. Rev. B **7**, 495 (1973).
- [5] M.O. Henry, J.P. Larkin, G.F. Imbusch. Phys. Rev. B **13**, 1893 (1976).
- [6] S.P. Feofilov, A.A. Kaplyanskii, A.B. Kulinkin, A.B. Kutsenko, T.N. Vasilevskaya, R.I. Zakharchenya. J. of Sol-Gel Science and Technology **21**, 135 (2001).
- [7] R.S. Meltzer, S.P. Feofilov, B. Tissue, H.B. Yuan. Phys. Rev. B **60**, R14012 (1999).
- [8] M.J.L. Sangster. Phys. Rev. B **6**, 254 (1972).
- [9] S.E. Stokowski, S.A. Johnson, P.L. Scott. Phys. Rev. **147**, 544 (1966).
- [10] S.P. Feofilov, A.A. Kaplyanskii, R.I. Zakharchenya, Y. Sun, K.-W. Jang, R.S. Meltzer. Phys. Rev. B **54**, 3690 (1996).
- [11] S.P. Feofilov, A.B. Kulinkin, A.B. Kutsenko, R.I. Zakharchenya. J. Lumin. **76&77**, 217 (1998).
- [12] S.P. Feofilov, A.A. Kaplyanskii, A.B. Kulinkin, R.S. Meltzer, T.N. Vasilevskaya. J. Lumin. **100**, 155 (2002).