

# Люминесценция монокристаллов иттрий-алюминиевого бората, активированного марганцем

© А.С. Александровский, И.А. Гудим, А.С. Крылов, В.Л. Темеров

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук,  
660036 Красноярск, Россия

E-mail: alexsandrovsky@kirensky.ru

(Поступила в Редакцию 21 декабря 2006 г.)

Измерены спектры поглощения и люминесценции кристаллов  $YAl_3(BO_3)_4$ , активированных ионами марганца. Спектры поглощения сформированы вкладом ионов  $Mn^{4+}$ . В спектрах люминесценции наблюдаются узкие линии ионов  $Mn^{4+}$ , а также широкая многополосная структура, связанная в основном с вкладом ионов  $Mn^{2+}$ .

Работа выполнена при поддержке Грантов НШ-4137.2006.2, НШ-6612.2006.3, ОФН РАН № 2.10.2 и Грантов Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 07-02-704 и № 06-02-1555а).

PACS: 78.55.Nx, 61.72.Ji, 78.40.Na

## 1. Введение

Люминесценция примесных кристаллов, активированных ионами марганца в различных валентностях, исследована чрезвычайно широко. Ионы  $Mn^{2+}$  и  $Mn^{3+}$  имеют каждый по одной полосе люминесценции из состояний  ${}^4T_1$  и  ${}^5T_2$  соответственно. Для  $Mn^{2+}$  эта линия лежит в оранжевой или зеленой областях спектра в зависимости от кристаллического поля [1]. Даже если возбуждение осуществляется ультрафиолетовым излучением через вышележащие состояния, наблюдается люминесценция из состояния  ${}^4T_1$ , что объясняется эффективной безызлучательной релаксацией этих состояний в нижайшее возбужденное состояние. Вероятность релаксации оказывается выше, чем вероятность запрещенных по спину радиационных переходов в основное состояние. Люминесценция  $Mn^{2+}$  на двух линиях наблюдалась лишь в кристалле  $(Sr, Ba)F_2 : Mn^{2+}$  [2], однако, по мнению авторов, это в данном случае объясняется примесью фазы  $MnBaF_4$  [3]. Сложная структура люминесценции  $Mn^{2+}$  в вилемите и  $\beta$ -кристаллите отмечается в [1] (см. стр. 184), однако там она не получила объяснения. Ионы  $Mn^{4+}$  в отличие от ионов упомянутых выше валентностей могут иметь спектр люминесценции из состояния  ${}^2E$  в виде узких линий в красной области спектра [4], аналогичный спектру люминесценции изоэлектронных ему ионов трехвалентного хрома.

В настоящей работе рассматривается люминесценция тригональных монокристаллов  $YAl_3(BO_3)_4 : Mn$ , ( $YAB : Mn$ ), выращенных раствор-расплавным методом. Кристаллы иттрий-алюминиевого бората, имеющие структуру хантита, широко исследуются в последнее время в качестве матрицы для редкоземельных ионов, в особенности неодима и иттербия, и находят применение в оптоэлектронике [5]. Редкоземельные ионы изовалентно замещают ионы иттрия в кристаллической решетке хантитов. Свойства кристаллов  $YAB$  и его гомологов, активированных марганцем, в настоящее время

исследованы мало [6,7]. Полученные результаты свидетельствуют о необычном характере вхождения марганца в решетку хантитов. В частности, в работе [7] методом ЭПР обнаружено валентное состояние  $Mn^{2+}$ .

## 2. Синтез образцов и кристаллическая структура

Монокристаллы  $YAB : Mn$  выращены из раствора-расплава  $Bi_2Mo_3O_{12} - Li_2MoO_4 - B_2O_3$  на затравках в режиме с понижением температуры. Варьируя состав, можно изменять температуры роста в пределах  $950 - 850^\circ C$ . На стадии растворения температура не превышала  $1000^\circ C$ . Скорости роста монокристаллов составляли  $0.3 - 0.5$  мм в сутки, что достигалось выбором начального переохлаждения, темпа снижения температуры и гидродинамического режима. В расплав добавлялось до 25% трехокси марганца (в пересчете на атомные проценты по отношению к алюминию). Кроме того, с целью исследования возможности управления валентностью марганца путем создания зарядокомпенсирующих дефектов были получены образцы из раствора-расплава с добавкой двуокси циркония и двуокси кремния.

В структуре  $YAB$  с пространственной группой  $R32$  октаэдры  $AlO_6$  образуют вытянутые вдоль оси третьего порядка геликоидальные цепочки. Параметры элементарной ячейки кристалла  $YAl_3(BO_3)_4$  в гексагональном представлении составляют  $a = 9.295 \text{ \AA}$  и  $c = 7.243 \text{ \AA}$ . Слегка искаженные тригональные призмы  $YO_6$  размещены между цепочками октаэдров  $AlO_6$  таким образом, что каждая из этих призм связывает три геликоидальные цепочки  $AlO_6$  через общие атомы кислорода. Расстояние между ионом  $Y$  и ближайшим к нему ионом  $Al$  незначительно (в  $\sim 1.2$  раза) превышает расстояние между ближайшими катионами  $Al$  в геликоидальной цепочке. В соответствии с этими структурными особенностями и с учетом ионных радиусов иттрия, алюми-

ния и марганца (см. стр. 26 в [8]) следует ожидать, что марганец в валентности 4+ (эффективный ионный радиус  $r = 0.54 \text{ \AA}$ ) может замещать ионы алюминия в октаэдрах ( $r = 0.53 \text{ \AA}$ ), а  $\text{Mn}^{2+}$  ( $r = 0.83 \text{ \AA}$ ) и  $\text{Mn}^{3+}$  ( $r = 0.65 \text{ \AA}$ ) — ионы иттрия ( $r = 1.03 \text{ \AA}$ ) в призмах. Ионы циркония  $\text{Zr}^{4+}$  ( $r = 0.72 \text{ \AA}$ ) могут входить в решетку вместо ионов иттрия, а ионы кремния  $\text{Si}^{4+}$  ( $r = 0.4 \text{ \AA}$ ) — вместо алюминия.

Химический состав выращенных кристаллов определялся с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра Bruker S4 Pioneer с использованием упрощенной методики, не предусматривающей использование стандартов. Полная концентрация ионов марганца во всех валентных состояниях, согласно полученным данным, составляет около 1 at.% на формульную единицу, кремния — около 2 at.%, а циркония — около 0.1 at.%. Кроме того, обнаружено присутствие висмута (для  $\text{Bi}^{3+}$  в окружении шести ионов кислорода  $r = 1.02 \text{ \AA}$ ) с концентрацией более 1%, обусловленное его наличием в составе растворителя. Другие компоненты раствора в кристаллах не обнаружены.

### 3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Оптические спектры поглощения выращенных кристаллов измерены с помощью спектрофотометра Kontron UVIKON 943 с разрешением до 0.3 nm. На рис. 1 приведены спектры поглощения кристаллов  $\text{YAB:Mn}$ , выращенных из растворов-расплавов разного состава. В них доминирует интенсивная полоса поглощения в ультрафиолетовой области, крыло которой захватывает часть видимой области. На склоне этой линии наблюдается еще одна полоса поглощения в области 460–570 nm, которая может быть приписана переходу в состояние  ${}^4T_2$  иона  $\text{Mn}^{4+}$  в октаэдрическом окружении

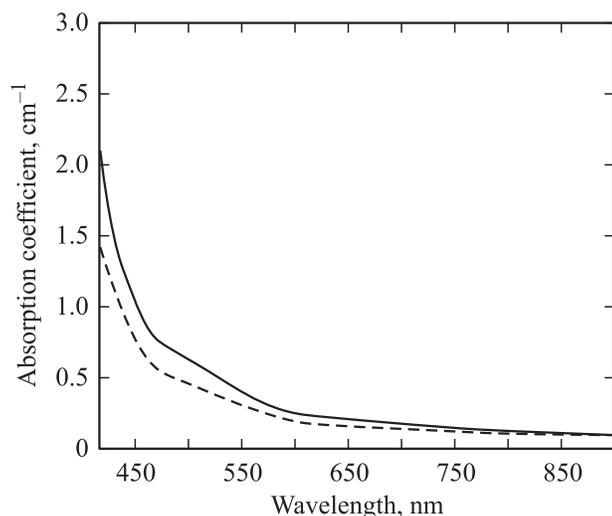


Рис. 1. Спектр поглощения кристаллов  $\text{YAB:Mn, Si}$  (сплошная кривая) и  $\text{YAB:Mn, Si, Zr}$  (штриховая кривая).

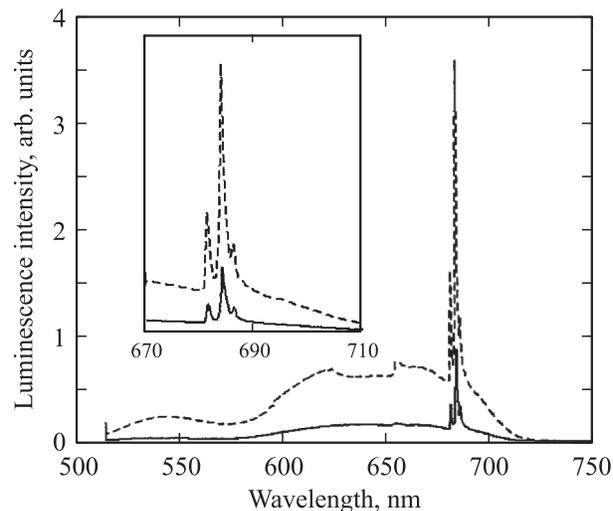
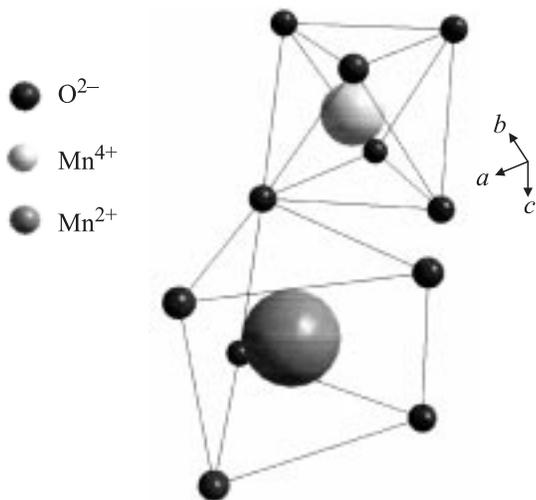


Рис. 2. Общий вид спектров люминесценции кристалла  $\text{YAB:Mn}$  при возбуждении на длине волны 514.5 nm. Возбуждающее излучение поляризовано в плоскости, перпендикулярной оси  $C_3$  (штриховая кривая) либо параллельно оси  $C_3$  (сплошная кривая).

при параметре кристаллического поля  $Dq = 1890 \text{ cm}^{-1}$  либо переходу в состояние  ${}^5T_2$  иона  $\text{Mn}^{3+}$  (при том же значении  $Dq$ ). В целом, спектр поглощения больше напоминает спектр  $\text{Mn}^{4+}$  в оксидных кристаллах [4], где упомянутую выше интенсивную ультрафиолетовую линию приписывают переходу с переносом заряда. Переходы с переносом заряда иона  $\text{Mn}^{3+}$  в оксидных кристаллах обычно лежат в области 300 nm [9,10] и не влияют на формирование спектра поглощения в видимой области. Запрещенные по спину линии поглощения  $\text{Mn}^{2+}$  в случае присутствия этих ионов в кристалле не могли бы быть видны в спектре ввиду их меньшей интенсивности по сравнению с поглощением ионов марганца других валентностей. Таким образом, спектр поглощения можно считать полностью сформированным вкладом ионов  $\text{Mn}^{4+}$ . Различие в спектрах образцов свидетельствует о небольшом уменьшении концентрации этих ионов при вхождении в кристалл ионов циркония. При этом уменьшение концентрации  $\text{Mn}^{4+}$  по спектрам поглощения составляет 25%, в то время как соотношение концентрации циркония к полной концентрации марганца составляет 10%. Отметим, что, поскольку ионы циркония не могут замещать ионы  $\text{Mn}^{4+}$  в октаэдрах, коэффициент поглощения не обязательно должен линейно убывать с ростом концентрации циркония. Механизм изменения концентрации  $\text{Mn}^{4+}$  имеет более сложную природу и связан с присутствием в растворе-расплаве заметного количества циркония.

На рис. 2 приведены спектры люминесценции кристаллов  $\text{YAB:Mn}$  при возбуждении аргоновым лазером на 514.5 nm в полосе поглощения перехода иона  $\text{Mn}^{4+}$  в состояние  ${}^4T_2$ . В них наблюдаются сложная многополосная структура в области 515–710 nm и структура



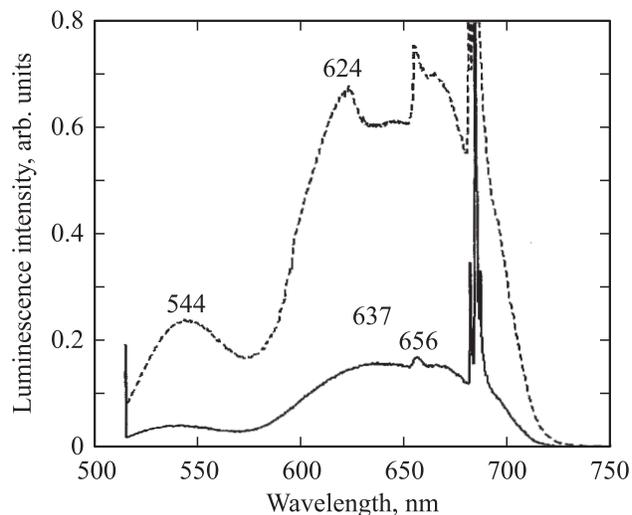
**Рис. 3.** Относительное положение ионов  $Mn^{2+}$  и  $Mn^{4+}$  в кристаллической решетке YAB.

из интенсивных узких пиков в области 680–687 nm, включающая в себя по крайней мере три компонента с максимумами на 682, 684 и 686 nm. Последние характерны для люминесценции  $Mn^{4+}$  из состояния  ${}^2E$ . При этом их положение соответствует расчетному в модели Танабе–Сугано при  $Dq = 1890 \text{ cm}^{-1}$  и  $B = 755 \text{ cm}^{-1}$ . Эти значения соответствуют величинам, полученным для иона  $Mn^{4+}$  в кристалле  $Gd_3Ga_5O_{12}$  [4], а также оценке  $Dq$ , сделанной выше из спектра поглощения данного кристалла. Таким образом, наличие ионов  $Mn^{4+}$ , замещающих ионы алюминия в данном кристалле, следует считать установленным. Однако, поскольку в кристаллах не обнаружены химические элементы, которые могли бы заведомо иметь валентность 2+, остается неясным механизм зарядовой компенсации избыточного заряда этого иона. В этой ситуации наиболее вероятным вариантом нам представляется образование зарядокompенсирующей пары  $Mn^{4+}/Mn^{2+}$  (рис. 3). В этом случае концентрация марганца порядка 1 at.% на формульную единицу, по-видимому, является предельной, поскольку повышение концентрации в расплаве не приводит к росту содержания марганца в кристалле. Однако часть двухвалентного марганца может находиться в составе зарядокompенсирующих дефектов с кремнием или цирконием.

На рис. 4 вид полос люминесценции кристалла YAB:Mn показан более детально. Эта люминесценция состоит по крайней мере из трех разных широких полос с максимумами на 544, 637 и 670 nm. Люминесценция в области 700 nm может представлять собой фоновое крыло узких линий  $Mn^{4+}$ . Кроме того, наблюдаются по крайней мере две узкие компоненты на 624 и 656 nm. Широкие полосы в спектре люминесценции на рис. 2 могли бы быть приписаны ионам  $Mn^{2+}$ , находящимся в тетраэдрическом (544 nm) и октаэдрическом (637 nm) окружениях. Однако по данным рентгеновских исследо-

ваний данный кристалл принадлежит к группе симметрии  $R32$ , и в его структуре отсутствуют тетраэдрические позиции, которые могли бы быть заняты ионами марганца. Внедрение иона  $Mn^{2+}$  в октаэдрические позиции мало вероятно из-за разницы в ионных радиусах между ним и ионом галлия. Полоса на 637 nm могла бы быть приписана люминесценции иона  $Mn^{3+}$  из состояния  ${}^5T_2$ . Однако, как следует из спектров поглощения, содержание трехвалентного марганца должно быть много меньше, чем  $Mn^{4+}$ . Таким образом, наиболее вероятный источник происхождения этой полосы — люминесценция из состояния  ${}^4T_1$  иона  $Mn^{2+}$ . Возбуждение этих ионов осуществляется, скорее всего, путем переноса энергии при поглощении возбуждающего излучения ионами  $Mn^{4+}$ .

С другой стороны, очевидно, что для компенсации заряда двухвалентного иона марганца необходимо образование в кристаллической решетке пары ионов  $Mn^{2+}/R^{4+}$  ( $R = Mn$  или  $Si$ ), занимающих ближайшие друг к другу положения ионов  $Y^{3+}$  и  $Al^{3+}$ , отстоящие примерно на  $3.6 \text{ \AA}$  (рис. 3). Возникающая при этом низкосимметричная составляющая кристаллического поля должна приводить к расщеплению состояния  ${}^4T_1$  иона  $Mn^{2+}$  на несколько состояний. В простейшем случае, когда доминирует тригональная составляющая низкосимметричного кристаллического поля, можно ожидать, что в спектре удастся заметить расщепление на два состояния  ${}^4A_1$  и  ${}^4E$ . По нашему мнению, наблюдаемые два пика при 544 и 637 nm можно приблизительно описать как люминесценцию из этих состояний. Большая величина расщепления, составляющая около  $2700 \text{ cm}^{-1}$ , связана с тем, что ионы  $Mn^{2+}$  имеют большой дефицит эффективного ионного радиуса по сравнению с замещаемыми ими ионами,



**Рис. 4.** Поляризованная люминесценция кристалла YAB:Mn при возбуждении на длине волны 514.5 nm. Возбуждающее излучение поляризовано в плоскости, перпендикулярной оси  $C_3$  (штриховая кривая) либо параллельно оси  $C_3$  (сплошная кривая). Люминесценция поляризована перпендикулярно оси  $C_3$ .

вследствие чего следует ожидать их сильного смещения из положений равновесия в кислородном окружении и, как следствие, усиления низкосимметричной компоненты кристаллического поля. При этом люминесценция из состояния  ${}^4A_1$  в пределах элементарной ячейки должна быть полностью поляризована в направлении, перпендикулярном оси тригональной составляющей низкосимметричного поля. В действительности поляризации почти всех компонент в наблюдаемом спектре являются неполными (со степенью поляризации от 0.05 до 0.4), что обусловлено усреднением поляризации по шести возможным положениям оси, соединяющей ионы  $Mn^{2+}$  и  $Mn^{4+}$  (либо  $Si^{4+}$ ), относительно кристаллографических осей. Полностью поляризованным является излучение в сравнительно узкой линии на 624 nm. Появление в спектре люминесценции дополнительных, в том числе сравнительно узких спектральных структур, обусловлено еще более низкосимметричными компонентами кристаллического поля.

#### 4. Заключение

Спектр поглощения монокристаллов  $YAl_3(BO_3)_4$ , активированных ионами марганца, сформирован вкладом ионов  $Mn^{4+}$ . В спектре люминесценции наблюдаются узкие линии этого иона, а также широкая многополосная структура, которую следует приписать ионам  $Mn^{2+}$ . Сильное расщепление линии люминесценции из состояния  ${}^4T_1$  иона  $Mn^{2+}$  в кристалле иттрий-алюминиевого бората обусловлено возникновением низкосимметричных компонент кристаллического поля при образовании ионной пары  $Mn^{2+}/Mn^{4+}(Si^{4+})$ .

#### Список литературы

- [1] Д.Т. Свиридов, Р.К. Свиридова, Ю.Ф. Смирнов. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. Наука, М. (1976). 276 с.
- [2] M. Diaz, F. Lahaia, B. Villakampa, R. Cases, B. Sobolev, R. Alcalá. *J. Lumin.* **81**, 53 (1999).
- [3] M.C. Marco de Lucas, M. Moreno, F. Rodriguez, P.G. Baranov. *J. Phys. Cond. Matter* **8**, 2457 (1996).
- [4] A. Brenier, A. Suchocki, C. Pedrini, A. Boulon, C. Madej. *Phys. Rev. B* **46**, 3219 (1992).
- [5] P. Dekker, J.M. Dawes. *Opt. Express* **12**, 5922 (2004).
- [6] А.С. Александровский, Л.Н. Безматерных, А.С. Крылов, В.Е. Темеров, С.А. Харламова. Тез. докл. VIII Междунар. школы-семинара по люминесценции и лазерной физике (ЛЛФ-2002). Иркутск (2002). С. 11–12.
- [7] А. Воротынов, Г. Петраковский, Я. Шиян, Л. Безматерных, В. Темеров, А. Бовина, П. Алешкевич. *ФТТ* **49**, 446 (2007).
- [8] А.А. Каминский. Лазерные кристаллы. Наука, М. (1975). 256 с.
- [9] S. Kück, S. Hartung, S. Hurling, K. Petermann, G. Huber. *Phys. Rev. B* **57**, 2203 (1998).
- [10] А.С. Александровский, Л.Н. Безматерных, И.А. Гудим, А.С. Крылов, В.Л. Темеров. Неорг. материалы **38**, 1225 (2002).