

Люминесценция примесных ионов Cr^{3+} в нанокристаллах и кластерах $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ в литиево-германатных стеклах

© Т.Н. Василевская, А.А. Каплянский, А.Б. Кулинкин, С.П. Феофилов

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

(Поступила в Редакцию 26 сентября 2002 г.)

Исследованы свойства легированных ионами Cr^{3+} нанокристаллов германата лития $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ (LGO), возникающих при изотермическом прогреве литиево-германатных стекол. Характеризация образцов производилась с помощью рентгеновских методов дифракции и малоуглового рассеяния, а также методом просвечивающей электронной микроскопии. В спектрах люминесценции примесного хрома в литиево-германатном стекле с кристаллами LGO наблюдались переходы в ионах Cr^{3+} , находящихся в стекольной фазе и в кристаллитах LGO, начиная с предельно малых кластеров. Это позволило проследить ход процесса кристаллизации литиево-германатного стекла по спектрам люминесценции ионов Cr^{3+} . По эффектам в спектре люминесценции Cr^{3+} зафиксирован сегнетоэлектрический фазовый переход в нанокристаллах LGO в стекле.

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

Общая тенденция в современном развитии физики твердого тела, состоящая в доминировании интереса к свойствам наноразмерных объектов, проявляется и в появлении многочисленных работ, посвященных изучению нанокристаллических диэлектриков. С точки зрения оптических свойств особый интерес представляют диэлектрические нанокристаллы, содержащие примесные ионы редкоземельных и переходных металлов (см., например, обзор [1] и ссылки в нем). Наличие узколинейчатой структуры в хорошо известных спектрах таких ионов позволяет использовать их в качестве чувствительных спектроскопических зондов для изучения целого ряда явлений, связанных с пространственным ограничением в нанокристаллах. Среди этих явлений — модификация фононного спектра нанокристаллов [2,3], взаимодействие электронных возбуждений в нанокристаллах с окружающей средой [4,5], возрастание роли поверхности [6]. Имеются и перспективы практического использования оптических свойств нанокристаллических диэлектриков, активированных $4f$ - и $3d$ -ионами.

Среди известных способов получения нанокристаллических диэлектриков важное место занимает метод, основанный на преципитации кристаллов в стеклах, происходящей при термической обработке стекол определенного химического состава [7]. В настоящей работе впервые исследованы свойства легированных ионами Cr^{3+} нанокристаллов германата лития $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$, возникающих при изотермическом прогреве литиево-германатных стекол. Выбор объекта исследования определялся, во-первых, известным фактом — существованием кристаллизации литиево-германатных стекол с образованием кристаллов LGO [8], во-вторых, хорошим знанием спектроскопических свойств объемных монокристаллов $\text{LGO}:\text{Cr}^{3+}$ [9–13]. Как было показано [9,10],

в решетке LGO ионы Cr^{3+} замещают ионы Ge в октаэдрической координации GeO_6 и имеют характерные для ситуации „сильного“ кристаллического поля оптические спектры. Интерес к свойствам кристаллов $\text{LGO}:\text{Cr}^{3+}$, как и к спектроскопическим свойствам LGO с другими активаторами, был в свое время вызван тем обстоятельством, что кристаллы LGO при температурах ниже $T_c = 10^\circ\text{C}$ являются сегнетоэлектриками [14,15] и в принципе на основе активированных нецентросимметричных кристаллов возможно создание твердотельных лазеров с самоудвоением генерируемой частоты.

В настоящей работе осуществлен синтез оксидных литиево-германатных стекол с добавкой окиси хрома и путем последующего изотермического прогрева получены образцы стекол, содержащие кристаллы $\text{LGO}:\text{Cr}^{3+}$. Независимая характеристика образцов, позволяющая идентифицировать кристаллическую фазу LGO в стекле и оценить размеры кристаллов, производилась с помощью рентгеновских методов и просвечивающей электронной микроскопии. Было показано, что спектры люминесценции примесного хрома в литиево-германатном стекле с кристаллами LGO отвечают известным излучательным переходам в ионах Cr^{3+} , находящихся в октаэдрическом окружении шести ионов кислорода. При этом удается разделить вклад в спектр люминесценции ионов Cr^{3+} , находящихся в стекольной фазе, и вклад ионов Cr^{3+} , находящихся в кристаллах LGO, начиная с предельно малых кластеров. Это позволило по спектрам люминесценции проследить ход процесса кристаллизации литиево-германатного стекла в зависимости от его состава и от температуры и времени прогрева. По эффектам в спектре люминесценции зафиксирован также сегнетоэлектрический фазовый переход в кристаллах LGO в стекле.

1. Образцы — синтез и характеристика

Плавлением смеси реактивов Li_2CO_3 и GeO_2 марки „хч“ в платиновых тиглях в течение одного часа при температурах 1000–1350°C готовились расплавы химического состава $Li_2O-11.5GeO_2$ и $Li_2O-7GeO_2$ (последний соответствует стехиометрии кристалла $Li_2Ge_7O_{15}$). Стекла этих составов были получены методом „молота и наковальни“ — резкой закалкой со скоростью 10^6 °C/s капли расплава от 1350°C между холодными металлическими поверхностями. В результате были получены прозрачные тонкие пластинки стекла толщиной 0.1–0.3 mm. Введение в расплав 0.05 или 0.5% (сверх 100%) окиси хрома придавало стеклам зеленую окраску. Для образования в матрице исходного гомогенного стекла нанокристаллов $Li_2Ge_7O_{15}$ ($Li_2O-7GeO_2 = LGO$) стеклянные пластинки подвергались изотермическому прогреву в муфельной печи при разных временах и температурах от 480 до 540°C. Характеризация полученных гетерогенных образцов проводилась методами рентгенофазового анализа (РФА), рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами, просвечивающей электронной микроскопии (ЭМ). С помощью этих методов устанавливалась и гомогенность исходных не подвергнутых прогреву стекол.

Эти методы позволили надежно идентифицировать кристаллическую фазу LGO, выпадающую при изотермическом прогреве стекла (методом РФА), оценить средний размер частиц LGO, распределение их по размерам, их форму и исследовать свойства стекла с нанокристаллами LGO в зависимости от температуры и продолжительности прогрева исходного гомогенного стекла. Сразу отметим чрезвычайно сильную зависимость кинетики фазового расслоения в литиево-германатных стеклах от температуры прогрева, проявляющуюся уже в использованном нами сравнительно узком интервале температур 480–540°C. Благодаря этому выдержка при пониженных температурах с сильно замедленной кинетикой образования кристаллитов LGO позволила получить образцы с частицами LGO (кластерами) очень малых размеров.

РФА осуществлялся на дифрактометре Rigaku с использованием $Cu K\alpha$ излучения ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) в интервале углов рассеяния 2θ от 10 до 90°. На рис. 1, *a* представлена серия рентгеновских спектров для образцов стекла $Li_2O-11.5GeO_2$ с разным временем t выдержки при относительно высокой температуре $T_{ann} = 535^\circ\text{C}$. Рис. 1 отражает кинетику формирования в стекле в ходе прогрева фазы кристаллического LGO. При $t = 1$ h на фоне размытых дифракционных гало, типичных для стеклообразного состояния, видны единичные слабо выраженные рефлексы, соответствующие наиболее сильным рефлексам, принадлежащим кристаллической решетке LGO. Число и интенсивность рефлексов кристаллического LGO растут с увеличением времени прогрева стекла, при этом уменьшается относительный вклад в спектр, связанный со стекловидной фазой. При времени прогрева

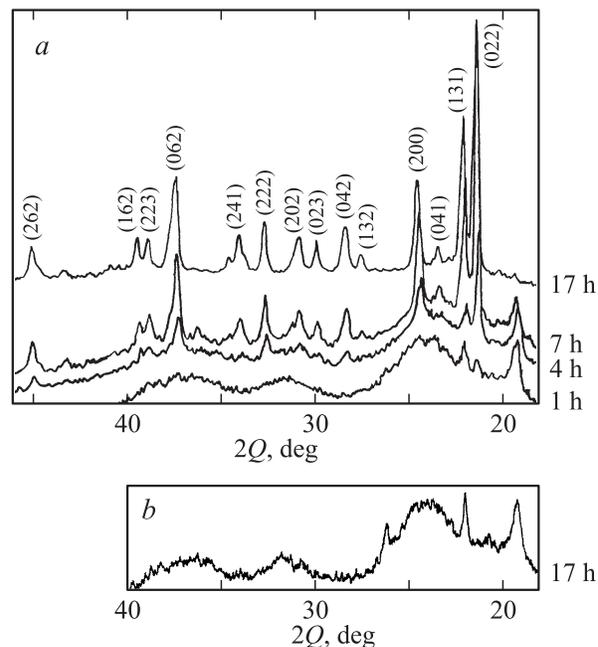


Рис. 1. Спектры рентгеновского рассеяния (РФА) образцов $Li_2O-11.5GeO_2$ при различных временах изотермического прогрева при $T_{ann} = 535$ (*a*) и 523°C (*b*).

$t = 17$ h и выше наблюдаемый спектр практически не отличается от известного спектра порошков монокристаллического LGO, синтезированных по стандартной методике. Из полуширины дифракционных рефлексов определяется средний размер кристаллитов LGO (45 nm) на завершающей стадии прогрева, соответствующей максимально возможному выпадению кристаллической LGO фазы в стекле $Li_2O-11.5GeO_2$.

В исследованных методом рассеяния рентгеновских лучей под РМУ использовалось $Cu K\alpha$ излучение ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) на установке со щелевой коллимацией по Кратки и с высокотемпературной камерой, позволяющей изучать образование неоднородности в образцах непосредственно при температуре прогрева. Измерялась интенсивность рассеянного при прохождении через тонкий образец пучка в интервале углов $0.1-10^\circ$. В этом интервале углов модуль волнового вектора рассеяния $s = 4\pi \sin \theta / \lambda$ изменяется в пределах $0.008 < s < 0.59 \text{ \AA}^{-1}$, что позволяет регистрировать неоднородности с линейным размером $L \sim 2\pi/s$ в пределах 1–100 nm. Метод РМУ оказался наиболее эффективным для изучения кристаллитов LGO, образовавшихся при прогреве стекол на начальных стадиях кристаллизации. Подробные исследования проводились на стеклах состава $Li_2O-11.5GeO_2$ при относительно низкой температуре прогрева 523°C , при которой кинетика кристаллизации существенно замедлена, что позволяет детально отслеживать структурные изменения в стеклах в процессе прогрева.

На рис. 2 приводятся результаты измерений интенсивности малоуглового рассеяния для образца стек-

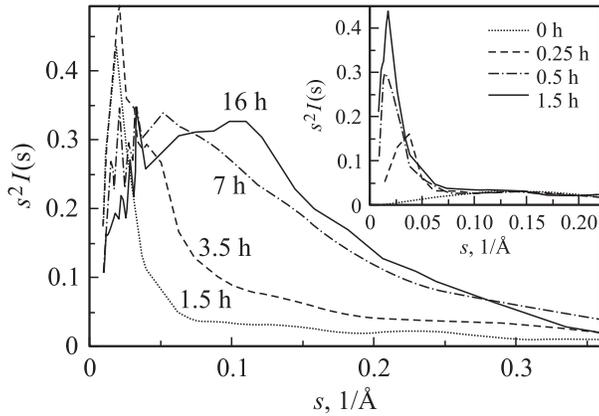


Рис. 2. Угловые зависимости $s^2 I(s)$ интенсивности малоуглового рассеяния (РМУ) для образцов стекла $\text{Li}_2\text{O}-11.5\text{GeO}_2-0.05\%\text{Cr}_2\text{O}_3$ с разным временем их прогрева при $T_{\text{ann}} = 523^\circ\text{C}$.

ла $\text{Li}_2\text{O}-11.5\text{GeO}_2-0.05\%\text{Cr}_2\text{O}_3$ (плотность 3.87 g/cm^3) с разными временами выдержки при $T_{\text{ann}} = 523^\circ\text{C}$. Эти результаты представлены в виде зависимостей от модуля волнового вектора рассеяния s величины $s^2 I(s)$ (так называемый график Кратки). Из этих графиков определяются важные параметры, характеризующие неоднородности системы, обуславливающие малоугловое рассеяние. Величина s_{max} , соответствующая положению максимума $s^2 I(s)$, характеризует средний размер L рассеивающих частиц ($L \sim s_{\text{max}}^{-1}$). Площадь Q под графиком пропорциональна среднеквадратичной флуктуации фазы с плотностью ρ_1 относительно растворителя плотности ρ_2 с относительными объемами w_1, w_2 по всему рассеивающему объему V

$$Q = \int s^2 I(s) ds = 2\pi^2 w_1 w_2 (\rho_1 - \rho_2)^2 V. \quad (1)$$

Зависимости величин L и Q от продолжительности прогрева стекла $\text{Li}_2\text{O}-11.5\text{GeO}_2-0.05\%\text{Cr}_2\text{O}_3$ при $T_{\text{ann}} = 523^\circ\text{C}$ представлены на рис. 3.

Из рис. 2 (вставка) следует, что в исходном стекле $\text{Li}_2\text{O}-11.5\text{GeO}_2$ имеются только мелкие неоднородности со средним размером $L = 2\text{ nm}$, которые могут быть частично связаны с локальными отклонениями в стекле от соотношения $\text{Li}_2\text{O}-11.5\text{GeO}_2$. Прогрев стекла при $T_{\text{ann}} = 523^\circ\text{C}$ в течение одного часа приводит к значительному увеличению размера наблюдаемых неоднородностей (до $\sim 10\text{ nm}$) при малом изменении интегрального рассеяния Q (рис. 3, *a*). На этом начальном этапе (до ~ 1.5 часов) в стекле происходит образование достаточно крупных областей с повышенной плотностью 4.054 g/cm^3 и составом $\text{Li}_2\text{O}-7\text{GeO}_2$, соответствующим стехиометрическому соотношению в кристаллах LGO. На последующем этапе от 1.5 до 7 часов в этих обогащенных Li_2O областях происходит образование зародышей LGO кристаллизации, что сопровождается уменьшением среднего размера рассеивающих частиц

(рис. 3, *b*), а также увеличением их плотности (плотность 4.232 g/cm^3). Из рис. 2 хорошо видно возрастание на этом этапе прогрева значений $s^2 I(s)$ в области средних и больших s (от 0.05 до 0.25 \AA^{-1}), которая соответствует малым размерам частиц. При этом имеет место достаточно широкое распределение частиц по размерам в пределах $2-10\text{ nm}$ (рис. 2). Достигнутый при прогреве в течение 6–7 часов средний размер частиц $\sim 4\text{ nm}$ и интегральное рассеяние Q уже практически не меняются при увеличении времени выдержки при $T_{\text{ann}} = 523^\circ\text{C}$ свыше 7 часов (рис. 3).

Следует отметить, что даже при продолжительном прогреве при пониженной температуре $T_{\text{ann}} = 523^\circ\text{C}$ осуществляется лишь начальная стадия кристаллизации с образованием зародышевых частиц LGO размером несколько нанометров. Действительно, спектр РФА стекла $\text{Li}_2\text{O}-11.5\text{GeO}_2$, подвергавшегося прогреву в течение 17 часов при температуре $T_{\text{ann}} = 523^\circ\text{C}$ (рис. 1, *b*), оказывается близким к спектру РФА образца, подвергнутого одночасовому прогреву при более высокой температуре $T_{\text{ann}} = 535^\circ\text{C}$, при которой завершение кристаллизации с образованием крупных (45 nm) кристаллитов LGO наступало лишь при многочасовом прогреве (рис. 1, *a*).

Крупные частицы LGO, образующиеся на поздних стадиях кристаллизации, наблюдались также при помощи электронной микроскопии. Исследование проводилось на ЭМ-100 с применением Pt-углеродных реплик со свежих сколов методом извлечения. Исходные не подвергнутые прогреву образцы однофазны — ПЭМ

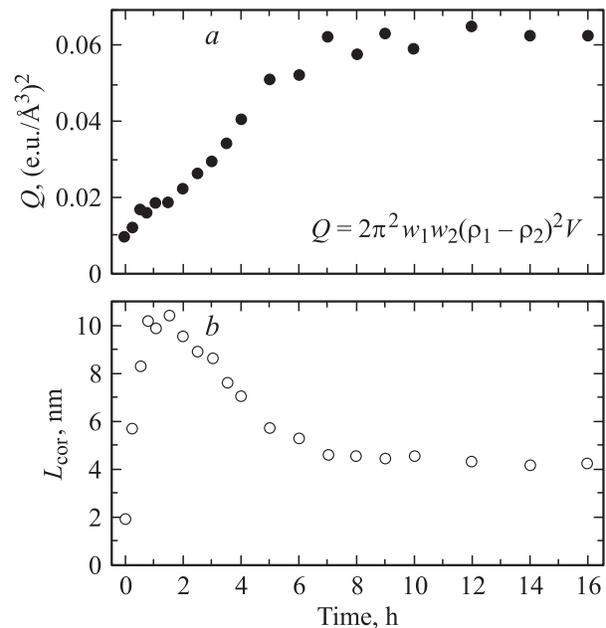


Рис. 3. Зависимость интегрального малоуглового рентгеновского рассеяния (РМУ) от времени прогрева (*a*) и зависимость среднего размера (корреляционной длины) кристаллитов LGO от времени прогрева (*b*). Образцы $\text{Li}_2\text{O}-11.5\text{GeO}_2:0.05\%\text{Cr}_2\text{O}_3$, $T_{\text{ann}} = 523^\circ\text{C}$.

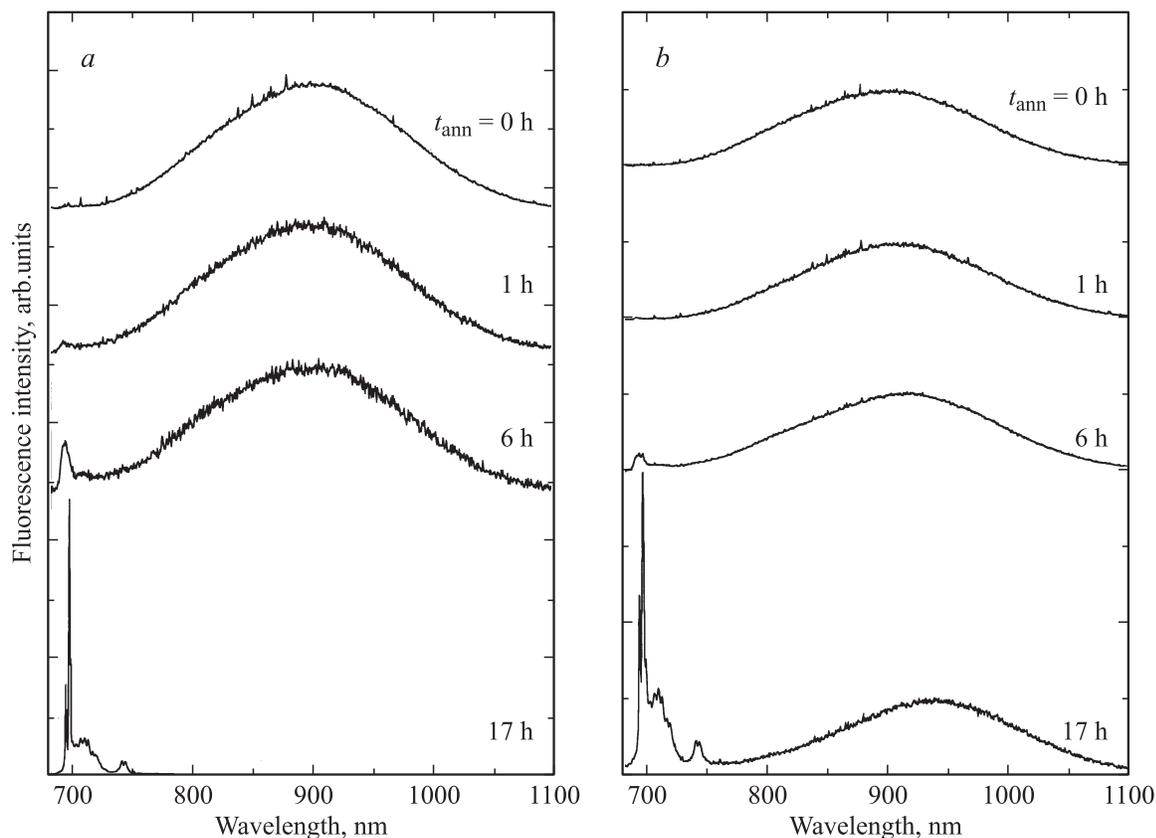


Рис. 4. Спектры люминесценции при $T = 77$ К ионов Cr^{3+} в стеклах с составом $\text{Li}_2\text{O}-7\text{GeO}_2$ (a) и $\text{Li}_2\text{O}-11.5\text{GeO}_2$ (b) исходных ($t_{\text{ann}} = 0$) и подвергнутых прогреву при температуре 535°C .

изображения бесструктурны. Исследование образцов, прогретых при $T_{\text{ann}} = 535^\circ\text{C}$, позволяет проследить процесс развития кристаллических включений дендритной формы. При одночасовом прогреве наблюдается фазовое разделение с небольшими включениями округлых и линейчатых кристаллических образований. Аналогичное изображение было получено с образца, исследованного методом РМУ при температуре $T_{\text{ann}} = 523^\circ\text{C}$ в течение 17 часов, что хорошо согласуется с данными РФА. Далее (при 2–4 часах прогрева) наблюдается слияние фаз — увеличение агрегатов дендритного типа до 220 nm. При 7–21 часах прогрева происходит дальнейшее укрупнение агрегатов — наблюдаются крупные кристаллические блочные области с трещинами.

2. Спектры люминесценции Cr^{3+} в литиево-германатных стеклах с кристаллитами $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ — результаты и обсуждение

Исследовалась люминесценция образцов при $T = 77$ К, возбуждаемая линиями Ar лазера (514.5 и 488.0 nm) и He-Ne лазера (632.8 nm). Спектр люминесценции измерялся с помощью спектрометра ДФС-24 и монохроматора МДР-23.

На рис. 4 приведен спектр люминесценции легированных хромом гомогенных литиево-германатных стекол, полученных путем быстрого охлаждения расплава и не подвергавшихся изотермическому прогреву ($t_{\text{ann}} = 0$). Наблюдаемая в спектре широкая электронно-колебательная полоса излучения, принадлежащая ионам Cr^{3+} , находящимся в стекле, имеет типичные признаки полосы ${}^4T_2-{}^4A_2$ излучения ионов Cr^{3+} в „слабом“ октаэдрическом поле. В таком поле нижайший излучательный возбужденный уровень Cr^{3+} отвечает 4T_2 (t^2e) состоянию, и излучательный электронный переход из него с изменением орбитального состояния на основной 4A_2 (t^3) уровень сильно взаимодействует с колебаниями лигандов. Принадлежность полосы ${}^4T_2-{}^4A_2$ переходам в Cr^{3+} подтверждается и наблюдением микросекундной ($\sim 100 \mu\text{s}$) кинетики ее затухания, типичной для такого перехода. Возможность нахождения ионов Cr^{3+} в октаэдрическом кислородном окружении обусловлена строением литиево-германатных стекол, в которых значительную долю структурных единиц составляют октаэдры GeO_6 [8].

На рис. 4 показаны также спектры люминесценции ионов Cr^{3+} в стеклах с составом $\text{Li}_2\text{O}-7\text{GeO}_2$ и $\text{Li}_2\text{O}-11.5\text{GeO}_2$, подвергнутых прогреву при температуре 535°C ($t_{\text{ann}} = 1, 6, 17$ h). Видно, что с увеличением времени прогрева образцов в спектрах их люми-

несценции дополнительно к широкой ${}^4T_2-{}^4A_2$ полосе ионов Cr^{3+} , находящихся в стекольной фазе, появляется излучение в узкой спектральной области 685–700 nm, сходное у стекол разного состава. Именно в этой области спектра расположены R -линии излучения объемных кристаллов $\text{LGO}:\text{Cr}^{3+}$ при $T = 77$ К, принадлежащие ${}^2E-{}^4A_2$ переходам в ионах Cr^{3+} , замещающих Ge^{4+} в октаэдрических комплексах GeO_6 , из которых наряду с тетраэдрами GeO_4 построена кристаллическая решетка LGO. Наблюдение узких R -линий люминесценции из возбужденного состояния ${}^2E(t^3)$ в основном ${}^4A_2(t^3)$ состоянии отвечает случаю „сильного“ октаэдрического поля кислородного окружения, в котором уровень $\text{Cr}^{3+} {}^2E$ является энергетически нижайшим излучательным возбужденным состоянием. Принадлежность люминесценции в области 685–700 nm переходам ${}^2E-{}^4A_2$ подтверждается и наблюдением медленной миллисекундной кинетики их затухания.

С увеличением времени прогрева образцов в их спектрах люминесценции наблюдается перераспределение интенсивности излучения Cr^{3+} в области переходов ${}^2E-{}^4A_2$ и ${}^2T_2-{}^4A_2$. У образцов, подвергнутых длительному (17 часов) прогреву, спектр люминесценции зависит от химического состава стекла. В образцах состава $\text{Li}_2\text{O}-7\text{GeO}_2$ в спектре люминесценции остается только коротковолновое излучение в области ${}^2E-{}^4A_2$ перехода (рис. 4, *a*), в то время как в образцах состава $\text{Li}_2\text{O}-11.5\text{GeO}_2$ наряду с этим излучением в спектре люминесценции остается широкая полоса ${}^4T_2-{}^4A_2$, принадлежащая ионам Cr^{3+} в стекольной фазе (рис. 4, *b*).

Обратимся к детальному рассмотрению спектра Cr^{3+} в области переходов ${}^2E-{}^4A_2$, возникающего в спектрах люминесценции легированных хромом стекол при их прогреве. На рис. 5 приведены в более крупном масштабе спектры люминесценции в области R -линий образцов стекла с различной степенью изотермического прогрева, определяемой его продолжительностью и температурой. Видно, что сначала в спектрах образцов при малых временах прогрева в области R -линий наблюдается одна широкая ($\sim 100 \text{ cm}^{-1}$) линия. При увеличении времени прогрева образцов в их спектрах на эту широкую линию накладываются характерные узкие линии. Этот узколинейчатый спектр доминирует в спектрах по сравнению с широкой линией с ростом времени прогрева образцов и остается практически единственным в области переходов ${}^2E-{}^4A_2$ в спектрах образцов, подвергнутых наиболее продолжительному прогреву.

На рис. 5 приведен также спектр люминесценции объемных кристаллов $\text{LGO}:\text{Cr}^{3+}$ при температуре $T = 77$ К, при которой решетка LGO находится в сегнетофазе, имеющей орторомбическую симметрию C_{2v} . Согласно [9,10], наблюдаемые в спектре две пары линий R_1-R_2 и $R'_1-R'_2$ связаны с излучательными переходами в 4A_2 из возбужденного дублетного \bar{E} , $2\bar{A}({}^2E)$ состояния ионов Cr^{3+} , замещающих в решетке ионы Ge^{4+} в октаэдрах GeO_6 . Избыточный отрицательный заряд Cr^{3+} (Ge^{4+}) в этих центрах скомпенсирован локально

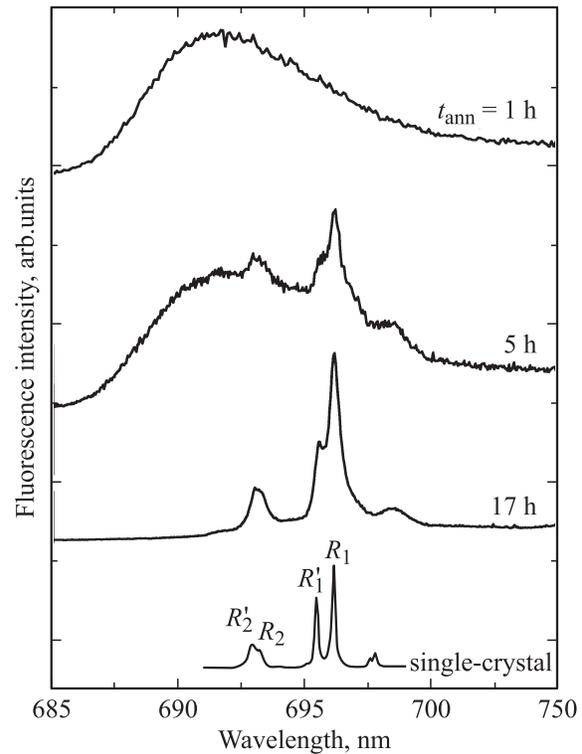


Рис. 5. Спектры люминесценции при $T = 77$ К ионов Cr^{3+} в области переходов ${}^2E-{}^4A_2$ (растянутая шкала длин волн) стекол с составом $\text{Li}_2\text{O}-11.5\text{GeO}_2$, подвергнутых прогреву при температуре 535°C в течение $t_{\text{ann}} = 1, 5$ и 17 часов. Внизу — спектр люминесценции Cr^{3+} в монокристалле LGO.

межузельным ионом Li^+ в ближайшей октаэдрической пустоте, и два $\text{Cr}^{3+}-\text{Li}^+$ центра, с которыми связаны пары R_1-R_2 и $R'_1-R'_2$, отличаются знаком проекции дипольного момента ионов Cr^{3+} на полярную сегнетоэлектрическую ось „с“ феррофазы [11]. Из рис. 5 видно, что наблюдаемый при $T = 77$ К у подвергнутого длительному (17 h) прогреву стекла спектр узких линий люминесценции в области ${}^2E-{}^4A_2$ переходов практически тождествен неоднородно уширенному R -спектру объемных кристаллов сегнетофазы $\text{LGO}:\text{Cr}^{3+}$. Это позволяет приписать обсуждаемый линейчатый спектр люминесценции кристаллитам $\text{LGO}:\text{Cr}^{3+}$, образовавшимся в стекле в результате прогрева.

Таким образом, результаты спектроскопических измерений в согласии с результатами измерений РФА прямо свидетельствуют об образовании в стеклах при их прогреве кристаллов LGO. При этом с увеличением времени прогрева стекол наблюдается перекачка интенсивности в спектре люминесценции Cr^{3+} от широкополосной ${}^4T_2-{}^4A_2$ люминесценции ионов Cr^{3+} , находящихся в стекольной фазе, к узколинейчатой ${}^2E-{}^4A_2$ люминесценции ионов Cr^{3+} , находящихся в кристаллах LGO. Эта перекачка отражает кинетику преципитации кристаллов LGO. Как видно из рис. 4, *a*, при продолжительном прогреве, приводящем по рентгеновским дан-

ным к насыщению процесса кристаллизации, в стеклах состава $\text{Li}_2\text{O}-7\text{GeO}_2$ в спектре люминесценции Cr^{3+} полностью исчезает широкая ${}^4T_2-{}^4A_2$ полоса свечения ионов Cr^{3+} в стекольной фазе, что говорит о полной кристаллизации стекла, химический состав которого соответствует стехиометрии кристаллов LGO. В то же время у стекол состава $\text{Li}_2\text{O}-11.5\text{GeO}_2$ на стадии насыщения кристаллизации в их спектре люминесценции наряду со спектром люминесценции кристаллов LGO: Cr^{3+} (рис. 4, б) остается ${}^4T_2-{}^4A_2$ полоса излучения Cr^{3+} в стекольной фазе. Очевидно, это свидетельствует о наличии в образцах наряду с кристаллами LGO и остатков стекольной (преимущественно германиевой) фазы, превращение которой в кристаллы LGO не может осуществиться из-за нехватки Li в исходном материале.

Рассмотрим теперь возможное происхождение широкой $\sim 100\text{cm}^{-1}$ линии в спектральной области узколинейчатой R -люминесценции кристаллов LGO: Cr^{3+} (рис. 5), которая возникает в спектре на ранних стадиях прогрева как предшественник появления узких R -линий и практически пропадает в спектре стекол на завершающей стадии кристаллизации. Подобные неоднородно уширенные линии, отвечающие переходам $\bar{E}({}^2E)$, $2\bar{A}({}^2E)-{}^4A_2$, хорошо известны для спектров люминесценции Cr^{3+} , находящихся в октаэдрическом окружении в структурно разупорядоченных кристаллах оксидов, а также в стеклах. В этих матрицах имеет место чрезвычайно сильный разброс локальных кристаллических полей, действующих на ионы Cr^{3+} , что вызывает как большие относительные сдвиги центров тяжести дублетов R_1, R_2 , отвечающих переходам ${}^2E-{}^4A_2$ в отдельных ионах, так и разницу в ширине дублетов R_1, R_2 . В результате дублетный характер перехода ${}^2E-{}^4A_2$ в ионах Cr^{3+} оказывается полностью скрытым внутри неоднородно уширенного контура единой линии и для его выявления требуются специальные приемы (например, спектрально-селективное возбуждение в опытах с нерезонансным флуоресцентным сужением линий [16–18]).

Предполагаем, что обсуждаемая неоднородно уширенная R -линия в спектре люминесценции подвергнутых прогреву стекол принадлежит ионам Cr^{3+} , находящимся в октаэдрической позиции в чрезвычайно малых кристаллах LGO (кластерах), содержащих всего несколько ячеек решетки LGO. В таких образованиях кислородные октаэдры, внутри которых находятся ионы Cr^{3+} , оказываются в непосредственно контакте с окружающей нерегулярной стекольной фазой, что приводит к большой величине и большому разбросу воздействия, оказываемого окружением иона Cr^{3+} . В этой связи отметим, что в спектрах объемных кристаллов LGO: Cr^{3+} , соактивированных Mg, в [11] наряду с рассматриваемыми основными центрами $\text{Cr}^{3+}-\text{Li}^+$ были идентифицированы сателлитные центры Cr^{3+} , отличающиеся типом и расположением компенсирующего заряд $\text{Cr}^{3+}(\text{Ge}^{4+})$ дефекта в ближайшем окружении кислородных октаэдров, внутри которых расположен ион Cr^{3+} . При этом R -линии

всех наблюдаемых центров Cr^{3+} находятся в энергетическом интервале $14\,330-14\,460\text{cm}^{-1}$, ширина которого $\sim 100\text{cm}^{-1}$ совпадает с неоднородной шириной обсуждаемой широкой R -линии Cr^{3+} в литиево-германатных стеклах. Отсюда следует, что для появления больших (порядка нескольких десятков обратных сантиметров) сдвигов частот переходов внутри неоднородного контура этой R -линии требуются нарушения решетки уже в ближайшем окружении кислородных октаэдров, внутри которых расположены ионы Cr^{3+} . Эти нарушения естественным образом возникают для ионов Cr^{3+} в малых кластерах LGO из-за их контакта с нерегулярной структурой окружающего стекла. Заметим, что в [7], где исследовались R -спектры Cr^{3+} в стеклах с нанокристаллами MgAl_2O_4 , упоминалась возможность вклада в неоднородный контур R -линий люминесценции ионов Cr^{3+} , находящихся на интерфейсе кристалл-стекло. Эта интерпретация представляется по существу близкой к обсуждаемой нами модели ионов Cr^{3+} в малых кластерах, которая основывается на выводах рентгеновских исследований (РМУ, разд. 1), указывающих на возникновение на начальных стадиях прогрева стекол чрезвычайно малых ($< 4\text{nm}$) кристаллических частиц, относительная доля которых уменьшается на поздних стадиях кристаллизации.

3. Спектроскопическое проявление фазового перехода в нанокристаллах LGO

Обсудим проявление сегнетоэлектрического фазового перехода $D_{2h}-C_{2v}$, известного для объемных кристаллов LGO ($T_c = 10^\circ\text{C}$) [14,15], в спектрах литиево-германатных стекол с нанокристаллами LGO: Cr^{3+} . Наблюдение в спектрах Cr^{3+} в стеклах с нанокристаллами LGO: Cr^{3+} при $T = 77\text{K}$ (рис. 5) двух пар линий флуоресценции R_1-R_2 и $R'_1-R'_2$, аналогичных линиям в спектрах сегнетофазы объемных кристаллов LGO: Cr^{3+} [11,13], однозначно указывает на то, что нанокристаллы LGO в стекле при $T = 77\text{K}$ также относятся к сегнетоэлектрической C_{2v} фазе LGO. Вместе с тем представляет интерес вопрос о возможном смещении температуры сегнетоэлектрического перехода в наночастицах по сравнению с $T_c = 10^\circ\text{C}$ в свободных объемных монокристаллах LGO. Ранее в [13] было показано, что ответственные за наблюдение в сегнетоэлектрической фазе двух пар R -линий центры $\text{Cr}^{3+}-\text{Li}$ после перехода в парафазу LGO становятся полностью идентичными и вместо двух пар R -линий выше T_c наблюдается одна пара R_1-R_2 . Из-за сильного температурного уширения R -линий в области температур, близких к комнатной, слияние двух линий сегнетофазы $R_1-R'_1$ при $T \rightarrow T_c^-$ в одну R_1 -линию регистрировалось по четкому излому в ходе температурной зависимости полуширины R_1 -линии в точке T_c (рис. 6). Этот излом возник из-за того, что температурное сужение контура единственной

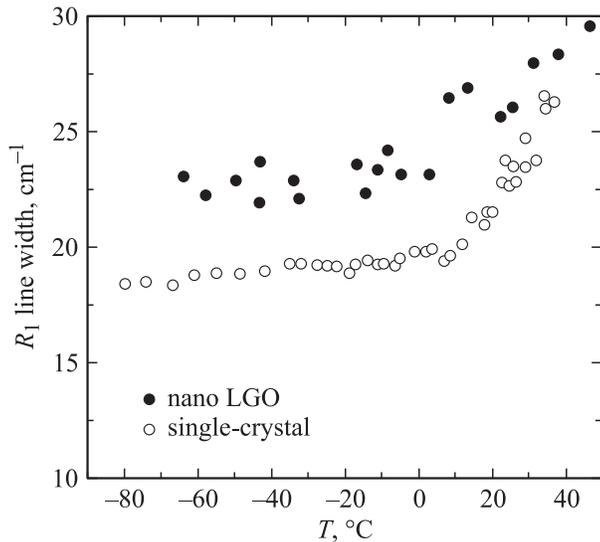


Рис. 6. Температурная зависимость полуширины контура в области R_1 -линии Cr^{3+} в объемном LGO и нанокристаллическом LGO в стекле состава $\text{Li}_2\text{O}-11.5\text{GeO}_2-0.05\%\text{Cr}_2\text{O}_3$.

R_1 -линии парафазы при $T \rightarrow T_c^+$ в точке T_c начало конкурировать с уширением контура, обусловленным возникновением ниже T_c и ростом при понижении температуры расщепления линии на компоненты R_1 и R'_1 . На рис. 6 представлена температурная зависимость полуширины контура в области R_1 -линии Cr^{3+} в нанокристаллическом LGO в стекле состава $\text{Li}_2\text{O}-11.5\text{GeO}_2-0.05\%\text{Cr}_2\text{O}_3$. Видно, что эта зависимость имеет более плавный излом в области T_c и ширина суммарного контура $R_1 + R'_1$ при $T < T_c$ идет на $\sim 5 \text{ cm}^{-1}$ выше аналогичного контура для объемного $\text{LGO}:\text{Cr}^{3+}$. В этом различии проявляется, очевидно, вклад сильного неоднородного уширения Γ_{inh} R_1 - и R'_1 -линий в нанокристаллах (оценка при $T = 10 \text{ K}$, когда линии R_1 и R'_1 спектрально разделены, дает значение $\Gamma_{\text{inh}} \sim 10 \text{ cm}^{-1}$). В то же время, как видно из рис. 6, при $T > T_c$ полуширины R_1 -линии у объемного $\text{LGO}:\text{Cr}^{3+}$ и у наночастиц $\text{LGO}:\text{Cr}^{3+}$ в стекле становятся близкими при достаточно высоких температурах, когда доминирует одинаковый в обоих случаях вклад температурного уширения R_1 - и R'_1 -линий. Наблюдаемое отсутствие заметного смещения температуры фазового перехода в нанокристаллическом LGO в стекле по сравнению с объемным LGO может быть связано с достаточно большим размером нанокристаллов ($\sim 40 \text{ nm}$), при котором размерные эффекты [19,20] уже не сказываются. Существенным также может быть то, что в отличие от [19,20], где исследовались „свободные“ нанокристаллы, в настоящей работе сегнетоэлектрические нанокристаллы находились в стеклянной матрице. Несомненный интерес представило бы исследование фазового перехода в мельчайших кристаллитах (кластерах) LGO в стекле, однако большое ($\sim 100 \text{ cm}^{-1}$) неоднородное уширение R -линии (рис. 5) делает такое исследование с исполь-

зованием люминесценции ионов Cr^{3+} затруднительным; необходимо использование других методов.

Настоящая работа вновь демонстрирует широкие возможности использования ионов Cr^{3+} в качестве спектроскопических зондов при изучении гетерофазных оксидных диэлектриков (стеклокерамик) [7]. Показано, что спектры люминесценции Cr^{3+} в подвергнутых прогреву литиево-германатных стеклах позволяют последовательно изучить различные стадии кристаллизации стекол, начиная с возникновения в стекле зародышевых кластеров нанокристаллического LGO. При этом спектроскопические данные в общем находятся в соответствии с результатами независимых рентгеновских (РФА и РМУ) измерений. В литиево-германатных стеклах оказалось возможным уверенно выделить вклады в наблюдаемый спектр люминесценции подвергнутого прогреву стекла ионов Cr^{3+} , находящихся в различных по структуре пространственных областях стеклокерамики. Выделению парциальных спектров Cr^{3+} способствовало как отсутствие структурного беспорядка в решетке LGO, из-за чего спектры $\text{LGO}:\text{Cr}^{3+}$ содержат характерные узкие R -линии, так и принципиальная разница спектров и кинетики люминесценции ионов Cr^{3+} в стекле (переходы ${}^4T_2-{}^4A_2$) и в кристаллической фазе (переходы ${}^2E-{}^4A_2$). В итоге наблюдались три парциальных спектра: 1) широкополосная ${}^4T_2-{}^4A_2$ люминесценция ионов Cr^{3+} в стекле; 2) четко разрешенные линии люминесценции, отвечающие переходам R_1 и R_2 из дублетного 2E состояния ионов Cr^{3+} в нанокристаллах LGO, и 3) одиночная широкая неоднородно уширенная R -линия, принадлежащая переходам ${}^2E-{}^4A_2$ в очень малых ($< 4 \text{ nm}$) зародышевых образованиях (кластерах) LGO.

Наблюдение одиночной широкой ($\sim 100 \text{ cm}^{-1}$) R -линии, подобной неоднородно уширенным R -линиям в спектрах Cr^{3+} в объемных структурно разупорядоченных оксидных кристаллах, демонстрирует новый механизм сильного неоднородного уширения линий в спектрах примесных центров. Это уширение обусловлено малым размером кристаллитов (кластеров) LGO, в которых находятся ионы Cr^{3+} , и возникающим из-за этого сильным возмущением ионов Cr^{3+} со стороны окружающей кристаллит структурно нерегулярной стеклообразной матрицы. Такое взаимодействие Cr^{3+} в кристаллитах LGO с окружающей матрицей имеет не только статический характер, проявляющийся в неоднородном уширении спектральных линий, но и динамический характер. Действительно, в опытах [21] по выжиганию узких спектральных провалов в неоднородно уширенных R -линиях Cr^{3+} в кластерах и нанокристаллах LGO в литиево-германатном стекле установлено, что однородная ширина R -линий имеет характерную для Cr^{3+} в стекле линейную температурную зависимость. Это наблюдение прямо свидетельствует о том, что однородная ширина R -линий Cr^{3+} в кластерах и нанокристаллах определяется динамическими свойствами окружающей стекольной матрицы и связана с дальнедей-

ствующим взаимодействием электронных уровней Cr^{3+} с так называемыми двухуровневыми системами в стекле.

Авторы благодарны Д.К. Нельсону за измерение спектров в ИК области и И.А. Дроздовой за проведение ЭМ исследований.

Список литературы

- [1] С.П. Феофилов. ФТТ **44**, 1348 (2002).
- [2] S.P. Feofilov, A.A. Kaplyanskii, R.I. Zakharchenya. J. Lumin. **66/67**, 349 (1996).
- [3] S.P. Feofilov, A.A. Kaplyanskii, R.I. Zakharchenya, Y. Sun, K.W. Jang, R.S. Meltzer. Phys. Rev. B **54**, 3690 (1996).
- [4] R.S. Meltzer, S.P. Feofilov, B. Tissue, H.B. Yuan. Phys. Rev. B **60**, 14012(R) (1999).
- [5] R.S. Meltzer, W.M. Yen, Hairong Zheng, S.P. Feofilov, M.J. Dejneka, B. Tissue, H.B. Yuan. Phys. Rev. B **64**, 100201(R) (2001).
- [6] J.K. Krebs, S.P. Feofilov, A.A. Kaplyanskii, R.I. Zakharchenya, U. Happek. J. Lumin. **83/84**, 209 (1999).
- [7] F. Rossi, G. Pucker, M. Montagna, M. Ferrari, A. Boukenter. Opt. Meter. **13**, 373 (2000).
- [8] A. Marotta, P. Pernice, A. Aronne, M. Catauro. J. Thermal Analysis **40**, 181 (1993).
- [9] R.C. Powell. J. Appl. Phys. **39**, 4517 (1968).
- [10] R.C. Powell. Phys. Rev. **173**, 358 (1968).
- [11] С.А. Басун, А.А. Каплянский, С.П. Феофилов. ФТТ **36**, 3429 (1994).
- [12] S.A. Basun, S.P. Feofilov, A.A. Kaplyanskii, A.B. Bykov, B.K. Sevastyanov, M.Yu. Sharonov. J. Lumin. **53**, 24 (1992).
- [13] С.А. Басун, А.А. Каплянский, С.П. Феофилов. ФТТ **34**, 3377 (1992).
- [14] M. Wada, Y. Ishibashi. J. Phys. Soc. Jpn. **52**, 193 (1983).
- [15] Y. Iwata, I. Shibuya, M. Wada, A. Sawada, Y. Ishibashi. J. Phys. Soc. Jpn. **56**, 2420 (1987).
- [16] F.J. Bergin, J.F. Donegan, T.J. Glynn, G.F. Imbush. J. Lumin. **34**, 307 (1986).
- [17] S.A. Basun, P. Deren, S.P. Feofilov, A.A. Kaplyanskii, W. Strek. J. Lumin. **45**, 115 (1990); С.А. Басун, П. Дерень, А.А. Каплянский, В. Стреньк, С.П. Феофилов. ФТТ **31**, 199 (1989).
- [18] S.P. Feofilov, A.A. Kaplyanskii, R.I. Zakharchenya. J. Lumin. **66/67**, 349 (1996); А.А. Каплянский, С.П. Феофилов, Р.И. Захарченя. Оптика и спектроскопия **79**, 709 (1995).
- [19] K. Ishikawa, K. Yoshikawa, N. Okada. Phys. Rev. B **37**, 5852 (1988).
- [20] X. Wang, Z. Wang, M. Zhao, J. Meng, J. Li, G. Zou. J. Alloys and Compounds **224**, 130 (1995).
- [21] S.P. Feofilov, A.A. Kaplyanskii, A.B. Kulinkin, R.S. Meltzer, T.N. Vasilevskaya. J. Lumin. **100**, 155 (2002).