

08,09

Природа аномальной красной люминесценции в нелинейно-оптических кристаллах $K_2Al_2B_2O_7:Fe$

© И.Н. Огородников, В.А. Пустоваров

Уральский федеральный университет,
Екатеринбург, Россия

E-mail: i.n.ogorodnikov@urfu.ru

Впервые экспериментально зарегистрированы спектры аномально-интенсивной люминесценции при 1.675 eV (740 nm, FWHM = 0.173 eV) в широкозонных (180–3600 nm) нелинейно-оптических кристаллах $K_2Al_2B_2O_7$ при возбуждении в спектральной области 4–5 гармоник фундаментальной частоты излучения Nd^{3+} . Методами низкотемпературной (7–80 K) люминесцентно-оптической спектроскопии при селективном возбуждении синхротронным излучением показано, что красная люминесценция возникает при внутри-центровых ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$ переходах в примесных ионах Fe^{3+} с концентрацией менее 2 ppm. Высокая эффективность возбуждения в экситонной области обусловлена частичным перекрытием края фундаментального поглощения кристалла, где происходит возбуждение подвижных экситонов, и широкой полосы поглощения с переносом заряда O–Fe с максимумом при 6.5 eV. Спектр и температурная зависимость люминесценции обусловлены суперпозицией двух типов центров свечения (энергии активации 9 и 20 meV) на основе примесных ионов Fe^{3+} , расположенных в регулярных позициях Al^{3+} двух неэквивалентных кластеров Al_2O_7 .

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (базовая часть государственного задания, проект № 3.1485.2017/6.4) и постановления № 211 Правительства Российской Федерации, контракт № 02.A03.21.0006.

Работа частично поддержана HASYLAB (DESY, Hamburg), project no. 20110843 (SUPERLUMI, beamline I).

DOI: 10.21883/FTT.2019.05.47584.14F

1. Введение

Широкозонные нелинейно-оптические кристаллы на основе сложных многокомпонентных боратов элементов I–III групп применяются в ультрафиолетовом (УФ) и вакуумном УФ диапазонах спектра. Рабочие частоты таких источников вплотную подходят к границе полосы оптической прозрачности оптических материалов, используемых для нелинейно-оптического преобразования. В области низкоэнергетического края фундаментального поглощения возможно формирование собственных электронных возбуждений матрицы, наблюдаемые проявления релаксационных процессов которых во многих случаях носят аномальный характер.

Кристаллы $K_2Al_2B_2O_7$ (КАВО) с полосой прозрачности 180–3600 nm [1–3] применяют для создания мощных источников когерентного УФ и вакуумного УФ излучения путем генерации четвертой гармоники (266 nm) и суммарных частот (до 193 nm) излучения промышленных лазеров на ионах Nd^{3+} [4]. Дефекты на основе примесных Fe^{3+} -ионов в кристаллах КАВО идентифицированы методами электронного парамагнитного резонанса и оптического поглощения [5,6]. Вследствие сильных электронных корреляций и взаимодействия между спиновыми, зарядовыми и орбитальными степенями свободы ионы переходных металлов 3d-группы влияют на оптические, магнитные и другие спектроскопические свойства сильно коррелированных соединений. При сравнительно небольших концентрациях примесные

ионы Fe^{3+} обуславливают интенсивные полосы оптического поглощения в практически важной УФ-области спектра при 190–280 nm. Поиск способов понижения содержания примеси железа в КАВО привел к появлению кристаллов достаточно высокого качества с содержанием неконтролируемой примеси Fe^{3+} менее 2 ppm и малой интенсивностью оптического поглощения в УФ-области спектра [7]. Интенсивность внутрицентровых $d-d$ -переходов на этом уровне концентрации не превосходит уровень их обнаружения в оптических спектрах, однако влияние примесных Fe^{3+} -ионов на оптические процессы остается необъяснимо высоким. Это может указывать на существование эффективного канала передачи энергии электронных возбуждений от матрицы к примесным ионам.

В настоящей работе впервые экспериментально зарегистрированы спектры и температурная зависимость красной люминесценции примесных ионов Fe^{3+} при возбуждении через экситонный канал переноса энергии на низкоэнергетическом краю фундаментального поглощения кристаллов КАВО, содержащих около 2 ppm примесных ионов Fe^{3+} .

2. Объекты и методы исследования

В работе использовали монокристаллы КАВО оптического качества, выращенные в Институте геологии и минералогии СО РАН (Новосибирск) раствор-

расплавным методом. Методика получения и аттестации кристаллов описана в работах [8,9,10]. Образцы имели вид плоскопараллельных оптически прозрачных пластин размерами $6 \times 5 \times 1 \text{ mm}^3$.

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) и возбуждения фотолюминесценции (ВФЛ) изучали при температурах от 7 до 295 К при селективном возбуждении синхротронным излучением на станции SUPERLUMI в лаборатории HASYLAB (DESY, Hamburg) [11]. Для ВФЛ использовали двухметровый вакуумный монохроматор со спектральным разрешением 0.32 nm. Образцы размещались в вакуумном криостате с остаточным давлением не хуже $5 \cdot 10^{-8}$ Pa. ФЛ регистрировалась с помощью монохроматора ARC Spectra Pro-308i (0.3 m) и охлаждаемой CCD камеры. Импульсы возбуждения накопителя DORIS имели длительность (FWHM) 130 ps и период повторения 96 ns. Экспериментальные спектры ВФЛ были нормированы на одинаковое число падающих фотонов с применением салицилата натрия. Спектры оптического поглощения ($\lambda = 190-1000 \text{ nm}$) были измерены при комнатной температуре на спектрофотометре Helios Alpha.

3. Результаты эксперимента

В ближней ИК и видимой областях спектра при комнатной температуре обнаружено незначительное оптическое поглощение, в УФ-области выделены три широкие полосы поглощения при 4.7 (I), 5.7 (II) и 6.5 eV (III) с амплитудами 0.5, 7.5 и 6.7 cm^{-1} , рис. 1. При энергии выше 6.8 eV наблюдается монотонный экспоненциальный рост коэффициента оптического поглощения, соответствующий низкоэнергетическому краю фундаментального поглощения КАВО.

Оптическое стимулирование в данные полосы приводит к возбуждению ФЛ КАВО. Данные по лю-

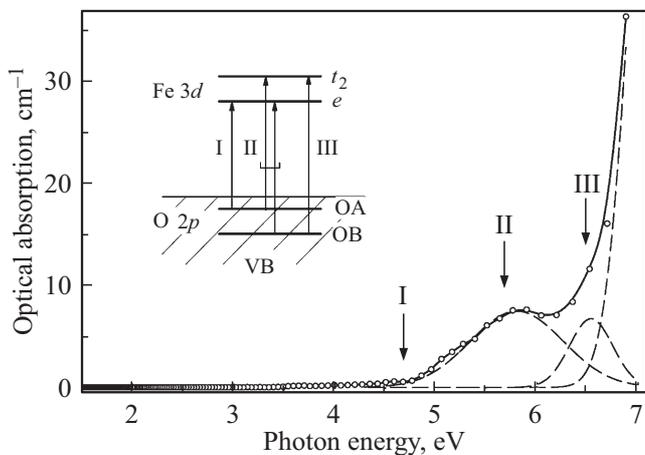


Рис. 1. Спектр оптического поглощения КАВО при $T = 295 \text{ K}$. На вставке приведена схематическая диаграмма для пояснения переходов с переносом заряда (СТ), обуславливающих полосы поглощения I–III.

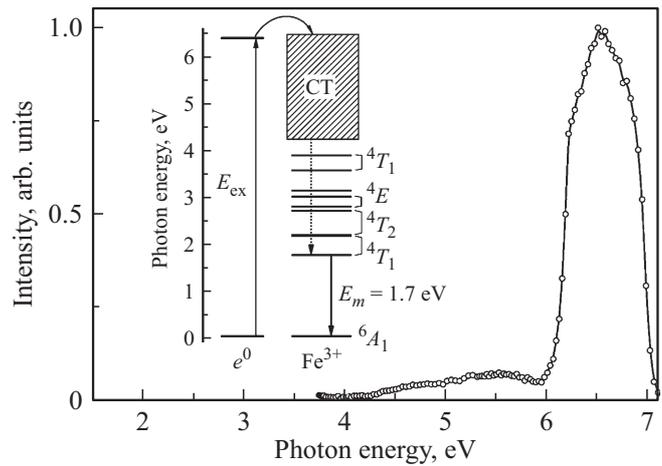


Рис. 2. Спектр возбуждения ФЛ ($E_m = 1.68 \text{ eV}$) КАВО при $T = 7 \text{ K}$. На вставке приведена схематическая диаграмма для пояснения процесса возбуждения ФЛ.

минесценции в области энергий 2–5 eV представлены в работах [9,10]. В красной области спектра при 1.68 eV нами обнаружена низкотемпературная аномально-интенсивная ФЛ (ФЛ-R), полосы возбуждения которой (рис. 2) сопоставимы по энергетическому положению с полосами в спектре поглощения (рис. 1), однако соотношение их интенсивностей различно. В спектре возбуждения ФЛ-R (ВФЛ-R) доминирует полоса при 6.5 eV, амплитуда которой на порядок превышает интенсивности остальных полос возбуждения. Падение интенсивности возбуждения в области высокоэнергетического ската этой полосы антибатно возрастанию коэффициента поглощения на краю фундаментального поглощения кристалла. В области фундаментального поглощения КАВО интенсивность ВФЛ-R незначительна.

Спектры ФЛ-R (рис. 3) измерены в области температур от 7 до 80 К при селективном возбуждении фотонами с энергией $E_{ex} = 6.78 \text{ eV}$. При $T = 7 \text{ K}$ наблюдается интенсивная, несимметричная полоса ФЛ с максимумом при $E_m = 1.675 \text{ eV}$ (FWHM = 0.173 eV) и протяженным низкоэнергетическим скатом. Детальный анализ формы полосы ФЛ затруднен, поскольку она расположена вблизи низкоэнергетического края диапазона спектральной чувствительности тракта регистрации. При изменении температуры от 7 до 80 К интенсивность наблюдаемого максимума ФЛ плавно уменьшается. Для корректного измерения интенсивности ФЛ при температуре выше 40 К учитывали вклад от полос ФЛ видимой и ближней УФ-областей спектра (штриховая линия на рис. 3). В температурной области 15–25 К происходит смещение полосы ФЛ на 20 meV в более высокоэнергетическую область спектра. Ширина полосы при этом увеличивается примерно на 10 meV.

Температурная зависимость интенсивности ФЛ-Р (рис. 4) аппроксимирована суммой двух процессов температурного тушения:

$$I(T) = \sum_{i=1}^2 \frac{I_i}{1 + \omega_i \exp(-\frac{E_i}{k_B T})}. \quad (1)$$

где параметры наилучшей аппроксимации: $I_1 = 0.650$ и $I_2 = 0.345$ — интенсивности низкотемпературной ФЛ до начала температурного тушения; $E_1 = 9$ и $E_2 = 20$ — энергии активации, meV; $\omega_1 = 220$ и $\omega_2 = 1790$ — безразмерные предэкспоненциальные множители.

На рис. 4 вертикальными стрелками отмечены характерные значения температуры $T_1 = 19$ и $T_2 = 31$ К, при которых интенсивность люминесценции для первого и второго процессов составляет половину их начальной интенсивности. В области температур 7–15 К доминирует первый процесс ($E_1 = 9$ meV), имеющий вдвое большую начальную интенсивность, а в области 20–30 К преобладает второй процесс ($E_2 = 20$ meV). Это объясняет различия в спектральном составе ФЛ

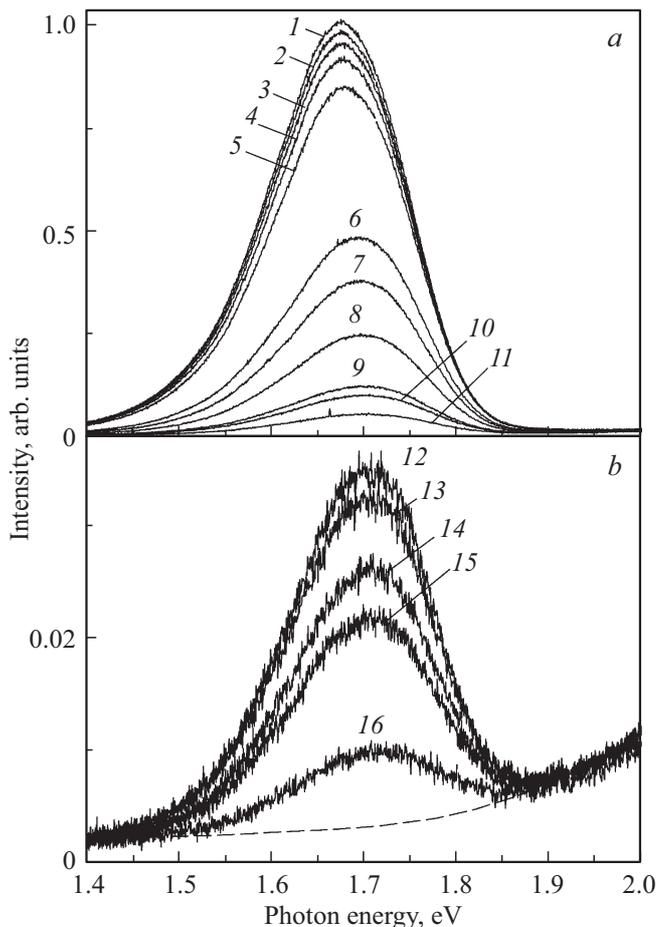


Рис. 3. Спектры ФЛ КАВО ($E_{\text{ex}} = 6.78$ eV) при температурах (a): 7 — (1), 8 — (2), 11.5 — (3), 14 — (4), 16.5 — (5), 25 — (6), 28.5 — (7), 32.5 — (8), 39.5 — (9), 41.5 — (10), 49 К — (11) и (b): 54.5 — (12), 55.5 — (13), 59 — (14), 62 — (15), 80.5 К — (16).

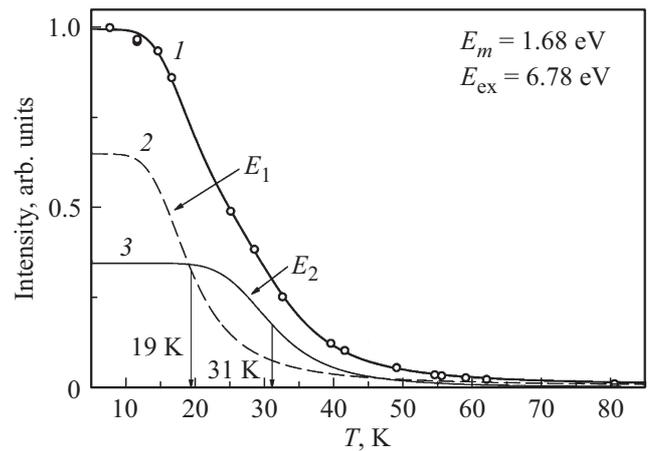


Рис. 4. Температурная зависимость интенсивности ФЛ КАВО. Кружки соответствуют экспериментальным данным, гладкие кривые представляют результат аппроксимации — (1) и компоненты температурного тушения ФЛ — (2, 3)

при 7 и при 25 К. Низкоэнергетическая полоса ФЛ (рис. 3) может быть сопоставлена с первым процессом, а другая полоса ФЛ, смещенная на 20 meV в высокоэнергетическую область спектра, сопоставима со вторым процессом.

4. Обсуждение результатов

Соотношение радиусов ионов Al^{3+} и Fe^{3+} (0.126 и 0.127 nm) благоприятствует замещению примесным Fe^{3+} -ионом матричного иона Al^{3+} в регулярной тетраэдрической позиции (дефект Fe_{Al}). Данные электронного парамагнитного резонанса подтверждают существование в кристалле КАВО парамагнитного центра Fe^{3+}O_4 с эффективным g -фактором 1.999 и линейной зависимостью интенсивности сигнала от концентрации примеси железа [5]. Наши результаты показали, что примесные Fe^{3+} -ионы с концентрацией 2 ppm заметно влияют на оптические и люминесцентные свойства КАВО. Обсудим электронные переходы в этих центрах.

Переходный Fe^{3+} -ион имеет электронную конфигурацию $[\text{Ar}] 3d^5$ с внешней частично заполненной оболочкой $3d^5$ -электронов, которые находятся в основном высокоспиновом состоянии и заполняют единственный спиновой секстет и орбитальный синглет ${}^6S_{5/2}$ [12]. В высокоспиновых комплексах с тетраэдрической координацией низшая электронная конфигурация $(e)^2(t_2)^3$ состояний 6S иона Fe^{3+} вырождает основное состояние 6A_1 . Самое нижнее возбужденное состояние свободного иона железа 4G в тетраэдрическом кристаллическом поле расщепляется на уровни 4T_1 , 4T_2 и 4E , 4A_1 [13]. Все оптические $d-d$ -переходы с основного состояния 6A_1 на спиновые квартеты и дублеты запрещены по спину и четности. В области этих переходов возможно лишь относительно слабое оптическое поглощение за счет

частичного снятия запретов различными возмущениями, например, искажениями кристаллического поля, колебаниями решетки, спин-орбитальным взаимодействием. С этим вполне согласуются наши данные: в области энергий ниже 4.5 eV величина оптического поглощения КАВО незначительна.

Полосы оптического поглощения при 4.7, 5.7 и 6.5 eV (рис. 1) следует отнести к разрешенным электродипольным оптическим переходам с переносом заряда O–Fe. Такие переходы обнаружены во многих кристаллах, содержащих переходные ионы [12,13]. Первопринципные расчеты электронной структуры КАВО с примесными Fe^{3+} -ионами [6] свидетельствуют, что верхняя часть валентной зоны (ВЗ) КАВО обусловлена $2p$ -орбиталями кислорода, тогда как $4s$ -орбитали калия формируют дно зоны проводимости. Замещение примесью железа матричного иона Al^{3+} приводит к формированию ряда локальных состояний. Два пика плотности состояний в запрещенной зоне кристалла при 4 и 5 eV выше потолка ВЗ индуцированы вакантными Fe $3d$ -орбиталями со спином „вниз“. Заполненные Fe $3d$ -орбитали со спином „вверх“ и локальные O^{2-} $2p$ -уровни расположены в ВЗ кристалла. При этом O^{2-} $2p$ -уровни со спином „вниз“, расположены ниже потолка ВЗ кристалла при -0.3 (уровень ОА) и -1.3 eV (уровень ОВ) [6]. В кристаллическом поле тетраэдрической симметрии пятикратно вырожденный 6S уровень $3d^5$ -электронов Fe^{3+} -иона расщепляется на два энергетических уровня. Дважды вырожденный нижний уровень (e) и трижды вырожденный верхний уровень (t_2), разделенные энергетическим зазором $10Dq$, формируют высокоспиновую электронную конфигурацию $(e)^{2\uparrow} (t_2)^{3\uparrow}$ с эффективным спином $5/2$. При этом все низкоспиновые конфигурации Fe $3d$ -орбиталей остаются вакантными, а полностью заполненные O^{2-} $2p$ -орбитали соответствуют наивысшим заполненным состояниям системы $[FeO_4]^{5-}$.

Интерпретация полос оптического поглощения при 4.7, 5.7 и 6.5 eV (рис. 1) с учетом расчетных данных [6] выглядит следующим образом. Два электронных перехода происходят с O^{2-} $2p$ -уровня ОА, расположенного в ВЗ при -0.3 eV, на вакантные e и t_2 орбитали примесного иона Fe^{3+} , расположенные в запрещенной зоне. Переход $OA \rightarrow e$ обуславливает полосу при 4.7 eV, а переход $OA \rightarrow t_2$ дает вклад в полосу при 5.7 eV. Разность между положением максимумов данных полос поглощения с переносом заряда может служить оценкой энергетического зазора $10Dq \approx 5.7 - 4.7 = 1$ eV. Полученное значение $10Dq$ хорошо согласуется с известными данными по алюминатам щелочных металлов с тетраэдрической координацией примесных ионов Fe^{3+} , например 1.2 eV в ортоклазе [14], а также с данными расчета методом SSF– X_α –SW электронной структуры кластеров $[FeO_4]^{5-}$ [13]. Еще два электронных перехода происходят с O^{2-} $2p$ -уровня ОВ, расположенного в ВЗ при -1.3 eV, на вакантные e и t_2 орбитали примесного иона Fe^{3+} , расположенные в запрещенной зоне. Переход

$OB \rightarrow e$ должен давать вклад в низкоэнергетический скат полосы при 5.7 eV, но не был выделен нами при декомпозиции спектра поглощения, рис. 1. Другой переход $OB \rightarrow t_2$ обуславливает полосу оптического поглощения при 6.5 eV.

Низкотемпературную ФЛ-Р КАВО (рис. 2) следует отнести к внутрицентровым излучательным переходам ${}^4T_1(G) \rightarrow {}^6A_1(S)$ в примесном Fe^{3+} -ионе, находящемся в тетраэдрической координации по ионам кислорода. При периоде повторения возбуждающих импульсов синхротронного излучения 96 ps кинетика затухания ФЛ-Р представлена в виде постоянного уровня — пьедестала, который соответствует суммарному вкладу медленных компонентов миллисекундного диапазона, указывающих на запрещенный характер излучательных $d-d$ -переходов в Fe^{3+} -ионе.

Спектр ВФЛ-Р и спектр оптического поглощения (рис. 1 и 2) сопоставимы по набору наблюдаемых максимумов, наибольшая эффективность возбуждения наблюдается при оптических переходах с переносом заряда в области полос I–III. Вместе с тем, в спектре ВФЛ-Р (рис. 2) интенсивность доминирующей полосы при 6.5 eV превосходит более чем на порядок интенсивности всех других полос, тогда как в спектре оптического поглощения (рис. 1) интенсивности полос II и III примерно одинаковы. При энергии возбуждающих фотонов 4.5–6 eV имеет место прямое фотовозбуждение переходов с переносом заряда O–Fe, что соответствует сравнительно невысокой интенсивности ФЛ при возбуждении в области полос I и II (рис. 2). В области 6–7 eV также происходит возбуждение переходов с переносом заряда, однако помимо прямого фотовозбуждения в этой области энергий имеет место экситонный канал переноса энергии электронных возбуждений от матрицы к примесным Fe^{3+} -ионам. Именно это приводит к существенному возрастанию эффективности возбуждения ФЛ в полосе III, рис. 2. Действительно, область 6–7 eV соответствует краю фундаментального поглощения кристалла КАВО, где происходит прямое фотовозбуждение подвижных экситонов [9]. Максимум в спектре возбуждения люминесценции автолокализованных экситонов в КАВО расположен при 6.84 eV, а его низкоэнергетический скат простирается вниз по энергии до 6 eV [10]. Наблюдаемые при 6.5 eV полосы в спектрах возбуждения и поглощения (рис. 1 и 2) близки по ширине (FWHM = 0.78 и 0.65 eV соответственно). Наблюдается совпадение высокоэнергетических скатов полос ВФЛ-Р (рис. 2) и ВФЛ автолокализованных экситонов [10].

При концентрации примеси 2 ppm вероятность возбуждения околоримесных экситонов пренебрежимо мала, поэтому их участие в формировании спектра ВФЛ-Р не рассматривается. Кроме того, сравнительно большая ширина (0.78 eV) полосы возбуждения при 6.5 eV (рис. 2) также свидетельствует не в пользу существования околоримесных экситонов.

Смещение полосы ФЛ на 20 meV в температурной области 15–25 К и ее уширение на 10 meV свидетельствуют о проявлении двух различных типов центров свечения. В соответствии с диаграммой Танабе–Сугано для Fe^{3+} -иона в тетраэдрической координации [13] переходы ${}^6\text{A}_1(\text{S}) \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{G})$ имеют сильную зависимость от кристаллического поля, так что небольшие изменения поля будут заметно влиять на положение максимума полосы ФЛ и ее ширину. Энергетическое положение первого возбужденного уровня ${}^4\text{T}_1(\text{G})$ в кластере $[\text{FeO}_4]^{5-}$ определяется силой поля лигандов $10Dq$ и параметрами Рака B и C : при уменьшении величины $10Dq/B$ положение уровня ${}^4\text{T}_1(\text{G})$ смещается в область больших энергий, вызывая сдвиг полосы ФЛ в более высокоэнергетическую область спектра. Параметры кристаллического поля зависят от длины и ковалентности связей Fe–O, на которые, в свою очередь, оказывают влияние элементный состав ближайшего окружения, распределение катионов Al^{3+} по неэквивалентным позициям и появление дефектов решетки, компенсирующих избыточный заряд примеси или различие в ионных радиусах.

5. Заключение

Результаты проведенного исследования центров красной люминесценции кристаллов $\text{K}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$ с помощью метода низкотемпературной люминесцентно-оптической спектроскопии при селективном возбуждении синхротронным излучением дают основания считать, что причина изменения связей Fe–O обусловлена существованием в кристаллической решетке КАВО двух неэквивалентных регулярных позиций, занятых ионами Al^{3+} с соотношением концентраций 2:1 [3]. При равновесном замещении позиций примесными Fe^{3+} -ионами следует ожидать наличие в КАВО двух различных примесных центров $\text{Fe}_{\text{Al}}^{3+}$ с отношением концентраций 2:1. Параметры кристаллического поля этих центров будут различаться, что обуславливает две различные полосы красной люминесценции. Наиболее интенсивный, первый компонент температурного тушения с энергией активации 9 meV (рис. 4) доминирует в низкотемпературной полосе ФЛ (рис. 2) и его следует ассоциировать с примесным ионом Fe^{3+} , который замещает Al^{3+} в первом кластере Al_2O_7 . При температуре 25 К доминирует второй компонент температурного тушения с энергией активации 20 meV (рис. 4), который определяет спектр ФЛ при 25 К. Его следует приписать примесному иону Fe^{3+} , который замещает Al^{3+} во втором кластере Al_2O_7 . Энергии активации тушения 9 и 20 meV попадают в область акустических фононов КАВО 8–45 meV ($69\text{--}360\text{ cm}^{-1}$), в которую дают вклад колебания ионов калия и анионной группы [15]. Температурное тушение ФЛ-Р следует приписать электрон-фононному взаимодействию в неэквивалентных кластерах Al_2O_7 .

Авторы признательны Л.И. Исаенко за предоставление кристаллов для исследования.

Список литературы

- [1] N. Ye, W. Zeng, B. Wu, Ch. Chen. Proc. SPIE **3556**, 21 (1998).
- [2] Z.G. Hu, Y. Mori, T. Higashiyama, M. Yoshimura, Y.K. Yap, Y. Kagebayash, T. Sasaki. Proc. SPIE **3556**, 156 (1998).
- [3] J.A. Kaduk, L.C. Satek, S.T. Mckenna. Rigaku J. **16**, 2, 17 (1999).
- [4] Ch. Chen. Laser Focus World **40**, 2, 91 (2004).
- [5] L. Liu, C. Liu, X. Wang, Z.G. Hu, R.K. Li, C.T. Chen. Solid State Sci. **11**, 4, 841 (2009).
- [6] Z.S. Lin, L.F. Xu, L. Liu, J. Xu, M.H. Lee, Z. Fang, C.T. Chen. Phys. Rev. B Condens. Matter **82**, 035124(6) (2010).
- [7] Y. Wang, L. Wang, X. Gao, G. Wang, R.K. Li, C.T. Chen. J. Cryst. Growth **348**, 1, 1 (2012).
- [8] L.I. Isaenko, A.P. Yelisseyev. Chem. Sust. Develop. **8**, 213 (2000).
- [9] И.Н. Огородников, В.А. Пустоваров, С.А. Яковлев, Л.И. Исаенко, С.А. Журков. ФТТ **54**, 1, 104 (2012).
- [10] I.N. Ogorodnikov, V.A. Pustovarov, S.A. Yakovlev, L.I. Isaenko, S.A. Zhurkov. J. Lumin. **132**, 7, 1632 (2012).
- [11] G. Zimmerer. Rad. Meas. **42**, 4–5, 859 (2007).
- [12] Э. Ливер. Электронная спектроскопия неорганических соединений. Мир, М. (1987). Ч 1. 493 с.
- [13] D.M. Sherman. Phys. Chem. Miner. **12**, 3, 161 (1985).
- [14] W.B. White, M. Matsumura, D.G. Linnehan, T. Furukawa, B.K. Chandrasekhar. Am. Mineral. **71**, 1415 (1986).
- [15] X.B. Hu, J.Y. Wang, C.Q. Zhang, X.G. Xu, C.K. Loong, M. Grimsditch. Appl. Phys. Lett. **85**, 12, 2241 (2004).

Редактор Т.Н. Василевская