

УДК 546.161

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ЛИТИЙ-АЛЮМИНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ LiAl_5O_8 , АКТИВИРОВАННОЙ ИОНАМИ ХРОМА

© 2022 г. Н. М. Хайдуков¹, К. С. Никонов¹, М. Н. Бреховских¹*, Н. Ю. Кирикова²,
В. А. Кондратюк², В. Н. Махов²

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,
Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия

²Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук, Ленинский пр., 53, Москва, 119991 Россия

*e-mail: mbrekh@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 03.03.2022 г.

После доработки 07.04.2022 г.

Принята к публикации 11.04.2022 г.

Методом высокотемпературного твердофазного синтеза получены керамические образцы литий-алюминиевых шпинелей LiAl_5O_8 , активированных трехвалентными ионами хрома. В диапазоне 80–295 К изучены температурные зависимости интенсивности, спектрального сдвига и ширины для двух бесфононных линий (БФЛ) люминесценции (R -линий), принадлежащих переходам из возбужденного состояния 2E в основное состояние 4A_2 ионов Cr^{3+} . Анализ данных по спектрам люминесценции и возбуждения люминесценции указывает на наличие сильного локального искажения решетки около ионов Cr^{3+} , что проявляется, в частности, в сильном неоднородном уширении БФЛ люминесценции ионов Cr^{3+} . Температурные зависимости относительной интенсивности двух БФЛ, спектрального сдвига или изменения ширины БФЛ могут быть достаточно хорошо описаны в рамках известных моделей для оптических центров в кристаллах. Сделана оценка возможного использования этих температурных зависимостей для бесконтактной люминесцентной термометрии. Анализ полученных данных не позволяет однозначно интерпретировать наблюдаемые БФЛ либо как обусловленные переходами с двух подуровней состояния 2E для ионов хрома в одном типе центров (т.е. как R_1 - и R_2 -линии), либо как переходы в ионах хрома, находящихся в двух неэквивалентных центрах, между которыми происходит нерезонансная передача энергии.

Ключевые слова: люминесценция, шпинель, ионы хрома, бесфононная линия, красный люминофор

DOI: 10.31857/S0002337X22070107

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время одним из активно развивающихся направлений в области люминесцентной техники является разработка и исследование люминофоров, излучающих в красной области спектра. Такие люминофоры необходимы для получения “теплого” белого света с высоким индексом цветопередачи и низкой цветовой температурой в светодиодных лампах белого света, а также для светодиодных источников света, применяемых для стимулирования роста растений в теплицах. Наиболее перспективными материалами для красных люминофоров считаются соединения, содержащие четырехвалентные ионы марганца, которые замещают катионы матрицы в узлах с октаэдрической координацией [1–5]. Также имеется значительный интерес к люминофорам, излучающим в красной и дальней красной спектральных областях, на основе соединений, легированных

ионами Cr^{3+} , изоэлектронными ионам Mn^{4+} , т.е. обладающими сходными спектрально-люминесцентными свойствами. Широкие возможности для “химического конструирования” кристаллических матриц, в структурах которых имеются октаэдрические позиции для четырехвалентного марганца, а также для ионов Cr^{3+} , предоставляют соединения группы шпинели [6, 7]. Одним из таких соединений является алюминат лития LiAl_5O_8 , имеющий кристаллическую структуру шпинельного типа. В структуре LiAl_5O_8 ионы Li^+ и Al^{3+} в отношении 1 : 3 занимают два типа октаэдрических позиций: $4b$ и $12d$ соответственно. Остальные ионы Al^{3+} занимают тетраэдрическую позицию $8c$ [8, 9]. Свойства люминесценции шпинели LiAl_5O_8 , активированной ионами Mn^{4+} , были исследованы в работах [10, 11], где показано, что вхождение ионов Mn^{4+} в данную матрицу, а следовательно, и люминесцентные характеристики этого люмино-

фора сильно зависят от условий синтеза. Можно предположить, что данная проблема будет отсутствовать при легировании LiAl_5O_8 ионами Cr^{3+} . В отличие от ионов Mn^{4+} , замещающих ионы Al^{3+} в октаэдрических узлах структуры шпинели LiAl_5O_8 , что предполагает наличие определенного механизма компенсации избыточного заряда, легирование данной матрицы ионами Cr^{3+} не требует зарядовой компенсации. Однако, поскольку в октаэдрическом окружении ионный радиус Cr^{3+} (0.615 Å) [12] заметно больше ионного радиуса замещаемого Al^{3+} (0.535 Å), можно ожидать существенного искажения кристаллической решетки около примесного иона Cr^{3+} .

Люминесценция LiAl_5O_8 , активированного ионами Cr^{3+} , исследовалась в ряде работ [13–16]. Однако ясного однозначного представления о механизмах, ответственных за наблюдаемые свойства, получено не было. В частности, остается невыясненной природа наблюдаемой формы спектра люминесценции Cr^{3+} с двумя доминирующими узкими линиями, а именно: обусловлены ли они наличием расщепления состояния 2E иона Cr^{3+} в одном типе центров или могут быть отнесены к двум неэквивалентным хромовым центрам. Также в указанных работах не достаточно подробно изучены температурные зависимости ширины линий люминесценции ионов Cr^{3+} в матрице LiAl_5O_8 .

Цель данной работы – исследование люминесцентных свойств керамических люминофоров $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Cr}^{3+}$, включая измерения при низкой температуре, и подробный анализ температурных зависимостей различных параметров их люминесценции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Керамические образцы шпинелей LiAl_5O_8 , содержащие 0.05 или 0.1 ат. % трехвалентных ионов хрома относительно ионов алюминия, были получены путем высокотемпературного твердофазного синтеза с использованием Li_2CO_3 (99.99%), Al_2O_3 (99.99%) и Cr_2O_3 (99.99%). Принимая во внимание высокую летучесть Li_2O , для синтеза литий-алюминиевых шпинелей использовали мольное соотношение исходных компонентов $5(0.9995 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 0.0005 \text{ Cr}_2\text{O}_3)/1.5 \text{ Li}_2\text{CO}_3$ и $5(0.999 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 0.001 \text{ Cr}_2\text{O}_3)/1.5 \text{ Li}_2\text{CO}_3$, т.е. исходные смеси содержали в полтора раза больше ионов Li^+ по сравнению со стехиометрическим составом LiAl_5O_8 . Исходные реактивы смешивали в этаноле и растирали в агатовой ступке для гомогенизации. После просушки порошковые смеси односно прессовали в матрице из нержавеющей

стали при давлении около 150 МПа в таблетки диаметром 10 и толщиной ~2 мм. Спрессованные таблетки подвергались последовательному отжигу при температурах 1000, 1150 и 1300°C в корундовых тиглях [6, 7] в течение 4 ч на воздухе. Перед каждым отжигом таблетки растирали и прессовали заново. Полученные керамические таблетки полировали для исследования их люминесцентных свойств.

Фазовый состав и структуру синтезированных керамических образцов контролировали с помощью рентгеновского дифракционного анализа на дифрактометре D8 Advance (Bruker) в монохроматическом CuK_α -излучении. Для идентификации синтезированных соединений использовались пакет программ DIFFRAC.EVA (Bruker) и база данных COD.

Спектры люминесценции синтезированных образцов исследовали на установке [6, 7], в которой в качестве источника возбуждающего излучения использовался синий (455 нм) светодиод фирмы Mightex, управляемый контроллером SLA-1000-2. Спектры люминесценции анализировались с помощью светосильного монохроматора МДР-12, управляемого с персонального компьютера через контроллер КСП-3.3.001.0 (ОКБ “Спектр”). Спектральное разрешение при измерениях спектров люминесценции составляло 0.2 нм. Температура образца могла изменяться в диапазоне от комнатной (295 К) до температуры жидкого азота (~80 К). Для низкотемпературных измерений использовался малогабаритный азотный криостат проливного типа специальной конструкции. Образец помещался на медный держатель диаметром 16 мм, расположенный в цилиндрической стеклянной вакуумной камере размером 30 (диаметр) × 20 мм. Противоположный конец медного держателя выводился из стеклянной камеры в присоединенную к ней другую камеру из нержавеющей стали и охлаждался путем пропускания жидкого азота через эту камеру. Температура контролировалась с помощью калиброванного платинового термосопротивления RT100Ω. Для регулировки температуры образца и для предотвращения запотевания оптического окна стеклянной камеры использовались специальные нагревательные элементы.

Спектры возбуждения люминесценции и кинетика люминесценции исследовались с применением спектрофлуориметра CM 2203 (Solar, Минск). Источник возбуждающего излучения в приборе – импульсная ксеноновая лампа FX-4401 (Perkin Elmer Optoelectronics) с длительностью импульса несколько микросекунд. Типичное спек-

тральное разрешение при измерениях спектров возбуждения люминесценции составляло 2 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты рентгенофазового анализа показывают, что отжиг исходных смесей реактивов при температуре 1100°C приводит к синтезу тетрагонального оксида LiAlO_2 и кубической шпинели LiAl_5O_8 (рис. 1а). Фазовый состав образцов сохраняется после последующих отжигов при температурах 1150 и 1300°C, причем параметры тетрагональной решетки для оксида LiAlO_2 [17] составили $a = 5.158 \text{ \AA}$ и $b = 6.251 \text{ \AA}$, а параметр кубической решетки для LiAl_5O_8 после отжига при температуре 1300°C $a = 7.915 \text{ \AA}$. После длительного повторного отжига при температуре 1300°C в образцах обнаруживается только литий-алюминиевая шпинель LiAl_5O_8 с параметром $a = 7.911 \text{ \AA}$ (рис. 1б). Дальнейшая термическая обработка образцов приводит к снижению параметра a до значения 7.908 \AA , которое не изменяется после 12-часового отжига. Необходимо отметить, что величина $a = 7.908 \text{ \AA}$ соответствует параметру элементарной решетки, полученному для монокристалла [8], т.е. для практически стехиометрического состава кубической шпинели LiAl_5O_8 , кристаллическая структура которой относится к пр. гр. $P4_132$.

Спектры люминесценции синтезированных образцов $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Cr}^{3+}$, измеренные при возбуждении синим светодиодом при 295 К (рис. 2), демонстрируют типичную для ионов Cr^{3+} форму с двумя доминирующими узкими линиями: при 714.2 нм (более длинноволновая и более интенсивная) и 700.7 нм, что хорошо совпадает с данными по спектрам люминесценции $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Cr}^{3+}$, полученными в работах [13–16]. С одной стороны, предполагается, что данные линии люминесценции, обозначаемые в литературе как R_1 и R_2 , обусловлены электронным переходом ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ в ионе Cr^{3+} с двух подуровней (\bar{E} и $2\bar{A}$) состояния 2E , чье расщепление возникает как результат совместного воздействия искажения симметрии кристаллического поля и спин-орбитального взаимодействия [18]. Необходимо отметить, что в такой модели величина данного расщепления в матрице LiAl_5O_8 ($\sim 270 \text{ см}^{-1}$ при 295 К) значительно превышает величину расщепления, наблюдаемого в других матрицах ($\sim 29 \text{ см}^{-1}$ в Al_2O_3 [19, 20], $\sim 20 \text{ см}^{-1}$ в YAG [21–23], $\sim 6.5 \text{ см}^{-1}$ в шпинелях MgAl_2O_4 и ZnAl_2O_4 [24]), что может указывать на существенно большее искажение окружения ионов Cr^{3+} в структуре LiAl_5O_8 по сравнению с другими матрицами. Согласно [13], более сильное расщепление состояния 2E иона Cr^{3+} в LiAl_5O_8 обусловлено более низким типом симметрии уз-

лов ионов Al^{3+} , замещаемых ионами Cr^{3+} в структуре LiAl_5O_8 , по сравнению с другими матрицами. В отличие от октаэдрической симметрии с тригональным искажением в Al_2O_3 , YAG или шпинелях, в LiAl_5O_8 ионы Cr^{3+} занимают позиции с ромбической (C_2) симметрией, поскольку каждый ион Al^{3+} , занимающий октаэдрический узел в структуре LiAl_5O_8 , имеет в ближайшем катионном окружении 4 иона Al^{3+} и 2 иона Li^+ .

Два подуровня энергии, образующиеся в результате расщепления состояния 2E , должны находиться в тепловом равновесии, и, как результат, зависимость от температуры отношения интенсивностей линий люминесценции R_1 и R_2 должна описываться функцией Больцмана (см. ниже). С другой стороны, эти узкие линии могут быть отнесены к двум неэквивалентным хромовым центрам, которые связаны между собой нерезонансной передачей энергии с участием фононов [14]. В этом случае отношение интенсивностей двух линий также будет сильно зависеть от температуры и может описываться функцией Больцмана [25].

Помимо двух узких линий, которые являются бесфононными линиями (БФЛ) перехода ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$, наблюдается достаточно богатая структура более слабых узких линий, являющихся в основном стоксовыми и антистоксовыми вибранными повторениями двух БФЛ этого электронного перехода. Возможно также, что часть этих слабых узких линий обусловлена люминесценцией каких-то более сложных хромовых центров, например пар ионов $\text{Cr}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$. В частности, это может относиться к линиям, отстоящим от БФЛ на достаточно большую величину энергии, превышающую ожидаемую предельную энергию фононов в данном кристаллическом материале.

Профили затухания люминесценции, полученные для обеих БФЛ (рис. 3), оказались идентичными с длительным временем распада 4.35 мс, типичным для запрещенного по спину перехода ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ в ионе Cr^{3+} . Данная величина достаточно хорошо соответствует данным, полученным другими авторами: 3.7 мс [13], 5.44 мс [14], 4.31 мс [16].

В спектре возбуждения люминесценции люминофора $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Cr}^{3+}$ (регистрация при 715 и 700 нм) наблюдаются две широкие полосы в желтой и синей областях с пиками при ~ 575 и ~ 395 нм соответственно (рис. 4), обусловленные переходами ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ и ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ в ионе Cr^{3+} , а также еще одна широкая полоса в УФ-области, которую обычно приписывают переходу с переносом заряда $\text{O}^{2-}-\text{Cr}^{3+}$. Однако, как видно из сравнения спектров возбуждения, в УФ-области могут возбуждаться также и какие-то другие (например, примесные) центры свечения, дающие дополнительный вклад

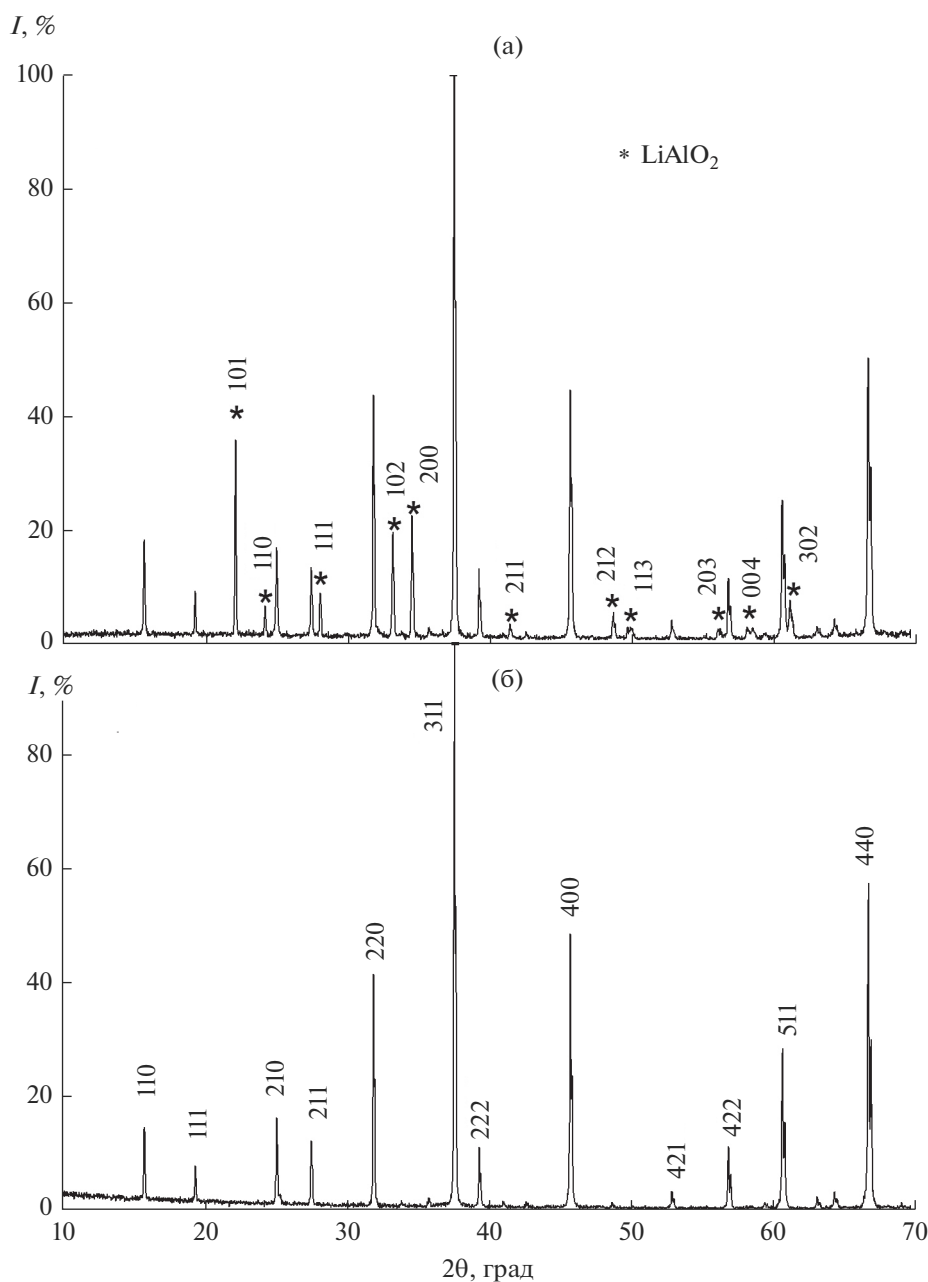


Рис. 1. Рентгенограмма керамики, синтезированной при 1100°C, показывающая наличие двух кристаллических фаз (а); рентгенограмма керамики, синтезированной при 1300°C, содержащей чистую фазу литий-алюминиевой шпинели LiAl_5O_8 (б).

в люминесценцию, регистрируемую при 700 нм. Используя полученные спектральные данные о люминесценции Cr^{3+} в данной матрице и хорошо известные формулы [26], можно рассчитать силу кристаллического поля Dq , а также параметры Рака B и C , характеризующие степень ковалентности химической связи:

$$E(^4T_{2g}) = 10Dq, \quad (1)$$

$$\Delta E = E(^4T_{1g} (^4F)) - E(^4T_{2g}), \quad (2)$$

$$\frac{B}{Dq} = \frac{\left(\frac{\Delta E}{Dq}\right)^2 - 10\left(\frac{\Delta E}{Dq}\right)}{15\left(\frac{\Delta E}{Dq} - 8\right)}, \quad (3)$$

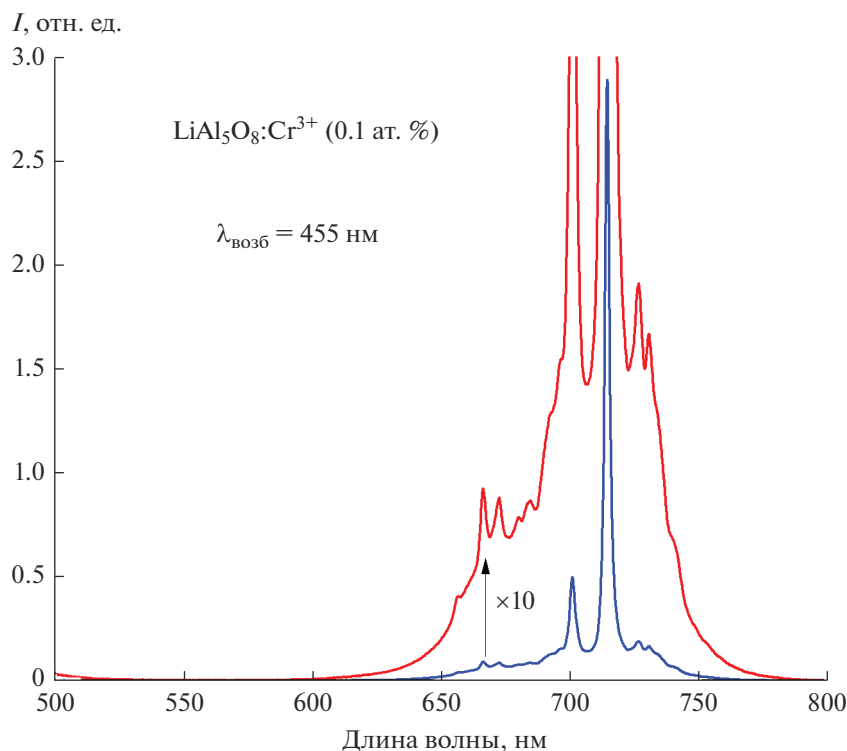


Рис. 2. Спектр люминесценции $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Cr}^{3+}$ (0.1 ат. %), измеренный при возбуждении светодиоидом 455 нм при 295 К.

$$\frac{E(^2E_g)}{B} = \frac{3.05C}{B} + 7.90 - \frac{1.80B}{Dq}. \quad (4)$$

В этих вычислениях в качестве величин энергии состояний 2E , 4T_1 и 4T_2 использовались значения энергий фотонов в пиках соответствующих полос люминесценции и возбуждения люминесценции. Полученные значения параметров составили: $Dq = 1739 \text{ см}^{-1}$, $B = 835 \text{ см}^{-1}$, $C = 2665 \text{ см}^{-1}$, $Dq/B = 2.08$. Величина параметра Dq/B , характеризующего силу кристаллического поля, оказалась несколько меньше значения, приведенного в работах [15, 16] (2.4 и 2.45). Она соответствует достаточно небольшой величине силы кристаллического поля, воздействующего на ионы Cr^{3+} в данной матрице, при которой, в соответствии с диаграммой Танабе-Сугано, рассчитанной для октаэдрического кристаллического поля [27], можно ожидать наличия широкополосной люминесценции, обусловленной переходом $^4T_2 \rightarrow ^4A_2$ в ионе Cr^{3+} . Однако экспериментальные спектры однозначно демонстрируют узкополосную люминесценцию, которая обусловлена переходом $^2E \rightarrow ^4A_2$ в ионе Cr^{3+} . Данный экспериментальный факт указывает на то, что октаэдрическое окружение примесных ионов Cr^{3+} сильно искажено в LiAl_5O_8 и использование диаграммы Танабе-Сугано для оценки силы кристаллического поля и

параметров Рака в данном случае не позволяет получить реальные значения этих параметров.

Дополнительное искажение октаэдрической позиции $12d$, которую занимают ионы алюминия в идеальной структуре литий-алюминиевой шпинели $(\text{Al})^{8c}[\text{Li}_{0.5}]^{4b}[\text{Al}_{1.5}]^{12d}\text{O}_4$, может быть обусловлено инверсией между ионами Li^+ и Al^{3+} , степень которой зависит от условий синтеза. В частности, надо отметить, что в монокристалле LiAl_5O_8 , структура которого исследована в работе [8], только 95.7% октаэдрических позиций $4b$ занимают ионы Li^+ и только 98.6% октаэдрических позиций $12d$ занимают ионы Al^{3+} , т.е. даже в монокристалле существует некоторая степень инверсии между ионами Li^+ и Al^{3+} . Таким образом, ионы Cr^{3+} , замещающие ионы Al^{3+} , могут находиться как в позиции $12d$, так и в позиции $4b$ в некоторой пропорции в зависимости от степени инверсии. Это дает основание предположить, что в синтезированных люминофорах $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Cr}^{3+}$ могут существовать два типа хромовых оптических центров, а именно: основная линия люминесценции при 715 нм обуславливается ионами Cr^{3+} , занимающими октаэдрические позиции $12d$, а линия люминесценции при 700 нм обуславливается ионами Cr^{3+} , занимающими инверсионные октаэдрические позиции $4b$. В рамках такой модели

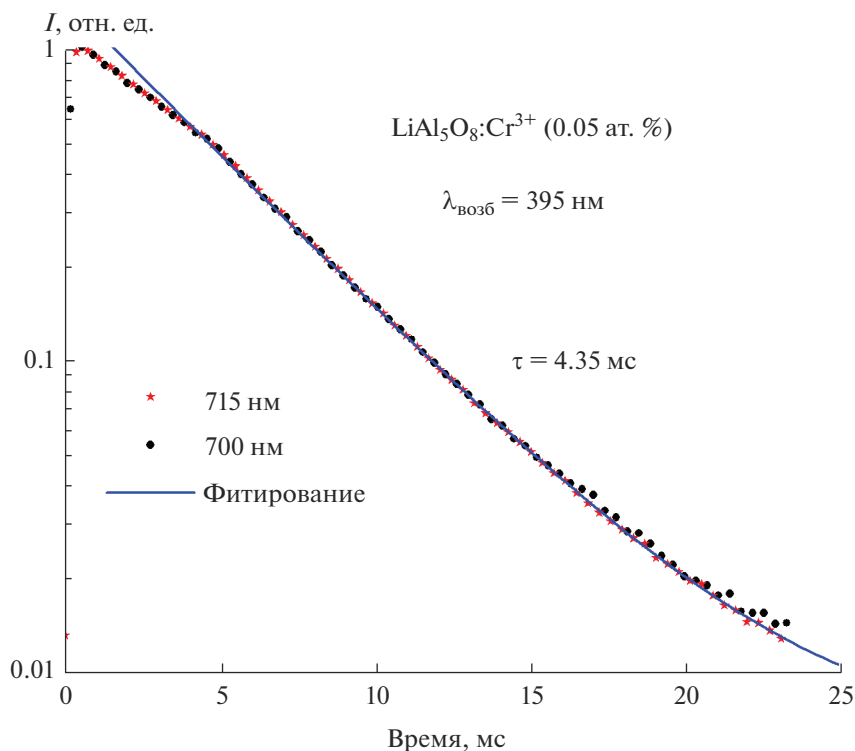


Рис. 3. Профили затухания люминесценции $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Cr}^{3+}$ (0.1 ат. %), регистрируемой при 715 и 700 нм; измерения проведены при возбуждении на длине волны 395 нм при 295 К.

отношение интенсивностей БФЛ люминесценции при 700 и 715 нм может отражать степень инверсии между Li^+ и Al^{3+} . С другой стороны, аналогичное отношение интенсивностей, в том числе в зависимости от температуры, будет наблюдаться и в модели сильного расщепления состояния 2E в одном типе хромовых центров.

При уменьшении температуры образца отношение интенсивностей линий 714 и 700 нм уменьшается в соответствии с ожидаемым поведением для излучательных переходов с двух уровней, находящихся в тепловом равновесии (рис. 5), и описывается хорошо известным выражением

$$I_{R_2}/I_{R_1} = B \exp(-\Delta E/k_B T), \quad (5)$$

где ΔE — энергетическое расстояние между уровнями, k_B — постоянная Больцмана, а константа B зависит от кратности вырождения и вероятностей спонтанного излучения для этих двух уровней. Поскольку в спектрах присутствует множество вибронных линий (рис. 6), на которые приходится заметная доля интенсивности люминесценции и которые трудно отнести к конкретной БФЛ из двух имеющихся, то точно рассчитать отношение интенсивностей I_2/I_1 представляется затруднительным. Тем не менее, зависимость этого отношения от температуры при учете интенсивностей

только БФЛ, показанная на рис. 7, может быть промоделирована функцией (5) при значении параметров $\Delta E = 214 \text{ см}^{-1}$ и $B = 0.46$ (как параметров фитирования). Полученное значение ΔE заметно отличается от величины этого зазора, определенного из спектральных измерений, что подтверждает невысокую точность расчета этого отношения в данной системе. При 80 К, когда антистоксовы вибронные линии практически отсутствуют, можно более точно оценить это отношение, которое составляет ~ 0.017 , что соответствует значению, вычисленному по формуле (5) при энергетическом зазоре между двумя уровнями (при 80 К) $\Delta E = 266 \text{ см}^{-1}$ для величины коэффициента $B \sim 2$.

Исчезновение узких линий с коротковолновой стороны от БФЛ при низкой температуре (80 К) может рассматриваться как подтверждение их принадлежности к антистоксовым вибронным линиям электронного перехода ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$. С другой стороны, если некоторые из этих линий обусловлены люминесценцией каких-то сложных хромовых центров, возбуждаемых в результате передачи энергии от основного центра, то интенсивность таких линий при охлаждении также будет сильно уменьшаться. Поскольку при 80 К интенсивность линии 700 нм очень мала, то можно принять, что все узкие линии в длинноволновой части спектра люминесценции, измеренного при 80 К, относятся

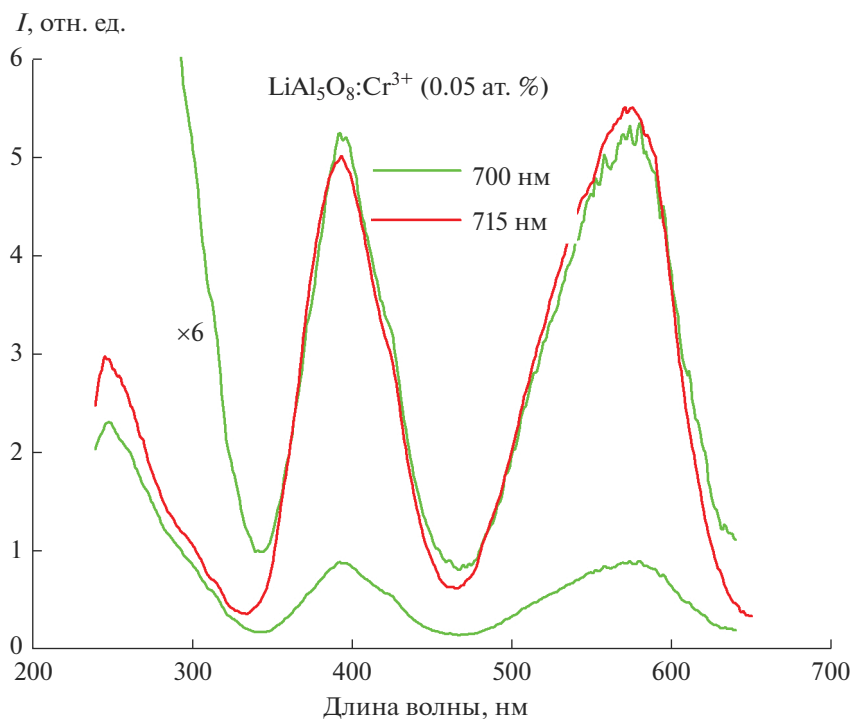


Рис. 4. Спектры возбуждения люминесценции, регистрируемой при 715 и 700 нм в $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Cr}^{3+}$ (0.05 ат. %) при 295 К.

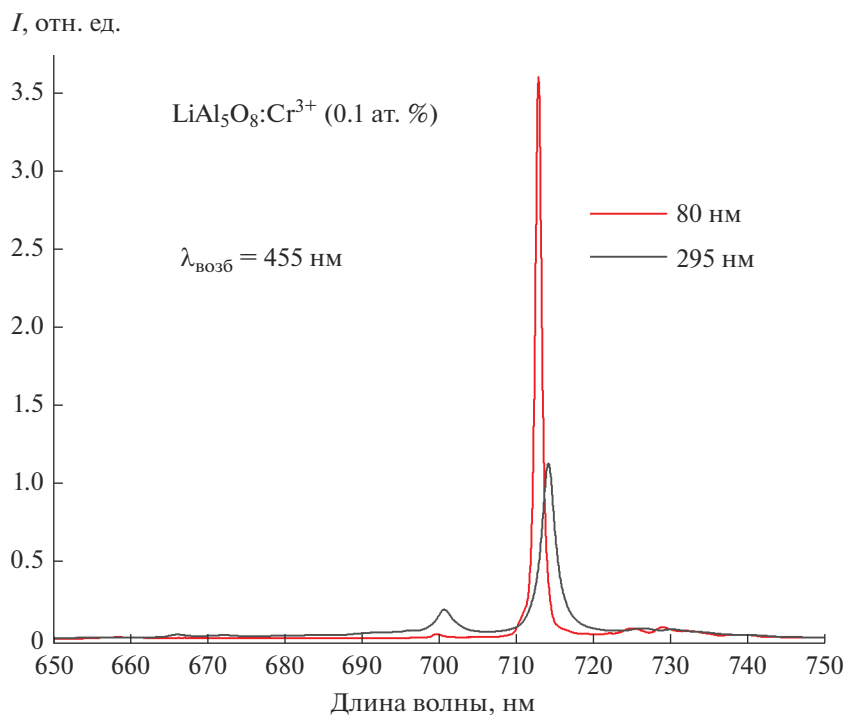


Рис. 5. Спектры люминесценции $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Cr}^{3+}$ (0.1 ат. %), измеренные при температурах 295 и 80 К.

ся к стоксовым вибронным повторениям линии 714 нм и из спектрального положения этих линий можно определить значения энергий фононов,

участвующих в электрон-фононном взаимодействии на переходе ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$. Полученные значения составили 178, 234, 311, 370, 479, 509 и 646 см^{-1} .

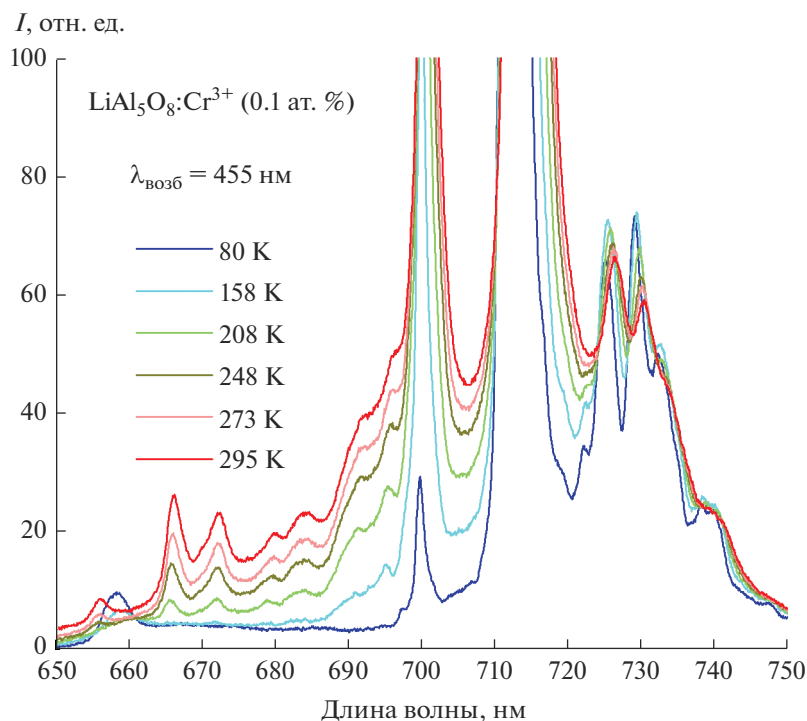


Рис. 6. Вибронная структура спектров люминесценции $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Cr}^{3+}$ (0.1 ат. %), измеренных в диапазоне температур 80–295 К.

Две наиболее интенсивные стоксовы линии, отстоящие от линии 714 нм на ~ 235 и ~ 310 cm^{-1} , также хорошо проявились в спектре, измеренном при 295 К. Однако линия 700 нм попадает в область энергий, соответствующую предполагаемому положению основных антистоксовых вибронных линий для БФЛ 714 нм, и провести анализ фононных частот в этой области не представляется возможным из-за достаточно высокой интенсивности линии 700 нм при повышении температуры.

Изменения интенсивности, формы и положения спектральных линий с температурой в диапазоне 80–295 К показаны в более крупном масштабе на рис. 8 и 9. Видно, что кроме изменения интенсивности обе линии претерпевают сдвиг и изменение ширины при изменении температуры. Отметим, что спектральное разрешение при измерениях (0.2 нм) заметно меньше, чем ширины линий, т.е. экспериментально полученные линии не уширены за счет конечного спектрального разрешения аппаратуры.

В соответствии с известной моделью [19] спектральный сдвиг ΔE с температурой БФЛ в спектре люминесценции ионов Cr^{3+} (при температуре выше температуры жидкого азота $T > 77$ К) может быть описан уравнением

$$\Delta E = \Delta E_0 + \alpha \left(\frac{T}{T_D} \right)^4 \int_0^{T_D/T} \frac{t^3}{e^t - 1} dt, \quad (6)$$

где ΔE_0 – сдвиг линии при изменении температуры от 0 до 80 К, α – константа электрон-фононного взаимодействия (для сдвига линии), T_D – “эффективная” температура Дебая в данном материале. Сдвиг и уширение линии с температурой в рамках данной модели объясняются процессами рассеяния фононов на примесном ионе.

Изменение ширины БФЛ (Γ) в зависимости от температуры описывается формулой [19]

$$\Gamma = \Gamma_0 + \alpha_1 \left(\frac{T}{T_D} \right)^7 \int_0^{T_D/T} \frac{t^6 e^t}{(e^t - 1)^2} dt, \quad (7)$$

где Γ_0 – не зависящая от температуры часть ширины линии, которая обусловлена локальным искажением структуры около оптического центра (неоднородное уширение), α_1 – константа электрон-фононного взаимодействия (для ширины линии). Форма неоднородно уширенной линии обычно описывается функцией Гаусса. Второе слагаемое в формуле (7) относится к однородному уширению, обусловленному конечным радиационным временем жизни состояния. Такой тип уширения линии описывается формулой Лоренца. Поэтому, в общем случае, для описания фор-

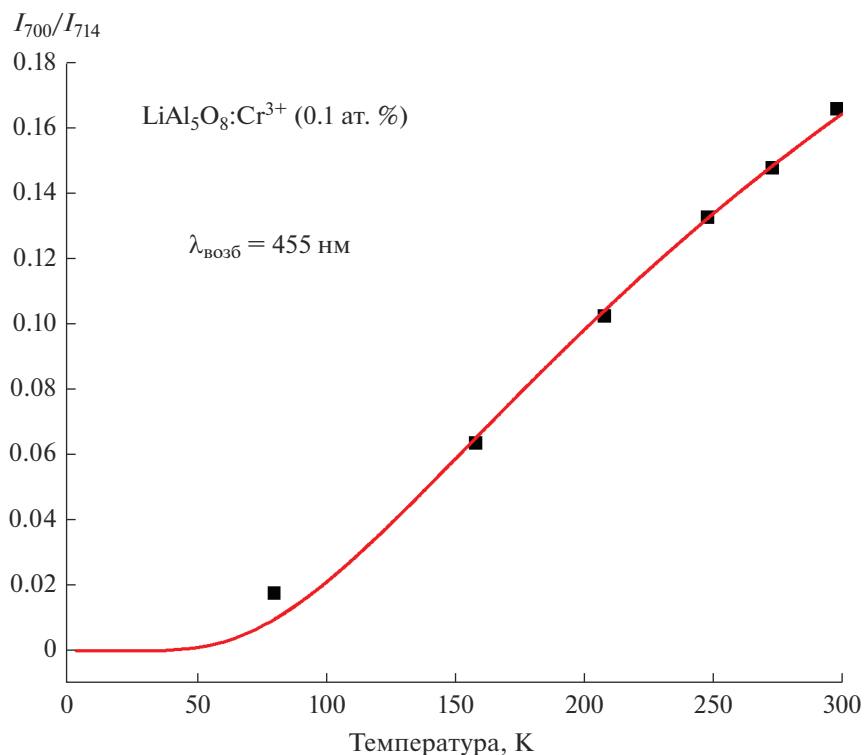


Рис. 7. Зависимость отношения интенсивностей БФЛ 700 нм к БФЛ 714 нм от температуры в спектре люминесценции LiAl₅O₈:Cr³⁺ (0.1 ат. %); линия – результат моделирования экспериментальной зависимости по формуле (5).

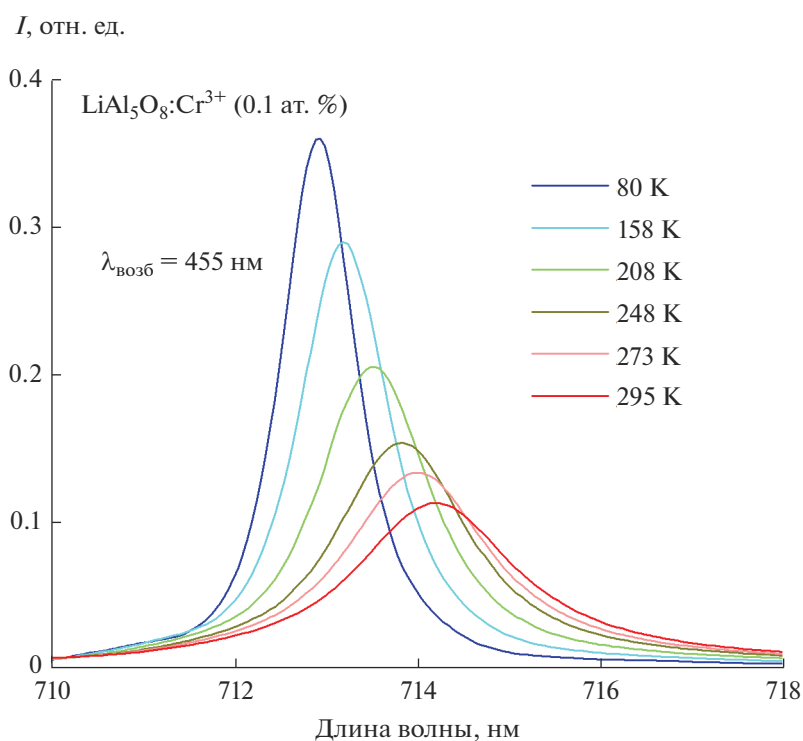


Рис. 8. Влияние температуры на интенсивность, форму и положение линии 714 нм в спектре люминесценции LiAl₅O₈:Cr³⁺ (0.1 ат. %).

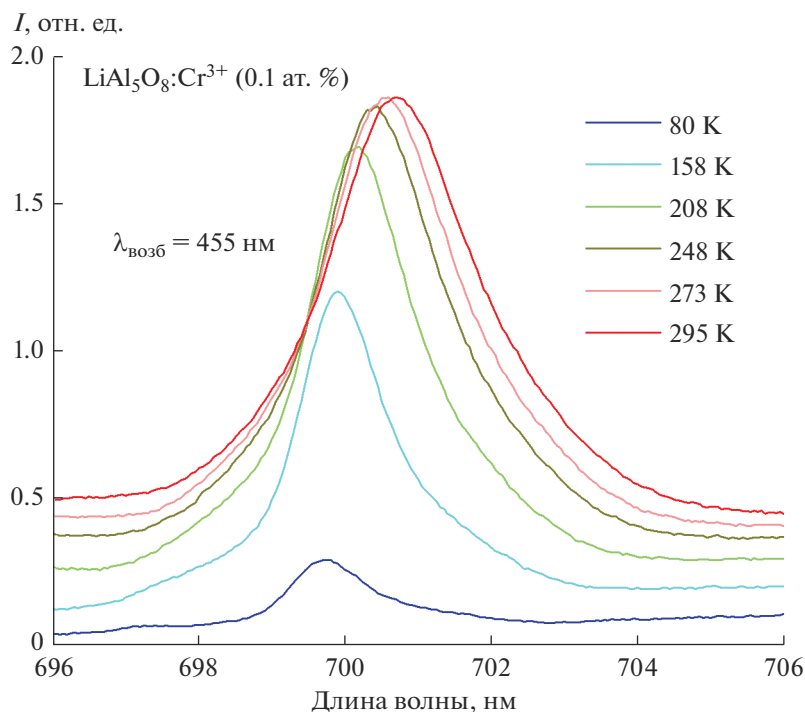


Рис. 9. Влияние температуры на интенсивность, форму и положение линии 700 нм в спектре люминесценции $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Cr}^{3+}$ (0.1 ат. %).

мы линии надо использовать функцию Фойгта. Измеренные при разных температурах спектральные формы линий 714 и 710 нм были промоделированы функцией Фойгта. Перед процедурой моделирования (фитирования функцией Фойгта) все спектры были преобразованы в масштаб “на единицу энергии фотонов” и нормированы. Результаты данной процедуры моделирования формы линии 714 нм при различной температуре показаны на рис. 10. Аналогичная процедура моделирования была проведена для линии 700 нм. Зависимости от температуры полученных в результате моделирования параметров обеих БФЛ — положения максимума линии и полной ширины на половине — представлены на рис. 11 и 12.

Как видно из рис. 11, сдвиг с температурой линии 714 нм несколько больше, чем линии 700 нм, т.е. энергетическое расстояние между этими линиями увеличивается с температурой, что, вообще говоря, наблюдалось для R -линий Cr^{3+} в LiAl_5O_8 [13] и в других матрицах [20]. Величина температурного сдвига в $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Cr}^{3+}$ имеет тот же порядок, что и сдвиг R -линий хрома в других матрицах Al_2O_3 и YAG [19–23]. Экспериментальные температурные зависимости сдвига в $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Cr}^{3+}$ хорошо моделируются формулой (6), но значения α и T_D , полученные как параметры фитирования, заметно отличаются для двух БФЛ: 354 см^{-1} и 589 К для

линии 714 нм; 428 см^{-1} и 753 К для линии 700 нм соответственно. Параметры α и T_D , полученные в работе [16] для температурного сдвига линии 714 нм Cr^{3+} в LiAl_5O_8 : 510 см^{-1} и 700 К соответственно, несколько отличаются от параметров, полученных в данной работе, что может быть связано с разными температурными диапазонами, в которых проводились измерения. Следует отметить, что сдвиг с температурой положения двух основных узких линий с длинноволновой стороны от линии 714 нм (для которых возможно провести такой анализ) идентичен сдвигу самой линии 714 нм. Это подтверждает, что данные линии являются стоксовыми вибранными повторениями для БФЛ 714 нм.

Изменения с температурой ширины линий 714 и 700 нм (рис. 12) имеют похожие зависимости, которые могут быть достаточно хорошо промоделированы формулой (7), но ширина линии 700 нм больше, чем ширина линии 714 нм. Полученные параметры Γ_0 , α_1 и T_D , при которых экспериментальные зависимости наилучшим образом описываются данной формулой, составили: 18.7 см^{-1} , 244 см^{-1} , 409 К для БФЛ 714 нм; 26.6 см^{-1} , 275 см^{-1} , 400 К для БФЛ 700 нм соответственно. Не зависящие от температуры величины ширины БФЛ хрома Γ_0 в $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Cr}^{3+}$ получились заметно больше, чем в других матрицах ($\sim 0.1\text{ см}^{-1}$ в Al_2O_3 [19, 20], $\sim 1.5\text{ см}^{-1}$

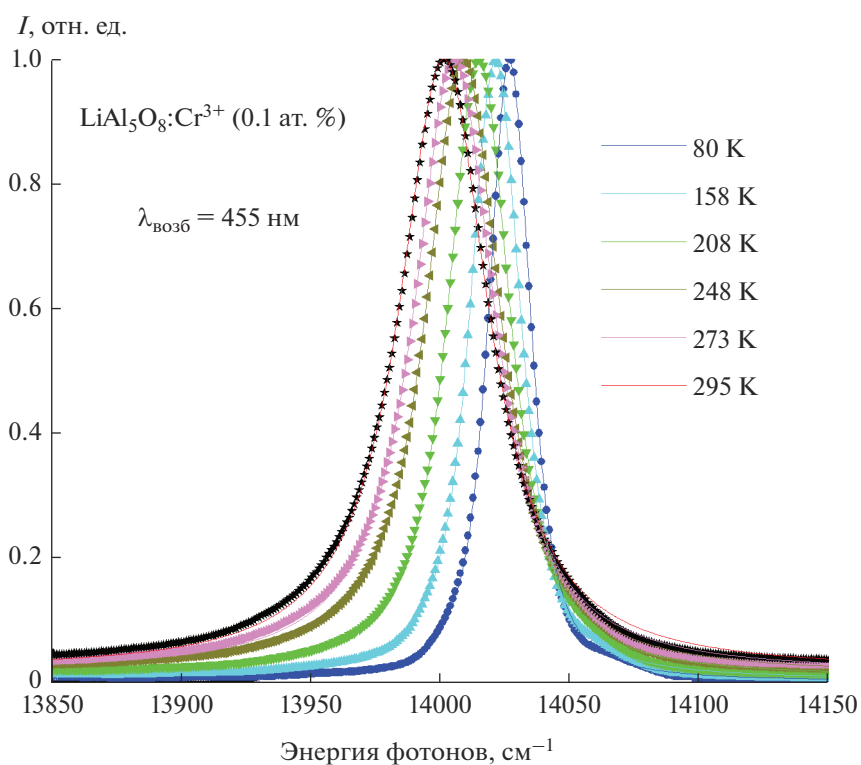


Рис. 10. Форма и спектральное положение линии 714 нм в спектре люминесценции LiAl₅O₈:Cr³⁺ (0.1 ат. %), промоделированные функцией Фойгта, в зависимости от температуры.

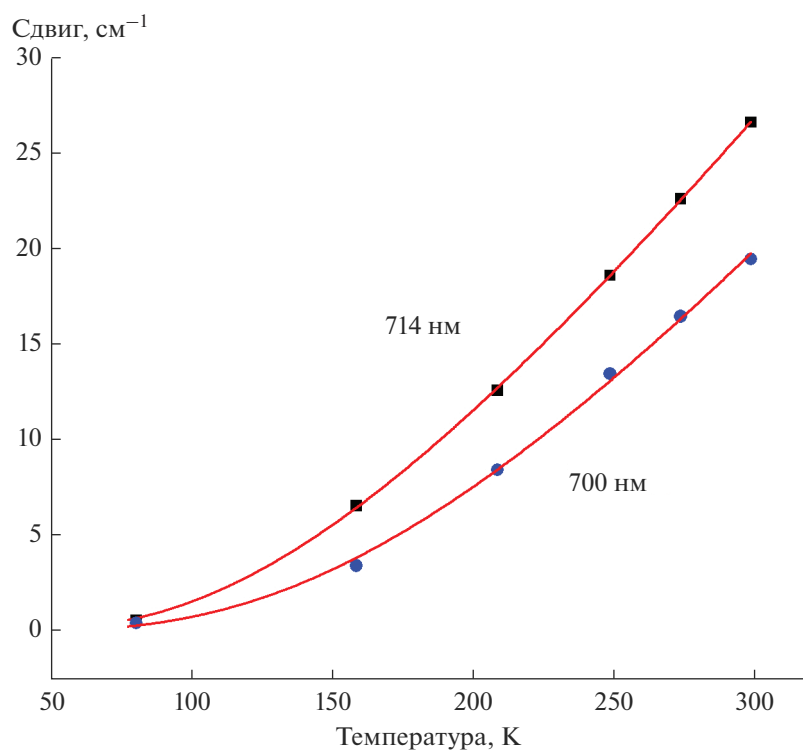


Рис. 11. Сдвиг с температурой спектрального положения БФЛ 714 и 700 нм в спектре люминесценции LiAl₅O₈:Cr³⁺ (0.1 ат. %); линиями показан результат моделирования экспериментальных зависимостей по формуле (6).

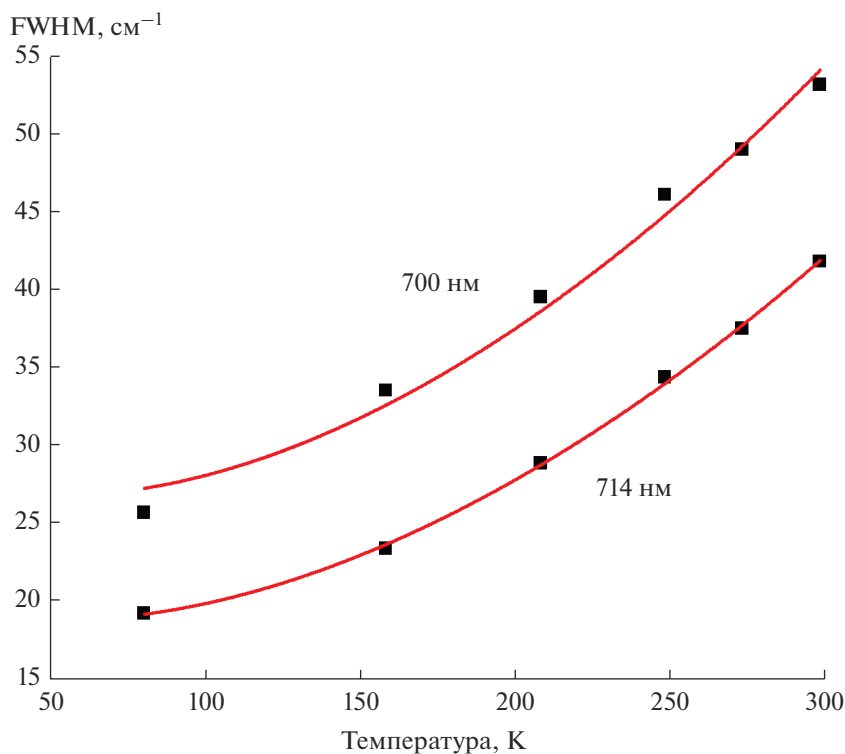


Рис. 12. Изменение ширины (полной ширины на полувысоте) БФЛ 714 и 700 нм в спектре люминесценции $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Cr}^{3+}$ (0.1 ат. %) в зависимости от температуры; линиями показан результат моделирования экспериментальных зависимостей по формуле (7).

в YAG [21–23] и $\sim 1.0 \text{ см}^{-1}$ в шпинелях MgAl_2O_4 и ZnAl_2O_4 [24]), что указывает на их значительное неоднородное уширение из-за сильного локального искажения кристаллической структуры около ионов Cr^{3+} в LiAl_5O_8 . Оценка ширины линии 714 нм Cr^{3+} в LiAl_5O_8 была дана только в одной работе [13], где получена величина $\sim 14 \text{ см}^{-1}$ для линии поглощения и $\sim 30 \text{ см}^{-1}$ для линии люминесценции (при 77 К). Подробный анализ температурной зависимости ширины R-линий Cr^{3+} в LiAl_5O_8 ранее не проводился. Тем не менее, полученные нами величины параметров α_1 и T_D оказались того же порядка, что и в других матрицах [19, 21–23]. Однако они не соответствуют параметрам α и T_D , полученным из анализа температурного сдвига БФЛ. Отметим, что для линии 700 нм в $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Cr}^{3+}$ не удается достичь достаточно хорошего моделирования формы линий функцией Фойгта, поскольку эта линия спектрально перекрывается с антистоксовой вибронной структурой линии 714 нм, интенсивность которой (при достаточно высокой температуре) сравнима с интенсивностью линии 700 нм. Поэтому параметры Γ_0 , α_1 и T_D для ширины линии 700 нм получены в

результате процедуры фитирования с большой степенью неопределенности.

Различные величины неоднородного уширения линий 714 и 700 нм можно рассматривать как аргумент в пользу модели существования двух различных хромовых центров, отвечающих за наличие двух БФЛ. С другой стороны, в модели двух центров можно ожидать наличия расщепления состояния 2E в каждом из центров, что должно проявляться в возникновении дополнительных линий с характерной температурной зависимостью с коротковолновой стороны от БФЛ 714 и 700 нм. Однако такие особенности в спектрах идентифицировать не удастся. Хотя, если принять, что это расщепление должно быть того же порядка, что и в других матрицах, например в шпинелях MgAl_2O_4 и ZnAl_2O_4 , то его не удастся спектрально разрешить с учетом большого неоднородного уширения БФЛ Cr^{3+} в LiAl_5O_8 . Таким образом, по совокупности свойств, полученных в данной работе, невозможно сделать однозначный вывод о природе БФЛ, наблюдаемых в $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Cr}^{3+}$.

Как показано выше, в исследованном температурном диапазоне 80–295 К три характеристики спектра люминесценции Cr^{3+} претерпевают заметные изменения с температурой: относитель-

ная интенсивность линий 700 и 714 нм, спектральный сдвиг и полуширина. Измерения любой из этих трех характеристик потенциально могут быть использованы как метод для бесконтактной люминесцентной термометрии. Такие возможности для иона Cr^{3+} были рассмотрены в ряде работ для матриц Al_2O_3 [28, 29], YAG и некоторых других оксидов [30], а также для $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Cr}^{3+}$ [16]. В последнем случае для термометрии было предложено использовать зависимость от температуры не спектральных характеристик, а времени затухания люминесценции для линии 714 нм. Заметим, что возможность использования для термометрии зависимости от температуры ширины БФЛ люминесценции ионов хрома ранее никем не рассматривалась. Поскольку линия 700 нм спектрально перекрывается с антистоксовой вибронной структурой линии 714 нм, как указано выше, точно рассчитать отношение интенсивностей I_{700}/I_{714} представляется затруднительным, т.е. точность определения температуры при таких измерениях может оказаться невысокой. По той же причине для мониторинга температуры по сдвигу и уширению линии в рассматриваемом диапазоне 80–295 К можно использовать только линию 714 нм. Чувствительность метода, определяемая как производная измеряемого параметра по температуре, т.е. $d(\Delta E)/dT$ для сдвига линии и dG/dT для ширины линии, максимальна при $T = 295$ К и составляет $0.17 \text{ см}^{-1} \text{ K}^{-1}$ для обоих параметров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом твердофазного синтеза получены керамические люминофоры на основе литий-алюминиевых шпинелей, активированных трехвалентными ионами хрома, и проведены исследования люминесцентных свойств полученных керамических образцов в зависимости от температуры в диапазоне 80–295 К. Спектры люминесценции образцов демонстрируют типичную для ионов Cr^{3+} форму с двумя доминирующими узкими БФЛ при ~ 714 и ~ 700 нм, которые соответствуют излучательным электронным переходам ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ в ионе Cr^{3+} , хотя энергетическое расстояние между этими линиями “аномально” большое ($\sim 270 \text{ см}^{-1}$ при 295 К) по сравнению с величиной зазора между такими линиями, наблюдаемыми для Cr^{3+} в других матрицах. Полученные данные о температурной зависимости интенсивности, спектрального сдвига и ширины данных линий не позволяют однозначно интерпретировать их либо как переходы с двух подуровней состояния 2E в одном типе хромовых центров (т.е. как линии R_1 и R_2), либо как переходы в двух не-

эквивалентных центрах ионов хрома, связанных между собой нерезонансной передачей энергии.

Полученные экспериментальные зависимости от температуры спектрального сдвига и ширины БФЛ достаточно хорошо описываются с использованием формулы известной модели, основанной на процессах рассеяния фононов на примесном ионе. Величина сдвига БФЛ хрома в LiAl_5O_8 имеет тот же порядок, что и в других матрицах, но ширины БФЛ хрома в LiAl_5O_8 получились заметно больше, что указывает на их значительное неоднородное уширение в $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Cr}^{3+}$.

Расчеты силы кристаллического поля Dq , а также параметров Рака B и C для ионов Cr^{3+} в LiAl_5O_8 также указывают на то, что октаэдрическое окружение ионов Cr^{3+} сильно искажено. Хотя измерения каждого из трех параметров, зависящих от температуры — относительной интенсивности линий 714 и 710 нм, спектрального сдвига и ширины — потенциально могут быть использованы как метод для бесконтактной люминесцентной термометрии, точность и чувствительность этого метода при использовании $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Cr}^{3+}$ невысоки.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект РНФ № 18-13-00407).

Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН и ФИАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhou Q., Dolgov L., Srivastava A.M., Zhou L., Wang Z., Shi J., Dramićanin M.D., Brik M.G., Wu M. Mn^{2+} and Mn^{4+} Red Phosphors: Synthesis, Luminescence and Applications in WLEDs. A Review // *J. Mater. Chem. C*. 2018. V. 6. P. 2652–2671. <https://doi.org/10.1039/C8TC00251G>
2. Adachi S. Photoluminescence Properties of Mn^{4+} -Activated Oxide Phosphors for Use in White-LED Applications: A Review // *J. Lumin.* 2018. V. 202. P. 263–281. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.05.053>
3. Adachi S. Review— Mn^{4+} -Activated Red and Deep Red-Emitting Phosphors // *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 2020. V. 9. P. 016001. <https://doi.org/10.1149/2.0022001JSS>
4. Kim Y.H., Ha J., Im W.B. Towards Green Synthesis of Mn^{4+} -Doped Fluoride Phosphors: A Review // *JMR&T*. 2021. V. 11. P. 181–195. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.01.011>
5. Dhoble S.J., Priya R., Dhoble N.S., Pandey O.P. Short Review on Recent Progress in Mn^{4+} -Activated Oxide Phosphors for Indoor PLant Light-Emitting Diodes // *Luminescence*. 2021. V. 36. № 3. P. 560–575. <https://doi.org/10.1002/bio.3991>
6. Khaidukov N.M., Brekhovskikh M.N., Kirikova N.Yu., Kondratyuk V.A., Makhov V.N. Luminescence of

- MgAl₂O₄ and ZnAl₂O₄ Spinel Ceramics Containing Some 3d Ions // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. P. 21351–21359.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.231>
7. Хайдуков Н.М., Бреховских М.Н., Кирикова Н.Ю., Кондратюк В.А., Махов В.Н. Люминесцентные свойства шпинелей, активированных ионами марганца // *Журн. неорган. химии.* 2020. Т. 65. № 8. С. 1027–1034.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X20080061>
 8. Famery R., Queyroux F., Gilles J.-C., Herpin P. Etude Structurale de la Forme Ordonnée de LiAl₅O₈ // *J. Solid State Chem.* 1979. V. 30. P. 257–263.
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(79\)90107-5](https://doi.org/10.1016/0022-4596(79)90107-5)
 9. Kriens M., Adiwidjaja G., Guse W., Klaska K.H., Lathe C., Saalfeld H. The Crystal Structures of LiAl₅O₈ and Li₂Al₄O₇ // *Neues Jahrb. Mineral, Monatsh.* 1996. V. 8. P. 344–350.
 10. McNicol B.D., Pott G.T. Luminescence of Mn Ions in Ordered and Disordered LiAl₅O₈ // *J. Lumin.* 1973. V. 6. P. 320–334.
[https://doi.org/10.1016/0022-2313\(73\)90027-6](https://doi.org/10.1016/0022-2313(73)90027-6)
 11. Хайдуков Н.М., Бреховских М.Н., Кирикова Н.Ю., Кондратюк В.А., Махов В.Н. Особенности синтеза и люминесценции литий-алюминиевой шпинели LiAl₅O₈, активированной ионами марганца // *Журн. неорган. химии.* 2022. Т. 67. № 4. С. 531–539.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22040092>
 12. Shannon R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides // *Acta Crystallogr., Sect. A.* 1976. V. 32. P. 751–767.
<https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
 13. Pott G.T., McNicol B.D. Luminescence of Cr³⁺ Ions in Ordered and Disordered LiAl₅O₈ // *J. Solid State Chem.* 1973. V. 7. P. 132–137.
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(73\)90145-X](https://doi.org/10.1016/0022-4596(73)90145-X)
 14. Abritta T., Melamed N.T., Maria Neto J., De Souza Barros F. The Optical Properties of Cr³⁺ in LiAl₅O₈ and LiGa₅O₈ // *J. Lumin.* 1979. V. 18–19. P. 179–182.
[https://doi.org/10.1016/0022-2313\(79\)90098-X](https://doi.org/10.1016/0022-2313(79)90098-X)
 15. Singh V., Chakradhar R.P.S., Rao J.L., Kwak H.Y. Characterization, EPR and Photoluminescence Studies of LiAl₅O₈:Cr Phosphors // *Solid State Sci.* 2009. V. 11. P. 870–874.
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2009.01.009>
 16. Li X., Jiang G., Zhou S., Wei X., Chen Y., Duan C.K., Yin M. Luminescent Properties of Chromium(III)-doped Lithium Aluminate for Temperature Sensing // *Sens. Actuators, B.* 2014. V. 202. P. 1065–1069.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.06.053>
 17. Marezio M. The Crystal Structure and Anomalous Dispersion of γ -LiAlO₂ // *Acta Crystallogr.* 1965. V. 19. P. 396–400.
<https://doi.org/10.1107/S0365110X65003511>
 18. Sugano S., Tanabe Y. Absorption Spectra of Cr³⁺ in Al₂O₃. Part A. Theoretical Studies of the Absorption Bands and Lines // *J. Phys. Soc. Jpn.* 1958. V. 13. P. 880–899.
<https://doi.org/10.1143/JPSJ.13.880>
 19. McCumber D.E., Sturge M.D. Linewidth and Temperature Shift of the R Lines in Ruby // *J. Appl. Phys.* 1963. V. 34. P. 1682–1684.
<https://doi.org/10.1063/1.1702657>
 20. Ragan D.D., Gustavsen R., Schiferl D. Calibration of the Ruby R₁ and R₂ Fluorescence Shifts as a Function of Temperature from 0 to 600 K // *J. Appl. Phys.* 1992. V. 72. P. 5539–5544.
<https://doi.org/10.1063/1.351951>
 21. Karpick J.T., Di Bartolo B. Thermal Dependence of the Positions and Widths of the Fluorescence Lines of Cr³⁺ and Er³⁺ in YAG // *Nuovo Cimento B.* 1972. V. 7. № 1. P. 62–70.
<https://doi.org/10.1007/BF02827037>
 22. Vink A.P., Meijerink A. Electron–phonon Coupling of Cr³⁺ in YAG and YGG // *J. Lumin.* 2000. V. 87–89. P. 601–604.
[https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(99\)00308-7](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(99)00308-7)
 23. Erdem M., Ozen G., Yahsi U., Di Bartolo B. Thermal and Size Effect on the R Lines Luminescence in YAG:Cr³⁺ // *J. Lumin.* 2015. V. 158. P. 464–468.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.10.053>
 24. Wood D.L., Imbusch G.F., Macfarlane R.M., Kisliuk P., Larkin D.M. Optical Spectrum of Cr³⁺ Ions in Spinel // *J. Chem. Phys.* 1968. V. 48. P. 5255–5263.
<https://doi.org/10.1063/1.1668202>
 25. Powell R.C., Di Bartolo B., Birang B., Naiman C.S. Optical Properties of Ions in Crystals / Eds. Crosswhite H.M., Moos H.W. N. Y.: Interscience, 1967. P. 207.
 26. Henderson B., Imbusch G.F. Optical Spectroscopy of Inorganic Solids. Oxford: Clarendon Press, 1989.
 27. Tanabe Y., Sugano S. On the Absorption Spectra of Complex Ions II // *J. Phys. Soc. Jpn.* 1954. V. 9. P. 776–779.
<https://doi.org/10.1143/JPSJ.9.766>
 28. Weinstein B.A. Ruby Thermometer for Cryobaric Diamond-Anvil Cell // *Rev. Sci. Instrum.* 1986. V. 57. P. 910–913.
<https://doi.org/10.1063/1.1138833>
 29. Kumari S., Khare A. Optical and Structural Characterization of Pulsed Laser Deposited Ruby Thin Films for Temperature Sensing Application // *Appl. Surf. Sci.* 2013. V. 265. P. 180–186.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.10.163>
 30. Mykhaylyk V., Kraus H., Zhydashkevskyy Y., Tsiurma V., Luhechko A., Wagner A., Suchocki A. Multimodal Non-Contact Luminescence Thermometry with Cr-Doped Oxides // *Sensors.* 2020. V. 20. P. 5259.
<https://doi.org/10.3390/s20185259>