УДК 535.372

С. Г. Неделько, В. П. Чорний

ВИДИМАЯ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ ДВОЙНОГО КАЛИЙ-ЦИРКОНИЕВОГО ФОСФАТА ($KZr_2(PO_4)_3$)

Природа центров видимой фотолюминесценции двойного калий-циркониевого фосфата ($KZr_2(PO_4)_3$) обсуждается на основании сравнения экспериментальных результатов люминесцентных исследований с данными теоретических расчетов электронной структуры кристалла.

Двойной калий-циркониевый фосфат, фотолюминесценция, электронная структура

Сложные оксидные соединения как оптические, люминесцентные материалы привлекают большое внимание, что обусловлено наличием в их составе молекулярных анионов, обладающих сильным поглощением в ультрафиолетовой области спектра электромагнитного излучения. Некоторые из оксидных материалов способны к люминесценции даже без введения дополнительных, специально активирующих люминесценцию примесей, – собственная люминесценция материала [1]. Собственная люминесценция может быть также связана с генерацией свободных, локализованных или самолокализованных экситонов (СЛЭ). Центры собственной люминесценции (ЦЛ), как правило, связаны с дефектами структуры кристалла [1]. Поэтому знание люминесцентных свойств и понимание природы ЦЛ может дать представление о самих дефектах и об их роли в определении не только люминесцентных, но и других свойств материала. В реальных оксидных кристаллах, однако, присутствуют не только собственные дефекты: сопутствующие, неконтролируемые примеси также могут влиять на свойства материала [1]. Поэтому установление природы ЦЛ является достаточно сложной задачей. Среди оксидных соединений последнее время большое внимание уделяется исследованиям свойств фосфатов, как неактивированных, так и активированных ионами переходных или редкоземельных элементов. Связь между структурными особенностями кристалла и его оптическими, люминесцентными свойствами исследовалась, в частности, для соединений, содержащих ионы циркония (Zr^{+4}) [2]. Эти исследования, однако, имели эпизодический характер. Проведенные авторами исследования Zr^{+4}-соединений высветили ряд характеристик их люминесценции, но в то же время показали, что природа люминесценции фосфатов циркония достаточно сложная. В частности, кроме наблюдаемой ранее полосы ультрафиолетовой (УФ) люминесценции, авторами настоящей статьи обнаружены полосы излучения в видимом диапазоне света [3].

Исследование механизмов возникновения видимой люминесценции двойного калий-циркониевого фосфата ($KZr_2(PO_4)_3$) является предметом этой статьи.

Детали расчетов и эксперимента. $KZr_2(PO_4)_3$ кристаллизуется в тригональной структуре с изолированными фосфатными группами PO_4^{-3} в виде искаженных тетраэдров; в элементарной ячейке находится шесть формульных единиц вещества (рис. 1, *а*) [4]. Катион Zr^{+4} в нем находится в несколько искаженном октаэдрическом кислородном окружении (рис. 1, *б*).

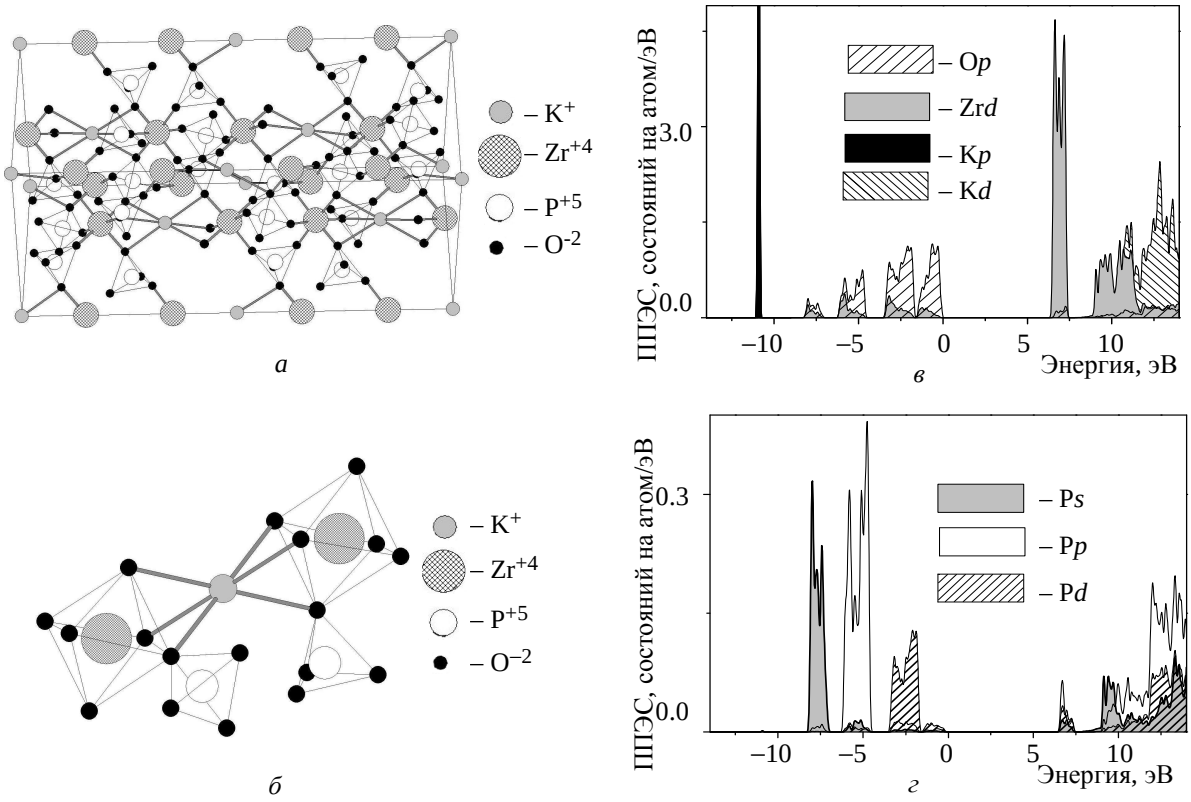

Рис. 1

Расчеты энергии электронов в зонах Бриллюэна ($E(k)$), парциальной плотности электронных состояний (ППЭС) (рис. 1 *в*, *г*), комбинированной плотности электронных состояний (КПЭС – свертки парциальных плотностей состояний, комбинирующих при электронных переходах) выполнены с использованием програмного пакета WIEN2k [5]. На основании ППЭС, а также результатов сопоставления экспериментальных спектров возбуждения люминесценции с кривыми КПЭС (см. далее) ширина запрещенной зоны $KZr_2(PO_4)_3$ составила 6.7 эВ. Для кристалла ZrO_2 кубической модификации E_g = 6.1 эВ выбрана на основании экспериментальных данных [6].

Порошки кристаллов $KZr_2(PO_4)_3$ синтезированы на химическом факультете Киевского национального университета им. Тараса Шевченко. Детали процедуры синтеза, характеризации структуры и состава образцов описаны в [3].

Спектрально-люминесцентные характеристики при возбуждении в области вакуумного, ВУФ- и УФ-излучения исследовались на станции SUPERLUMI, лаборатория HASYLAB, синхроторон DESY (Гамбург, ФРГ) [7]. Спектры возбуждения и фотолюминесценции в видимом и УФ-диапазонах исследованы на физическом факультете Киевского национального университета им. Тараса Шевченко. Все спектры исправлены на пропускание спектрометров и распределение интенсивности в спектре излучения источников возбуждающего света. Детали экспериментальных методик и описание аппаратуры доступны в [3].

Результаты и их обсуждение. Расчеты электронной структуры показали, что в направлении Г→А зоны Бриллюэна дисперсия наивысшей орбитали валентной зоны (ВЗ) кристалла $KZr_2(PO_4)_3$ практически отсутствует, $E(k) \approx$ const, а дно зоны проводимости (ЗП) находится в точке А, т. е. этот материал является непрямозонным диэлектриком.

Из полученных ППЭС (рис. 1, *в* и *г*) видно, что в зоне проводимости для *d*-состояний циркония можно выделить три участка: участок дна ЗП (6.8…7.5 эВ), который сформирован в основном широким пиком этих состояний; примерно в 3 раза меньшую плотность эти состояния имеют на участке 9.0…11.0 эВ; третий участок лежит выше 11.0 эВ, и здесь Zr*d*-состояния характеризуются интенсивностью на порядок низшей, нежели вблизи дна ЗП. Практически не представлены в рассматриваемом диапазоне энергий *s*-состояния калия (K*s*), а вклад состояний K*p* в формирование как ВЗ, так и ЗП пренебрежимо мал относительно интенсивного пика вблизи –10.9 эВ. Состояния K*d* доминируют в верхней части ЗП (E > 10.0 эВ). В рассматриваемом диапазоне энергий также отсутствуют *s*-состояния циркония, а *p*-состояния циркония имеют небольшую плотность и находятся в ВЗ на участке –8.0…–1.5 эВ. Основная часть небольшой интенсивности *s*-состояний фосфора (P*s*) находится вблизи –8.0 эВ в ВЗ и вблизи 13.4 эВ в ЗП. На участках –6.2…–4.5 эВ и 9.9…14.9 эВ размещены *p*-состояния фосфора, а *d*-состояния фосфора находятся в основном на участках –3.5…–1.8 эВ и выше 9.9 эВ. Не делают существенного вклада в формирование ВЗ и ЗП в рассматриваемом диапазоне энергий *s*-состояния атомов кислорода (O*s*). В то же время *p*-состояния кислорода доминируют в ВЗ, где они формируют четыре подзоны с примерно одинаковой шириной и положением «центров» при –7.8, –5.3, –2.06 и –0.9 эВ.

Обобщая описание распределения плотности электронных состояний в зонах кристалла, сделаем важные заключения. Во-первых, потолок ВЗ формируется в основном *p*-состояниями атомов кислорода, а дно ЗП – Zr*d*-состояниями. Во-вторых, состояния фосфатных групп формируют значительные по протяженности и интенсивные участки указанных зон, что обусловливает их существенную роль в поглощении излучения, возбуждающего люминесценцию, и задает высокую интенсивность УФ-полосы фотолюминесценции (ФЛ). В-третьих, видимая ФЛ возбуждается преимущественно при переходах внутри запрещенной зоны и, следовательно, связана с дефектами решетки кристалла $KZr_2(PO_4)_3$.

Исходя из описанных результатов, спектры ФЛ были получены авторами при возбуждении трех типов: в пределах зона-зонных переходов ($h\nu_{ex} > E_g$ = 6.7 эВ), в области края поглощения ($h\nu_{ex} \approx E_g$) и в пределах запрещенной зоны регулярного кристалла ($h\nu_{ex} < E_g$). Спектры ФЛ $KZr_2(PO_4)_3$ при возбуждении в пределах зона-зонных переходов ($h\nu_{ex}$ = 13.78 эВ) (рис. 2, кривая *1*) и в области краевых переходов ($h\nu_{ex}$ = 6.89 эВ) (рис. 2, кривая *2*) практически идентичны: наблюдаются полоса УФ-излучения (полоса *A*), которая хорошо аппроксимируется одним гауссовым контуром с максимумом при 4.2 эВ и полушириной 0.81 эВ. При возбуждении в пределах запрещенной зоны регулярного кристалла $h\nu_{ex}$ = 6.20 эВ (кривые *3* и *5*); 3.76 эВ (кривая *4*) и 3.68 эВ (кривая *6*), УФ-полоса ФЛ исчезает, но при этом наблюдаются меньшей интенсивности полосы *B*, *C* и *D* видимой ФЛ (рис. 2, кривые *3 – 6*), максимумы которых расположены при энергиях $h\nu_{lum\,max}$ = 3.18 (*B*); 2.76 (*C*) и 2.10 эВ (*D*). Спектры получены при температуре образцов 8 K (кривые *1–4*) и 300 K (кривые *5* и *6*).

Спектры возбуждения при регистрации ФЛ в пределах УФ-полосы ($h\nu_{reg}$ = 4.13; 3.76 эВ (рис. 3, кривые *1* и *2* соответственно)) показывают острый пик с максимумом $\left(h\nu_{ex\,max}\right)$ вблизи 6.7 эВ и две широкие полосы в диапазонах 7.5…10.5 и 10.5…13 эВ. Ви-

димая ФЛ в полосе *B* также характеризуется острым пиком возбуждения (регистрация ФЛ при 3.02 эВ), который, однако, лежит при энергиях значительно меньших E_g ($h\nu_{\text{ex max}} = 6.17$ эВ (рис. 3, кривая *3*), тогда как полоса *C* видимой ФЛ (регистрация ФЛ при 2.48 эВ) возбуждается как в области зона-зонных переходов, так и при энергиях меньших E_g ($h\nu_{\text{ex max}} = 5.49;\ 5.02$ эВ и плечо в диапазоне 4.77…3.65 эВ) (рис. 3, кривая *4*). Спектры измерены при температуре образцов 8 К (кривые *1*, *3*, *4*) и 300 К (кривая *2*).

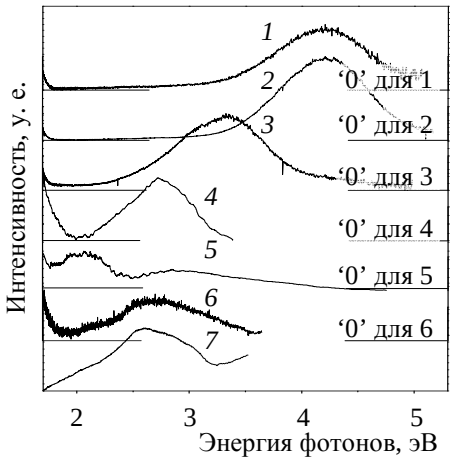

Рис. 2

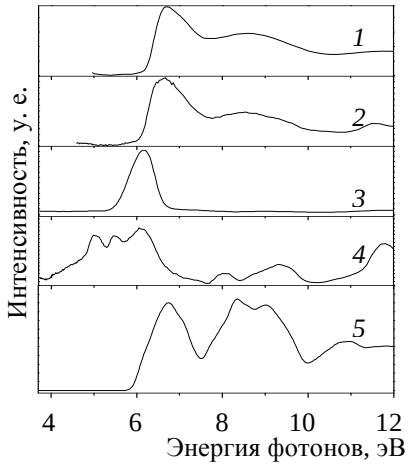

Рис. 3

Рассчитанные авторами КПЭС, *p*-состояний кислорода и *d*-состояний циркония, O*p* и Zr*d* также изображены на рис. 3 (кривая *5*). Очевидная корреляция кривых КПЭС со спектрами возбуждения УФ-люминесценции позволяет констатировать, что возбуждение УФ-люминесценции в диапазоне 6.3…7.5 эВ происходит в пределах локального кислородного полиэдра (ZrO_6^{-8}) путем переноса электронного заряда с кислорода на цирконий (O → Zr). Изменение пространственной электронной конфигурации полиэдра введет к изменению его поляризации, деформированию формы и, как следствие, к формированию молекулярного экситона в нерелаксированном электронно-колебательном состоянии: $(ZrO_6^{-8})^*$. Последующая релаксация при взаимодействии электронного состояния экситона с несимметричными внутренними колебаниями полиэдра и деформацией решетки приводят к формированию самолокализованного молекулярного экситона, где электронный компонент сосредоточен на ионе циркония ($Zr^{+4} + e^-$) = (Zr^{+3}), а дырочный – на ионе кислорода ($O^{-2} - e^-$) = (O^-). Излучательный распад такого СЛЭ сопровождается обратным переносом заряда Zr → O и наблюдаемой УФ-люминесценцией. Поглощение света в диапазоне зонна-зонных переходов (7.0…16.0 эВ) ведет к образованию пары зонных электронов (e^-) и дырок (h^+), которые, мигрируя, передают энергию возбуждения полиэдрам (ZrO_6^{-8}). Этот процесс, подобно описаному ранее, завершается образованием локализованного экситона и УФ-излучением.

Что касается видимой ФЛ, то ее природа не является настолько очевидной, в первую очередь, в силу разнообразия возможных источников возникновения. Видимая ФЛ может быть связана как с собственными дефектами кристаллической решетки (кислородные вакансии, межузельные атомы кислорода и т. д.), так и с наличием неконтролируемых при-

месей в первую очередь сопутствующих цирконию примесей ионов Hf^{+3} или Ti^{+3}. Поэтому для выяснения возможных причин возникновения видимой ФЛ авторы провели сравнение ее характеристик и деталей электронной структуры кристалла $KZr_2(PO_4)_3$ с характеристиками подобных по химическому составу и структуре оксидных соединений.

В частности, было проведено сравнение с характеристиками ФЛ и электронной структуры кристаллов двойных фосфатов щелочных металлов и титана ($MTi_2(PO_4)_3$, M = = Na, K). Для этих кристаллов полосы видимой ФЛ в диапазоне 2.0…4.0 эВ, подобные $KZr_2(PO_4)_3$, наблюдались авторами ранее, а сама ФЛ ассоциировалась с кислородными полиэдрами титана, имеющими дефицит атомов кислорода. В кристалах $MTi_2(PO_4)_3$, кроме структурообразующих ионов Ti^{+4}, присутствуют и ионы Ti^{+3}: переходами в *d*-оболочке этих ионов обусловлена известная по люминесценции кристаллов тикора (Al_2O_3 – Ti^{+3}) ФЛ, лежащая в далеком красном диапазоне излучения [8]. Отмеченное позволяет предположить наличие в циркониевых кристаллах, $KZr_2(PO_4)_3$ ионов Zr^{+3}.

Видимой и УФ-люминесценцией, подобными ФЛ кристаллов $KZr_2(PO_4)_3$, характеризуется также простейшее кислородное соединение циркония – оксид циркония (ZrO_2) (см. рис. 2, кривая *7*, а также [9]). Трансформации и сосуществование, особенно в порошковых наноразмерных ZrO_2, при нормальних условиях трех структурних политипов (кубический, тетрагональный и моноклинный), без сомнения, сопровождаются образованием и изменением соотношения количества собственных дефектов ZrO_2, в первую очередь вакансий кислорода, а следовательно, и центров собственной ФЛ на их основе. Авторами выполнены расчеты электронной структуры кристаллов ZrO_2 кубической модификации в четырех вариантах его решетки (рис. 4): *а* – регулярная (без дефектов); *б* – при наличии вакансии кислорода (V_O); *в* – эффективный заряд вакансии (2+) частично компенсируется зарядом примеси (Y^{+3}) в ближайшем окружении вакансии; *г* – заряд вакансии полностью компенсируется зарядом двух ионов Y^{+3} в ближайшем окружении вакансии. Примесь Y^{+3} стабилизирует кубическую решетку оксида циркония, и, кроме того, она моделирует возможную роль ионов Zr^{+3} в решетке исследованного кристалла $KZr_2(PO_4)_3$. Справа на рис. 4, *а**– *г** показаны участки, соответствующие запрещенной зоне регулярного кристалла.

Анализ кривых ППЭС показывает, что наличие вакансии кислорода приводит к некоторому уменьшению ширины запрещенной зоны – E_g = 5.7 эВ (для регулярного кристалла E_g = 6.1 эВ). Важно, однако, что это уменьшение связано с отщеплением от зоны проводимости регулярного кристалла узкой подзоны *d*-электронов Zr^{+4}, центр которой расположен на ~0.4 эВ ниже вышележащей подзоны. Наиболее примечательным следствием наличия вакансии есть возникновение, фактически в пределах запрещенной зоны регулярного кристалла, подзоны состояний, связанных с вакансией. Ширина этой подзоны 0.7…0.8 эВ. В случае вакансии, нескомпенсированной примесью (вариант *б*), эта подзона формируется практически только *d*-электронами ближайших четырех ионов Zr^{+4} при частичном участии (22 %) *p*-электронов ближайшего иона кислорода (O^{-2}). При этом состояния вакансии полностью заполнены двумя электронами. Описанная ситуация соответствует формированию в таких кристаллах *F*-центров. При наличии одного иона примеси Y^{+3} (вариант *в*) вакансия

заполняется электронами наполовину (уровень Ферми (E_F) лежит точно посредине подзоны вакансии): формируется F^+-центр. При этом подзона состояний вакансии заполняется не только *d*-электронами Zr^{+4} (55 %) но и *p*-электронами ионов O^{-2} (27 %) и *d*-электронами Y^{+3} (28 %). При большой концентрации примеси (вариант *г*) подзона вакансии свободна от электронов (подзона лежит выше уровня Ферми): формируется F^{++}-центр, заряд которого компенсируется эффективным зарядом двух ионов $[Y^{+3} + Y^{+3}]^{-2}$ в ближайшем окружении вакансии. Состояния вакансии могут заполняться *d*-электронами Zr^{+4} (47 %), *p*-электронами O^{-2} (40 %) и *d*-электронами Y^{+3} (13 %) (рис. 4).

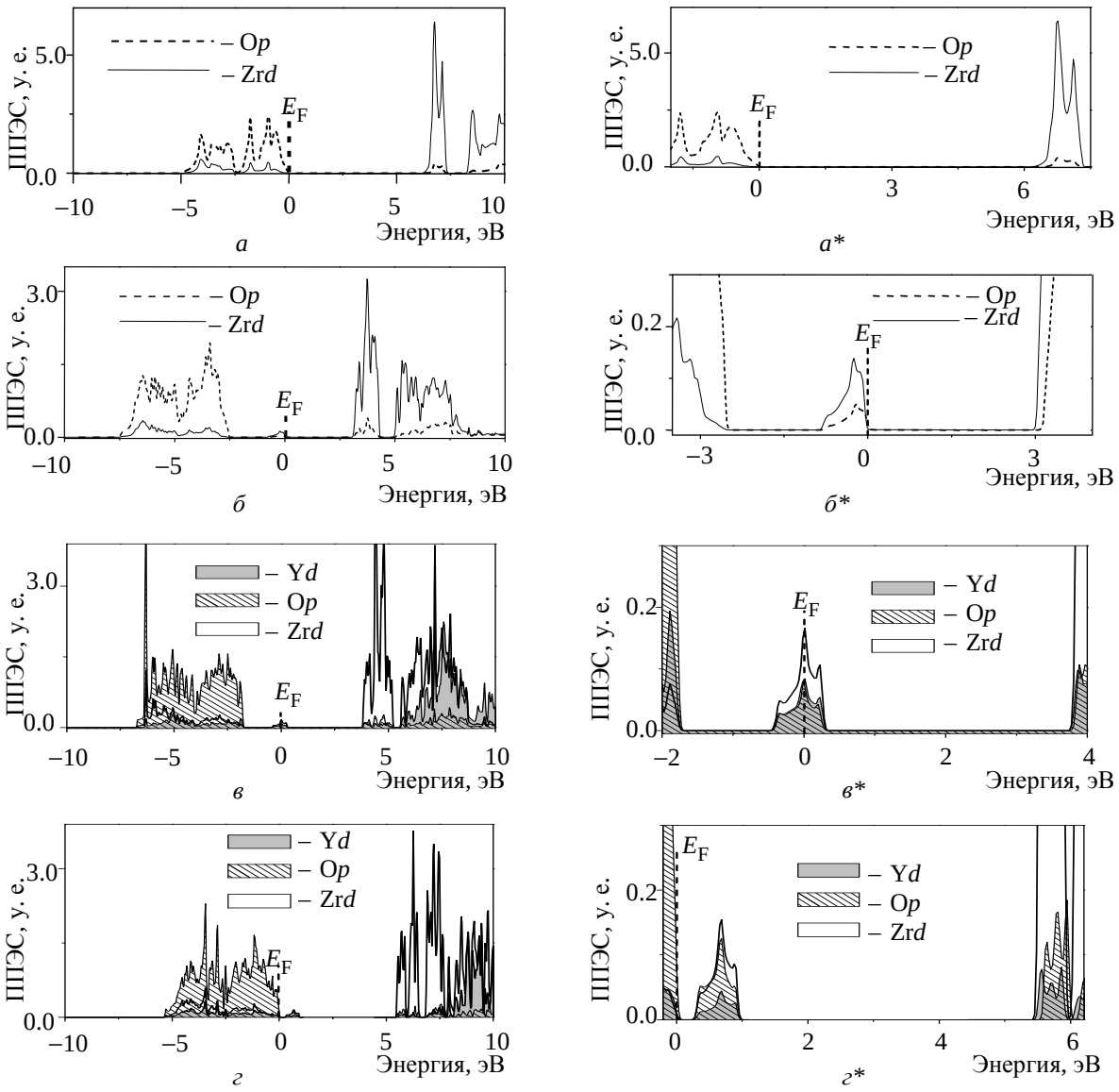

Рис. 4

Положение подзоны вакансии по отношению к положению «потолка» ВЗ или «дна» ЗП сильно изменяется при переходе от варианта «*б*» к варианту «*в*» и далее к варинту «*г*» решетки. Во всех трех случаях центр подзоны лежит ближе к «потолку» ВЗ чем ко «дну» ЗП. Соответствующие расстояния между «потолком» ВЗ и подзоной вакансии составляют: 2.4 эВ для *F*-центра, 1.8 эВ для F^+-центра и 1.5 эВ для F^{++}-центра соответственно.

Учитывая подобие пространственной и электронной структур кристаллов $KZr_2(PO_4)_3$ и ZrO_2, а также подобие характеристик их УФ и видимой ФЛ, анализ происхождения видимой ФЛ реальных кристаллов $KZr_2(PO_4)_3$, содержащих вакансии кислорода и примеси трехзарядных ионов с *d*-электронами, был проведен на основании наведенных ранее данных об электронной структуре дефектного оксида циркония.

Характер заполнения и расположение подзоны вакансии в запрещенной зоне позволяют связать наблюдаемые полосы *B*, *C* и *D* видимой ФЛ кристаллов $KZr_2(PO_4)_3$ с процессами в дефектных циркониевых полиэдрах. Так, возбуждение полосы ФЛ B ($h\nu_{ex\,max} = 6.17$ эВ) происходит в циркониевом полиэдре, имеющем вакансию кислорода $(ZrO_5^{-6} + V_O)$, и соответствует электронному переходу с поглощением света при переносе заряда O → Zr с потолка валентной зоны (*p*-орбитали кислорода) на отщепленную подзону ЗП дефектного кристалла (*d*-орбитали циркония). Таким образом, в переносе участвуют атомы кислорода бездефектной фосфатной группы и атом циркония, связанного с нею дефектного кислородного полиэдра. Диссипация энергии возбуждения дефектного полиэдра происходит путем захвата дырки на подзону вакансии. Затем следует рекомбинация упомянутых *d*-электрона и дырки, которая сопровождается ФЛ в полосе *B* ($h\nu_{lum\,max} = 3.18$ эВ). Стоксов сдвиг, характеризующий эти процессы, оценивается как ≈3 эВ, что приблизительно соответствует сумме расстояний между подзонами и ближайшей к каждой из них зоне.

Люминесценция в полосе C имеет рекомбинационный характер, подобный рассмотренному ранее, но при участии ЗП и F^+-центров, случай зона-зонного возбуждения ($h\nu_{ex} < E_g$) и, как в предыдущем случае, при участии отщепленной от ЗП подзоны, если $h\nu_{ex\,max} = 6.17$ эВ, и таких же F^+-центров.

Сравнение результатов экспериментальных исследований люминесценции кристаллов $KZr_2(PO_4)_3$ с данными расчетов электронной структуры их бездефектной решетки, а также с данными расчетов модельных кристаллов оксида циркония, содержащих кислородные вакансии и компенсирующие ионы Y^{+3}, позволяет сделать следующие выводы: 1) кристаллы двойного калий-циркониевого фосфата ($KZr_2(PO_4)_3$) выявляют фотолюминесценцию в широком диапазоне спектра – от ультрафиолета до красного излучения: наиболее интенсивные полосы возбуждения фотолюминесценции лежат в области зона-зонных переходов при энергии возбуждающих фотонов $h\nu_{ex} > E_g$ = 6.7 эВ; 2) ультрафиолетовая, с максимумом на 4.2 эВ, люминесценция $KZr_2(PO_4)_3$ связана с образованием самолокализованных экситонов на основе октаэдров ZrO_6^{-8}; 3) полосы видимой люминесценции кристаллов $KZr_2(PO_4)_3$ (максимумы полос лежат при 3.18, 2.76 и 2.10 эВ) связаны с собственными структурными дефектами решетки кристалла, наиболее вероятно, с *F*- и F^+-центрами.

Авторы благодарны заведующему кафедрой неорганической химии, чл.-кор. Национальной АН Украины, проф. Н. С. Слободянику за образцы, любезно предоставленные для экспериментальных исследований; с. н. с., канд. физ-мат. наук Ю. А. Хижному – за консультации при проведении расчетов; вед. инж. В. П. Щербацкому – за помощь при проведении экспериментов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Blasse G. Structure and bonding. Luminescence and Energy Transfer. Berlin-Heidelberg: Springer, 1980. Vol. 42. P. 1–41.

2. Kaneyoshi M. Luminescence of some zirconium-containing compounds under vacuum ultraviolet excitation / J. of Luminescence. 2006. Vol. 121. P. 102–108.

3. Luminescence spectroscopy and electronic structure of ZrP_2O_7 and $KZr_2(PO_4)_3$ crystals / Yu. Hizhnyi, V. Chornii, S. Nedilko et al. // Radiation Measurements. 2013. http://dx.doi.org/10.1016/j.radmeas.2013.01.068.

4. The crystal structure of $KZr_2(PO_4)_3$ / M. Sljukic, B. Matkovic, B. Prodic, D. Anderson // Ztschr. für Kristallographie. 1969. Vol. 130. P. 148–161.

5. Blaha P. WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties. Austria: Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, 2001.

6. Experimental and theoretical determination of the electronic structure ond optical properties of three phases of ZrO_2 / R. H. French, S. J. Glass, F. S. Ohuchi et al. // Physical Review B. 1994. Vol. 49. P. 5133–5142.

7. Zimmerer G. SUPERLUMI: A unique setup for luminescence spectroscopy with synchrotron radiation / Radiation Measurements. 2007. Vol. 42. P. 859–864.

8. Origin of red luminescence of sodium titanium phosphate crystals contained chromium and titanium ions / R. S. Boyko, O. V. Chukova, O. V. Gomenyuk et al. // Physica Status Solidi (c) 2005. Vol. 2. P. 712–715.

9. Intrinsic and related luminescence in ZrO_2 / K. Smits, L. Grigorjeva, D. Millers et al. // J. of Luminescence. 2011. Vol. 131. P. 2058–2062.

S. G. Nedilko, V. P. Chornii

VISIBLE PHOTOLUMINESCENCE OF THE NANOSIZED POWDER OF THE DOUBLE POTASSIUM-ZIRCONIUM PHOSPHAT ($KZr_2(PO_4)_3$)

Nature of the double potassium-zirconium phosphate ($KZr_2(PO_4)_3$) centers of the visible luminescence is disscused taking using comparison of experimental results with data of electronic structure theoretical calculations.

Double potassium-zirconium phosphate, photoluminescence, electronic structure