

Собственная люминесценция редкоземельных оксиортосиликатов

© В.Ю. Иванов, Е.С. Шлыгин, В.А. Пустоваров, В.В. Мазуренко, Б.В. Шульгин

Уральский государственный технический университет (УПИ),

620002 Екатеринбург, Россия

E-mail: ivy@dpt.ustu.ru

С использованием техники времязрешенной вакуумной ультрафиолетовой спектроскопии измерены спектры и кинетика затухания люминесценции, спектры возбуждения и отражения люминесценции кристаллов оксиортосиликатов A_2SiO_5 ($A = Y, Lu, Sc, Gd$), номинально чистых или допированных примесью церия в диапазоне энергий $h\nu = 1.5-16$ eV и температур $T = 8-300$ K. Проведены расчеты зонной структуры кристаллов в приближении локальной электронной плотности (LDA). Для исследованных кристаллов установлен системный характер собственной люминесценции, выдвинуто предположение о существовании автолокализованных экситонов и их структуре.

Работа поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований (№ 08-02-00843) и Президента РФ (МК-1041.2007.2).

PACS: 78.55-m, 71.35-y, 71.20-b

1. Введение

В кристаллах оксиортосиликатов A_2SiO_5 ($A = Y, Lu, Sc, Gd$) ионы редкоземельных элементов (РЗЭ) формируют одну из катионных подрешеток. При допировании церием, замещающим редкоземельный катион основания, эти кристаллы обнаруживают великолепные сцинтилляционные свойства. Поэтому многочисленные работы посвящены изучению главным образом люминесцентных свойств допированных кристаллов $A_2SiO_5:Ce$. Собственным свечениям матриц практически не уделялось внимания. Последние, однако, представляют интерес с точки зрения систематизации процессов релаксации собственных электронных возбуждений в оксидных соединениях, в частности процессов автолокализации экситонов.

Известно, что в настоящее время отсутствует экспериментальное подтверждение существования в оксидах самозахвата отдельных носителей заряда. Вместе с тем проявления автолокализованных экситонов (АЛЭ), которые изначально были обнаружены в бинарных соединениях с пониженной симметрией кислородных узлов ($\alpha-SiO_2$ [1], $\alpha-Al_2O_3$ [2], Y_2O_3 [3], BeO [4,5]), позже были найдены для большого числа сложных кристаллов — $YAlO_3$, $Y_3Al_5O_{12}$ [2], Be_2AlO_4 , Be_2SiO_4 , $Be_3Al_2Si_6O_{18}$ [6] и многих других. В результате де-факто сформировалось представление о том, что в большинстве случаев в низкосимметричных оксидах излучательный распад собственных релаксированных электронных возбуждений происходит посредством формирования состояния АЛЭ. В то же время систематические представления о пространственной структуре и моделях АЛЭ в оксидах практически отсутствуют, в той или иной степени подробности обсуждались лишь для бинарных кристаллов $\alpha-SiO_2$ [7] и BeO [4]. В случае сложных соединений особый интерес представляют попытки выяснения роли катионных подрешеток в процессах автолокализации экситонов.

Кристаллическая структура изоструктурных оксиортосиликатов A_2SiO_5 ($A = Y, Lu, Sc$) имеет пространственную группу симметрии $C2/c$ [8]. Катион РЗЭ находится в окружении шести или семи ионов кислорода в отличие от бинарных оксидов РЗЭ, для которых характерно лишь шестерное окружение. Оксиортосиликат гадолиния Gd_2SiO_5 характеризуется несколько иной ($P2_1/c$) структурой [8], ион РЗЭ является семи- или девятикоординированным. Катионы кремния в обоих типах структур находятся в тетраэдрическом окружении, однако в отличие от одного из кристаллообразующих оксидов $\alpha-SiO_2$ кремний-кислородные тетраэдры не имеют общих анионов.

Целью настоящей работы является исследование собственной люминесценции кристаллов A_2SiO_5 ($A = Y, Lu, Sc, Gd$) методом времязрешенной люминесцентной спектроскопии и расчет электронной структуры ряда объектов исследования из первых принципов для выяснения структуры релаксированных возбуждений собственного характера.

2. Объекты исследования и техника эксперимента

Измерения выполнены на кристаллах Y_2SiO_5 , Sc_2SiO_5 , $Y_2SiO_5:Ce$ (0.1 mol.%), Gd_2SiO_5 , $Gd_2SiO_5:Ce$ (0.5 mol.%), выращенных методом Чохральского Коровкиным в ГОИ им. С.И. Вавилова [9], и $Lu_2SiO_5:Ce$ (0.5 mol.%), выращенных Мельчером [8]. Для исследования использовались образцы оптического качества, представляющие собой полированные плоскопараллельные пластинки размером $4 \times 4 \times 1$ mm.

Измерения спектров возбуждения люминесценции (СВЛ) в области 4–16 eV, спектров люминесценции (СЛ) в области 1.5–6 eV, кинетики затухания люминесценции при селективном возбуждении выполнены с использованием техники времязрешенной ВУФ-спектроскопии на станции SUPERLUMI (HASYLAB,

DESY, Гамбург) [10]. Для возбуждения люминесценции использовался 2 м вакуумный монохроматор с Al-решеткой (спектральное разрешение 3.2 \AA или $25 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$ для области энергий $\sim 10 \text{ eV}$). СЛ были проанализированы при помощи 0.3 м монохроматора ARC Spectro Pro-380i и фотоэлектронного умножителя (ФЭУ) R6358P (Hamamatsu). СЛ и СВЛ измерены для время-интегрированной люминесценции и для люминесценции, детектируемой во временных окнах шириной Δt_i , задержанных относительно возбуждающего импульса синхротронного излучения на δt_i . Параметры, временных окон ВУФ-области: $\delta t_1 = 2.1 \text{ ns}$, $\Delta t_1 = 14.1 \text{ ns}$ и $\delta t_2 = 46 \text{ ns}$, $\Delta t_2 = 155 \text{ ns}$. Спектры отражения измерялись синхронно со СВЛ при угле падения синхротронного излучения 17.5° и записаны с помощью XR2230B PM (Valvo). При этом для исключения вклада люминесценции в формирование спектров отражения они измерены так же, как и СВЛ, в отдельном быстром временном окне ($\Delta t = 22.5 \text{ ns}$, $\delta t = 2.0 \text{ ns}$) с регистрацией сигнала от салицилата натрия. СВЛ корректировались на одинаковое число падающих фотонов возбуждающего излучения, а СЛ приведены без корректировки. Параметры ns-кинетики затухания люминесценции рассчитывались методом свертки.

Расчет зонной структуры ряда объектов исследования выполнен в приближении локальной электронной плотности (LDA) с использованием метода линейаризованных muffin-tin-орбиталей в приближении атомных сфер (LMTO-ASA) [11]. Были выбраны следующие радиусы атомных сфер для различных элементов соединений Y_2SiO_5 и Lu_2SiO_5 : $r(\text{Y}) = 1.53 \text{ \AA}$, $r(\text{Lu}) = 1.47 \text{ \AA}$, $r(\text{Si}) = 1.03 \text{ \AA}$, $r(\text{O}) = 0.87 \text{ \AA}$. Для полного заполнения всего объема элементарной ячейки были добавлены пустые сферы различного радиуса. Применялся обменно-корреляционный потенциал вида [12]. Для дискретизации неприводимой части зоны Бриллюэна использовано 64 k -точки.

3. Времяразрешенная люминесцентная спектроскопия оксиортосиликатов

В номинально чистых кристаллах Y_2SiO_5 при $T = 300 \text{ K}$ и фотовозбуждении в области длинноволнового края фундаментального поглощения (ДФКП) регистрируется весьма слабая люминесценция, которая обусловлена неконтролируемыми примесями. В частности, можно предположительно выделить полосы, характерные для свечения примесных ионов Ce^{3+} и Gd^{3+} . Существенно иная ситуация складывается при криогенных температурах. Хорошо наблюдаемая полоса люминесценции с максимумом 3.75 eV при 8 K неэлементарна (рис. 1, *a*) и может быть разложена на гауссовы составляющие: с максимумом при 3.5 eV (полная ширина гауссова пика на уровне половины высоты $\text{FWHM} \approx 0.8 \text{ eV}$) и 3.8 eV ($\text{FWHM} \approx 0.6 \text{ eV}$). СЛ,

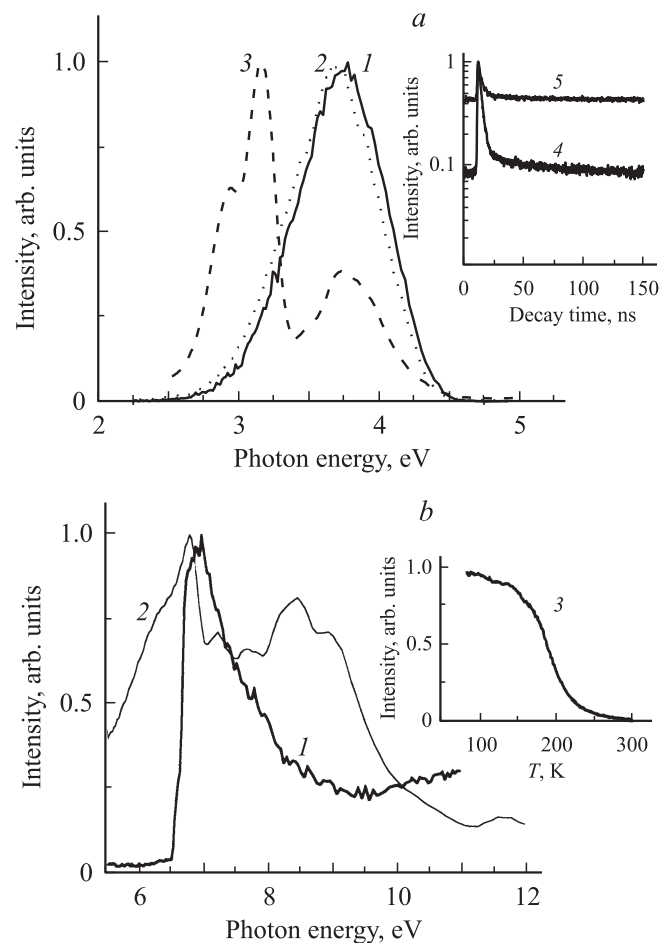


Рис. 1. *a*) Спектры люминесценции, зарегистрированные в быстром (1) и медленном (2) временных окнах или интегрально (3), и кинетика затухания, измеренная для точек спектра 3.84 (4) и 3.45 eV (5), для кристаллов Y_2SiO_5 (1, 2, 4, 5) и $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ (3) при возбуждении $E_{\text{exc}} = 6.9 \text{ eV}$. $T = 8 \text{ K}$. *b*) Спектр возбуждения люминесценции 3.75 eV (1) кристаллов Y_2SiO_5 , измеренный в быстром временном окне при $T = 8 \text{ K}$, в сопоставлении со спектром отражения (2) и температурная зависимость рентгенолюминесценции 3.75 eV (3).

измеренный для $E_{\text{exc}} = 6.8 \text{ eV}$ в быстром временном окне, несколько сдвинут в сторону больших энергий. Это согласуется с кинетикой затухания фотолуминесценции, представленной на вставке к рис. 1, *a*. В кинетике более высокоэнергетической составляющей 3.8 eV доминирует быстрая компонента с $\tau_{\text{exp}} = 3 \text{ ns}$, в то время как для свечения 3.5 eV более значительная доля μs -составляющей. Свечение 3.75 eV кристалла Y_2SiO_5 не возбуждается в области энергий ниже ДФКП (рис. 1, *b*). Наблюдается незначительная разница в СВЛ 3.75 eV , измеренных в разных временных окнах. Максимум быстрого спектра смещен в более высокоэнергетическую область. Аналогичная по спектральному составу и характеру возбуждения люминесценция существует при криогенных температурах и в допированных кристаллах $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$. Таким образом, в кристаллах Y_2SiO_5 при низкой темпе-

ратуре существует неэлементарное низкотемпературное свечение, которое типично как для бинарных, так и сложных низкосимметричных оксидов [1–5] и по совокупности признаков [7] может быть отнесено к люминесценции АЛЭ. Несмотря на то что в спектре отражения кристаллов Y_2SiO_5 не наблюдается выраженной экситонной структуры, максимум возбуждения составной полосы в области 3.0–4.5 eV коррелирует со спадом в спектре отражения. В результате исследования температурной зависимости рентгенолюминесценции 3.75 eV кристаллов Y_2SiO_5 (вставка на рис. 1, *b*) установлен моттовский характер тушения с энергией активации $E_a = 180$ meV в характерном для тушения АЛЭ в оксидах диапазоне $T = 150$ – 200 К. Сложный состав люминесценции 3.0–4.5 eV может быть обусловлен существованием различных типов АЛЭ, что также является типичным для оксидов. Быстрое свечение 3.8 eV, которое по характеру кинетики затухания можно отнести к синглетному АЛЭ, имеет максимум спектра возбуждения, расположенный при больших энергиях, нежели максимум возбуждения медленного свечения 3.5 eV (малые отличия могут быть обусловлены существенным перекрытием полос). В ряде сложных оксидов, а также в щелочно-галоидных кристаллах свечение синглетных АЛЭ возбуждается именно при релаксации из более высокоэнергетических состояний экситонов большого радиуса (см., например, [6]).

В СЛ кристаллов $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$, измеренных при 295 К, полосы собственного характера также не были обнаружены. При охлаждении до 8 К наблюдаются (рис. 2, *a*) по крайней мере две полосы люминесценции, не возбуждающиеся в области прозрачности кристалла. В отличие от кристаллов Y_2SiO_5 полосы свечения в области 3.5–5 eV хорошо разрешены: одна из полос имеет максимум 3.75 eV (FWHM ≈ 0.8 eV), вторая — 4.6 eV (FWHM ≈ 0.7 eV). Люминесценция 3.75 eV характеризуется микросекундной кинетикой затухания, в то время как для свечения 4.6 eV в кинетике можно выделить экспоненциальные компоненты $\tau_1 = 7$ ns и $\tau_2 = 35$ ns, а также более длинный пьедестал (вставка на рис. 2, *a*). Собственные свечения в кристаллах Lu_2SiO_5 эффективно возбуждаются в области образования свободных экситонов и раздельных электрон-дырочных пар (ЭДП), но несколько различаются спектрами возбуждения (рис. 2, *b*). Температурное тушение полос, согласно [13], имеет место в области температур от 40 до 100 К, причем более низкотемпературной является полоса 4.6 eV, энергия активации тушения по Мотту составляет 13 meV. Известное примесное свечение Ce^{3+} , которое характеризуется выраженными полосами возбуждения в области прозрачности кристалла, по спектральному составу не перекрывается с полосами люминесценции собственного характера. При криогенных температурах интенсивности полос собственного и примесного свечения сопоставимы. Таким образом, в кристаллах Lu_2SiO_5 наблюдаются по крайней мере две полосы собственной люминесценции, типичной для свечений АЛЭ.

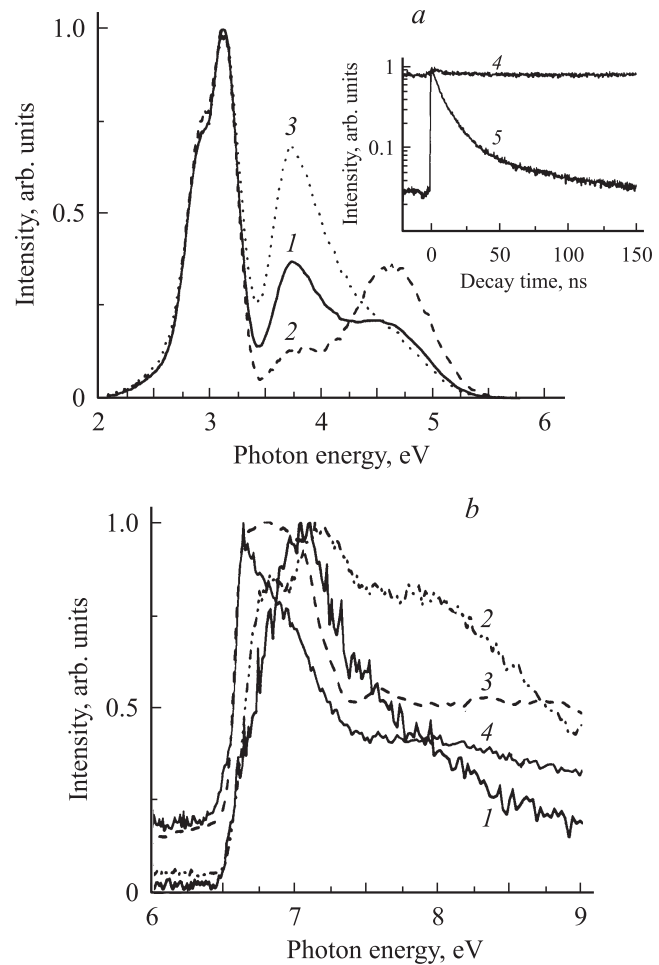


Рис. 2. *a*) Спектры люминесценции, зарегистрированные интегрально (1), в быстром (2) и медленном (3) временных окнах, и кинетика затухания, измеренная для точек спектра 3.75 eV (4) и 4.6 eV (5), для кристалла $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ при возбуждении $E_{\text{exc}} = 7$ eV. $T = 8$ К. *b*) Спектры возбуждения люминесценции 4.6 eV (1), измеренные в быстром временном окне, и 3.75 (2), 3.1 (3), измеренные в медленном временном окне, в сопоставлении со спектром отражения (4) для кристалла $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$. $T = 8$ К.

В кристаллах Sc_2SiO_5 регистрируются также две полосы собственной люминесценции 3.5 eV (FWHM ≈ 0.9 eV) и 4.3 eV (FWHM ≈ 0.5 eV), не возбуждающиеся ниже ДКФП (рис. 3, *a*). В отличие от описанной выше люминесценции собственной природы в ортосиликатах иттрия и лютетия оба свечения стабильны и при $T = 295$ К. Для кристаллов Sc_2SiO_5 наблюдается более существенная разница в спектрах возбуждения полос фотолюминесценции (рис. 3, *b*). Низкоэнергетическая полоса свечения 3.5 eV является медленно затухающей фосфоресценцией и эффективно возбуждается в области энергий 6.2 eV, т. е. в области ДКФП, а также в области создания ЭДП. Люминесценция 4.3 eV более эффективно возбуждается как раз в области создания ЭДП. Анализ кинетики

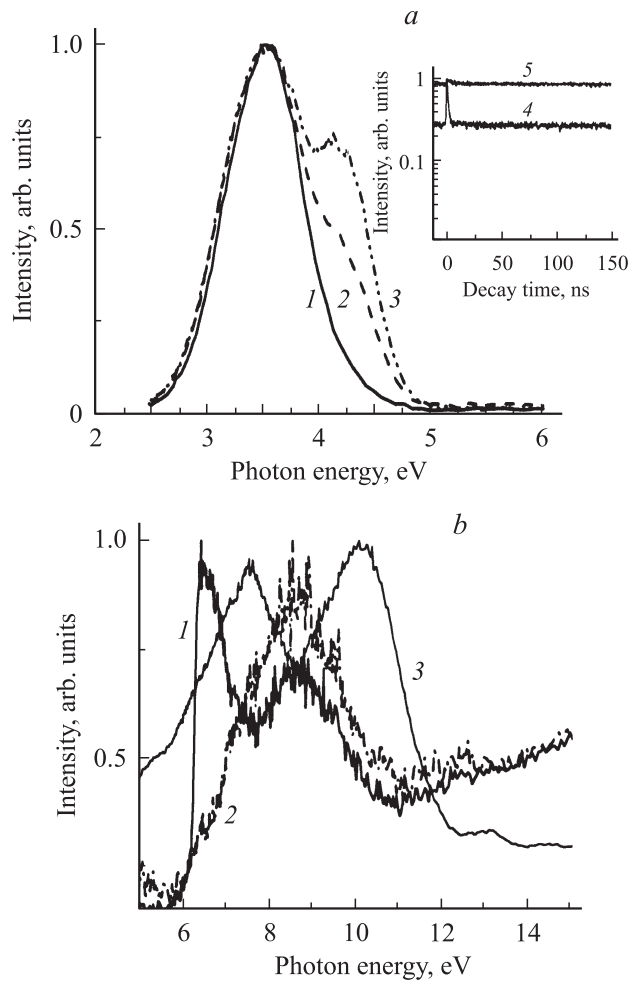


Рис. 3. *a*) Интегральные спектры люминесценции (1–3) и кинетика затухания в точках спектра 4.25 (4) и 3.26 eV (5) кристаллов Sc_2SiO_5 при возбуждении 6.52 (1, 4, 5), 7.3 (2) и 24.7 eV (3). $T = 8$ K. *b*) Спектры возбуждения люминесценции (1, 2), измеренные для точек спектра 3.6 eV (1) в медленном и 4.6 eV (2) в быстром временном окне, и спектр отражения (3) для кристалла Sc_2SiO_5 . $T = 8$ K.

затухания собственных свечений в кристаллах Sc_2SiO_5 (вставка на рис. 3, *a*) показывает, что короткоживущая компонента ($\tau = 1.3$ ns) наблюдается при $T = 8$ K лишь для свечения 4.3 eV при возбуждении в области ДКФП. При $T = 295$ K кинетику затухания свечений определяют компоненты микросекундного диапазона.

В отличие от изоструктурных соединений A_2SiO_5 ($A = \text{Y}, \text{Lu}$) люминесценция собственного характера в кристаллах $\text{Gd}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ существенно перекрывается со свечением Ce^{3+} , поэтому ее поиск потребовал специальных мер [14]. Низкотемпературный СЛ неактивированного кристалла при возбуждении фотонами с энергией 6.5 eV представлен широкой неэлементарной полосой (рис. 4, *a*) с доминирующей гауссовой компонентой в области 2.7 eV, в то время как СЛ при возбуждении 7.3 eV характеризуется узкой полосой 3.95 eV. Последняя связана с известным ${}^6P_{7/2}-{}^8S_{7/2}$ излучательным

переходом в ионе гадолиния. В СВЛ свечения 3.95 eV наиболее выражена интенсивная полоса возбуждения 6.9 eV, которая приходится на область высокоэнергетических $4f$ -состояний иона гадолиния, а также наблюдается менее интенсивная группа полос в областях 4, 4.5 и 5 eV, связываемых с ${}^6P_J-{}^6I_J$ - и 6D_J -переходами в ионе гадолиния соответственно. Напротив, СВЛ свечения 2.7 eV представлен полосой с максимумом 6.1 eV, расположенной в области ДКФП (рис. 4, *b*). СВЛ внутрицентральной люминесценции иона Gd^{3+} (3.92 eV) отличается весьма малой эффективностью возбуждения в этой области. Обнаруженное новое широкополосное (FWHM = 0.5 eV) свечение характеризуется существенным стоксовым сдвигом (более 3 eV). Оно не возбуждается в области энергий ниже ДКФП. По совокупности признаков свечение 2.7 eV может быть отнесено

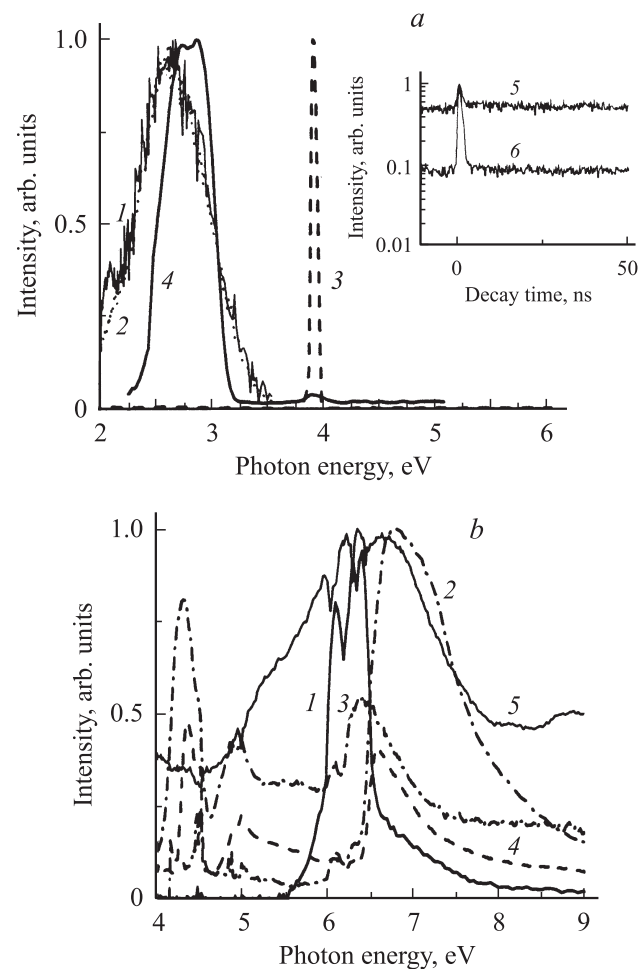


Рис. 4. *a*) Спектры люминесценции, измеренные в быстром (1) и медленном (2–4) временных окнах, и кинетика затухания для точек спектра 2.0 (5) и 2.7 eV (6) для кристаллов Gd_2SiO_5 (1–3, 5, 6) и $\text{Gd}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ (4) при возбуждении 6.5 (1, 2, 5, 6) и 7.3 eV (3, 4). $T = 8$ K. *b*) Спектры возбуждения люминесценции, измеренные в быстром (1) и медленном (2–4) временных окнах для свечения 2.7 (1), 3.92 (2), 3.1 eV (3, 4), в сопоставлении со спектром отражения (5) кристаллов Gd_2SiO_5 (1, 2, 5) и $\text{Gd}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ (3, 4). $T = 8$ (1, 2, 4, 5) и 295 K (3).

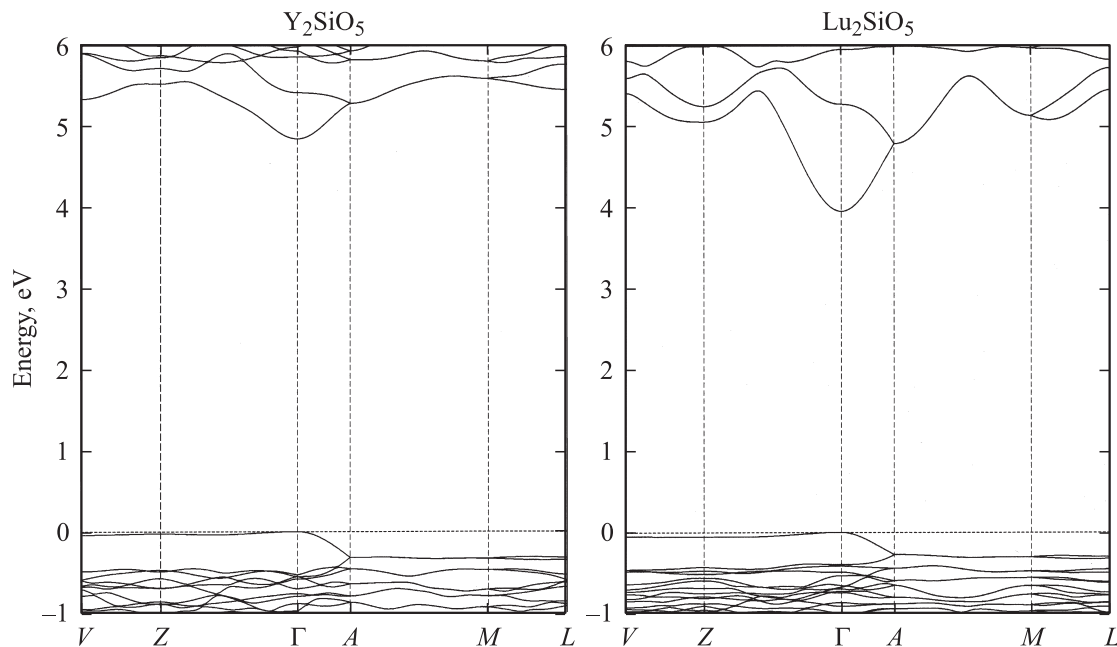


Рис. 5. Зонные структуры Y_2SiO_5 и Lu_2SiO_5 , полученные из LDA-расчетов.

к собственному свечению матрицы. В [14] предположено, что природа люминесценции 2.7 eV обусловлена релаксацией электронного возбуждения, возникающего при переходе электрона с $2p$ -состояний кислорода, формирующих потолок валентной зоны, на экситонные уровни, т. е. вследствие релаксации анионного экситона. При возбуждении выше ДКФП в области переходов зона-зона вновь более эффективно возбуждается внутрицентровое свечение 3.92 eV. Таким образом, и в кристаллах Gd_2SiO_5 также обнаруживается низкотемпературное свечение собственного характера. Длительность затухания (вставка на рис. 4, а) люминесценции 2.7 eV в кристаллах Gd_2SiO_5 позволяет предположить триплетный характер АЛЭ.

Характерное для АЛЭ в низкосимметричных бинарных и сложных оксидах низкотемпературное свечение собственного характера наблюдается в кристаллах Y_2SiO_5 , Lu_2SiO_5 и Gd_2SiO_5 . Этот факт свидетельствует о системности явления существования АЛЭ у целого класса оксиортосиликатов РЗЭ. В кристаллах Sc_2SiO_5 собственное свечение является температурно-устойчивым и имеет признаки фосфоресценции ms-диапазона.

4. Результаты квантово-химического моделирования

Для выдвижения моделей собственных электронных возбуждений в оксиортосиликатах A_2SiO_5 выполнен расчет зонной структуры кристаллов Y_2SiO_5 и Lu_2SiO_5 методом LMTO в приближении LDA теории функционала плотности. Результаты расчета представлены на рис. 5 и 6. Позиции ионов иттрия ($Y1$, $Y2$), кремния

(Si) и кислорода (O1–O5) в решетке Y_2SiO_5 на рис. 6 выбраны так же, как в работе [15], посвященной изучению структуры кристалла. Из рис. 5 и 6 следует, что структура зон является типичной для диэлектриков с относительно большой зоной запрещенных состояний (ЗЗС) и плоским характером потолка валентной зоны. Расчетное значение ЗЗС составляет 4.8 eV для Y_2SiO_5 и 3.95 eV для Lu_2SiO_5 . Экспериментальные значения ЗЗС, которые приблизительно можно оценить по спектрам возбуждения собственной люминесценции, превосходят расчетную на 1–2 eV. Это следствие хорошо известной общей недооценки ширины ЗЗС диэлектриков в теории LDA.

Расчетная ширина верхней валентной зоны (ВВЗ) в кристалле Y_2SiO_5 составляет 6 eV. ВВЗ носит мультиплетный характер и состоит из двух подзон, разделенных энергетической щелью. Потолок ВВЗ образован $2p$ -состояниями кислорода с незначительной добавкой лежащих ниже по энергии $3p$ -состояний кремния. Нижняя подзона ВВЗ сформирована смешанными орбиталями $2p$ -состояний кислорода и $3s$ -состояний кремния. $2s$ -состояния кислорода и $4p$ -состояния иттрия отстоят от потолка ВВЗ более чем на 14 eV. Дно зоны проводимости (ЗП) сформировано главным образом $4d$ - и $5s$ -орбиталями иттрия с незначительным вкладом $3s$ -состояний кремния. Для кристалла Lu_2SiO_5 установлено основное отличие — присутствие в ВВЗ $4f$ -состояний лутеция, максимум плотности которых расположен на 2.5 eV ниже потолка ВВЗ и, безусловно, доминирует в общей плотности состояний валентной зоны. Отметим, что, согласно расчету, для обоих кристаллов непосредственно потолок ВВЗ формируется $2p$ -орбиталями

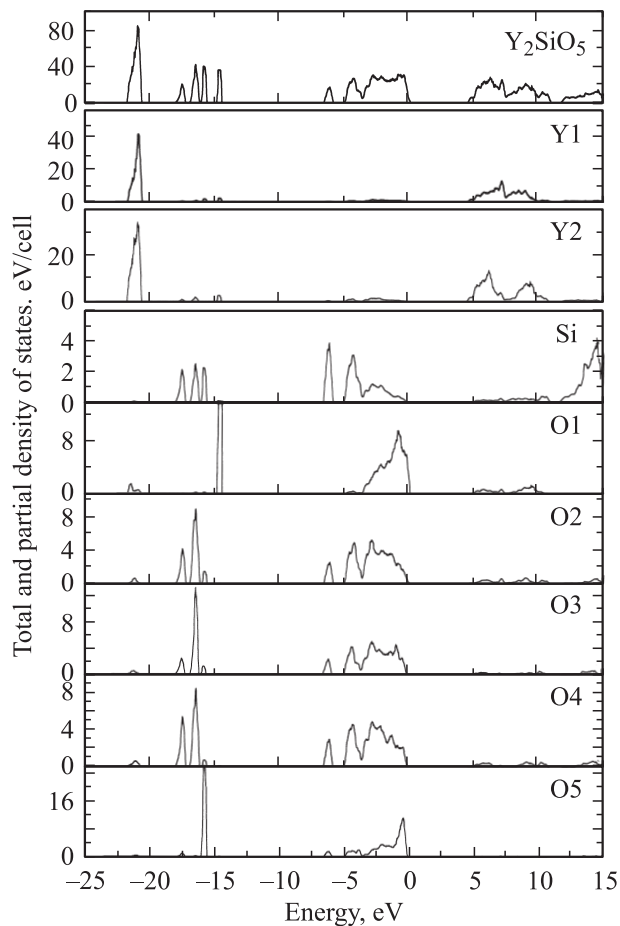


Рис. 6. Полная и парциальные плотности состояний Y_2SiO_5 , полученные из LDA-расчетов.

иона кислорода, составляющего окружение шестикоординированного катиона, но не входящего в кремний-кислородный тетраэдр (O1 на рис. 6). Этот факт важен для формулируемой далее гипотезы о структуре АЛЭ в оксиортосиликатах.

5. Обсуждение результатов эксперимента и расчета

Наблюдаемые нами в кристаллах Y_2SiO_5 и Lu_2SiO_5 полосы собственного свечения весьма похожи по спектральному положению и характеру на таковые в кристаллах Y_2O_3 [3] и Lu_2O_3 [13]. Можно предположить, что образование экситона и его последующая релаксация развиваются в простых оксидах РЗЭ и рассматриваемых оксиортосиликатах аналогично. Этому не противоречат результаты анализа парциального состава энергетических зон для кристаллов оксиортосиликатов РЗЭ, которые также свидетельствуют в пользу определяющего характера катионной подрешетки РЗЭ в процессах локализации собственных электронных возбуждений. Известно, что для широкощелевых оксидов с автолокализуемыми экситонами характерно сильное экситон-

фонное взаимодействие. При этом миграция собственного электронного возбуждения после рождения сведена к минимуму. Можно считать, что в предельном случае рождение и локализация экситона происходят в одном и том же локальном структурном фрагменте решетки. Схожим в кристаллообразующих оксидах (Y_2O_3 , Lu_2O_3) и изучаемых силикатах (Y_2SiO_5 и Lu_2SiO_5) локальным фрагментом их кристаллической структуры является шестикоординированный редкоземельный ион. Именно в составе этого структурного полиэдра можно выделить один из ионов кислорода, не входящий в состав кремний-кислородного тетраэдра. Согласно расчетам парциальных плотностей состояний, именно орбитали этого аниона преобладают в потолке ВВЗ. С высокой долей вероятности именно этот фрагмент ответствен за существование АЛЭ в кристаллах Y_2SiO_5 и Lu_2SiO_5 .

В кристаллической структуре Gd_2SiO_5 , как и в структурах Y_2SiO_5 и Lu_2SiO_5 , также присутствуют ионы кислорода, входящие в состав полиэдров гадолиния, но не имеющие в ближайшем окружении иона кремния. Поэтому ситуация с автолокализацией экситона может быть аналогичной. Однако отсутствие в литературе данных о собственной люминесценции бинарного Gd_2O_3 и квантово-химических расчетах Gd_2SiO_5 не позволяет уверенно обосновать механизм формирования АЛЭ в силикате гадолиния.

В кристаллах Sc_2O_3 в отличие от Y_2O_3 не обнаружена автолокализация экситонов [16]. Одной из вероятных причин в [16] указан определяющий вклад $3d$ -состояний катиона в формирование дна ЗП. В связи с этим нами выполнен оценочный расчет парциального состава зон в кристалле Sc_2SiO_5 . Из-за отсутствия точных экспериментальных кристаллографических данных для этого кристалла в расчете использовали параметры решетки Y_2SiO_5 . Расчет показал, что в отличие от ортосиликатов иттрия и лютеция наиболее низколежащими состояниями, обуславливающими плоский характер дна ЗП в Sc_2SiO_5 , являются $3d$ -состояния скандия. Поэтому характер свечения 3.5 eV в оксиде скандия и ортосиликате скандия одинаков, а его ms -длительность свидетельствует о том, что излучательное состояние может формироваться в результате туннельной рекомбинации носителей заряда. В данном случае слабый деформационный потенциал d -состояний, как и в бинарном оксиде, не приводит к формированию АЛЭ. Вместе с тем обнаруженное нами и существующее только в Sc_2SiO_5 свечение 4.3 eV эффективно возбуждается в области энергий, на 2 eV превышающей ДКФП. Согласно оценочному расчету, s -состояния катионов лежат выше по энергии, чем $3d$ -состояния скандия. Поскольку свечение проявляется лишь в сложном оксиде, можно предположить, что возбужденное состояние излучательного центра в этом случае формируется с участием орбиталей иона кремния. Короткоживущая компонента ($\tau = 1.3\text{ ns}$) кинетики свечения (рис. 3) в данном случае характеризует время жизни центра, а долгоживущая компонента — процесс рекомбинационной сборки этого

состояния, имеющий, так же как и в случае с люминесценцией 3.5 eV, туннельный характер.

6. Заключение

Полученные данные времязрешенной спектроскопии свидетельствуют о том, что существование свечений собственной природы характерно для всего ряда изученных оксиортосиликатов A_2SiO_5 ($A = Y, Lu, Sc, Gd$). Собственные свечения являются низкотемпературными в кристаллах с большими катионами РЗЭ, где, согласно анализу экспериментальных и расчетных результатов в совокупности с кристаллохимическими данными, автолокализация экситона происходит с участием катиона РЗЭ и аниона, не связанного с ионом кремния. Признаки участия подрешетки кремния в процессах релаксации собственных электронных возбуждений обнаружены только для Sc_2SiO_5 .

Авторы благодарят профессора Г. Циммерера (Hamburg University) и доктора М. Кирма (Институт физики Академии наук Эстонии, Тарту) за помощь в экспериментах, А.М. Коровкина и Ч. Мельчера за предоставленные образцы, профессора А.В. Кружалова за поддержку работы.

Список литературы

- [1] А.Р. Силинь, А.Н. Трухин. Точечные дефекты и элементарные возбуждения в кристаллическом и стеклообразном SiO_2 . Зинатне, Рига (1985). 244 с.
- [2] А.И. Кузнецов, Б.Р. Намозов, В.В. Мюрк. ФТТ **27**, 3030 (1985).
- [3] V.N. Abramov, A.N. Ermoshkin, A.I. Kuznetsov, V.V. Muerk. Phys. Status Solidi B **121**, K 59 (1984).
- [4] В.Ю. Иванов, В.А. Пустоваров, С.В. Горбунов, А.В. Кружалов. ФТТ **36**, 2634 (1994).
- [5] В.А. Пустоваров, В.Ю. Иванов, М. Кирм, А.В. Коротаев, А.В. Кружалов, Г. Циммерер. ФТТ **43**, 1189 (2001).
- [6] В.Ю. Иванов, В.А. Пустоваров, Е.С. Шлыгин, А.В. Коротаев, А.В. Кружалов. ФТТ **47**, 452 (2005).
- [7] N. Itoh, A.M. Stoneham. Material modification by electronic excitation. Cambridge University Press (2001). 520 p.
- [8] C.L. Melcher, J.S. Schweitzer, C.A. Peterson, R.A. Manente, H. Suzuki. Proc. of Conf. on inorganic scintillators and their applications (SCINT-95). Delft University Press, Delft, Netherlands (1995). P. 309.
- [9] Г.В. Ананьева, А.М. Коровкин, О.И. Меркулаева. Изв. АН СССР. Неорган. материалы **17**, 1037 (1981).
- [10] G. Zimmerer. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A **308**, 178 (1991).
- [11] O.K. Andersen. Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).
- [12] U. von Barth, L. Hedin. J. Phys. C **5**, 1629 (1972).
- [13] D.W. Cooke, B.L. Bennett, R.E. Muenchausen, J.-K. Lee, M.A. Nastasi. J. Lumin. **106**, 125 (2004).
- [14] V.Yu. Ivanov, K.I. Shirinskii, E.S. Shlygin, V.A. Pustovarov. Изв. вузов. Физика **4** (Приложение), 53 (2006).

- [15] N.I. Leonyuk, E.L. Belokoneva, G. Bocelli, L. Righi, E.V. Shvanskii, R.V. Henrykson, N.V. Kulman, D.E. Kozh-bakhteeva. Cryst. Res. Technol. **34**, 1175 (1999).
- [16] A. Lushchik, M. Kirm, Ch. Lushchik, I. Martinson, G. Zimmerer. J. Lumin. **87–89**, 232 (2000).