

Кухаренко А.И., аспирант;
Горбунов С.В., ст. науч. сотр.;
Защепин А.Ф. доц., канд. физ.-мат. наук;
Пустоваров В.А. проф., д-р физ.-мат наук;
Чолах С.О., проф., д-р физ.-мат. наук

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ В НЕЙТРОНО- ОБЛУЧЕННЫХ КРИСТАЛЛАХ ФЕНАКИТА

Введение

Кристаллы и керамика со структурой фенакита (Be_2SiO_4 , Zn_2SiO_4 и др.) представляют собой сложные оксиды, которые находят применение в качестве оптических материалов и радиационно-стойких люминофоров. Многие физические свойства данных материалов определяются точечными дефектами, присутствующими в кремнекислородной подрешетке. Установление природы таких дефектов и исследования их характеристик в сложных силикатных материалах целесообразно проводить с учетом имеющихся данных для наиболее изученного в этом плане диоксида кремния.

Важным видом собственных дефектов аморфного и кристаллического SiO_2 являются кислородно-дефицитные центры (КДЦ). В настоящее время установлено, что эти центры в аморфном и кристаллическом диоксиде кремния непосредственно определяют фоточувствительность таких характеристик, как плотность и показатель преломления к оптическому излучению в диапазоне 240 - 245 нм. Фоточувствительность и связанные с ней фотоструктурные превращения позволяют формировать в исходно аморфном SiO_2 сверхрешетки Брэгговского типа. Среди различных точек зрения на природу КДЦ в чистом и легированном ионами Ge SiO_2 можно выделить две наиболее часто обсуждаемые. Одни авторы считают, что данные центры представлены нейтральными моновакансиями кислорода типа $\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$, $\equiv\text{Ge}-\text{Ge}\equiv$, $\equiv\text{Si}-\text{Ge}\equiv$ [1]. Другие полагают, что данный дефект представляет собой двухкоординированный атом кремния ($=\text{Si}:$) или германия ($=\text{Ge}:$) [2]. Из-за существования противоречивых мнений геометрическая и энергетическая структуры КДЦ остаются мало изученными.

Характерной чертой островных силикатов является наличие в их кристаллической решетке структурно обособленных единиц в виде несвязанных между собой тетраэдрических комплексов $[\text{SiO}_4]^{4-}$. В фенаките Be_2SiO_4 ион кислорода связан с двумя ионами бериллия и одним ионом кремния. Присутствие в кристаллической решетке ортосиликатов фрагментов, идентичных SiO_2 , может приводить к образованию радиационных дефектов типа КДЦ.

В данной работе методами время-разрешенной люминесцентной спектроскопии исследовалась природа люминесцирующих кислородно-вакансионных центров в облученных нейтронами образцах фенакита.

1. Методика эксперимента

Исследуемые образцы представляли собой плоские параллельные пластины, вырезанные из кристаллов Be_2SiO_4 природного происхождения. Образ-

цы облучались в импульсном реакторе ИБР-30 в интервале нейтронных потоков $6 \cdot 10^{17} - 10^{19}$ н·см⁻² с последующей выдержкой для спада наведенной активности до допустимого уровня.

Измерение спектров фотолюминесценции (ФЛ) и спектров возбуждения ФЛ с временным разрешением при температурах 295 и 8.6 К были выполнены на станции SUPERLUMI (лаборатория HASYLAB, DESY, Гамбург [3]) при воздействии импульсов синхротронного излучения (СИ).

2. Результаты и обсуждение

В спектре ФЛ при $T = 8.6$ К образцов Be_2SiO_4 , облученных нейтронами флюенсом $\Phi_n = 6.6 \cdot 10^{18}$ н·см⁻², при возбуждении СИ в области 5.0 эВ наблюдается интенсивная полоса с максимумом 3.8 эВ (рис. 1,а). При увеличении флюенса нейтронов от $1.5 \cdot 10^{18}$ до $6.6 \cdot 10^{18}$ н·см⁻² интенсивность данной полосы возрастает. В спектре возбуждения ФЛ при 3.8 эВ обнаружена доминирующая полоса с максимумом около 4.9 эВ, а также более слабые полосы в области 6 – 8 эВ (рис. 1,б). При $T = 8.6$ К кинетика затухания ФЛ 3.8 эВ при возбуждении СИ в полосе 4.9 эВ полностью описывается одной экспоненциальной стадией с временем затухания $\tau = 4.3$ нс. Это свидетельствует о внутрицентровом характере разрешенных оптических переходов.

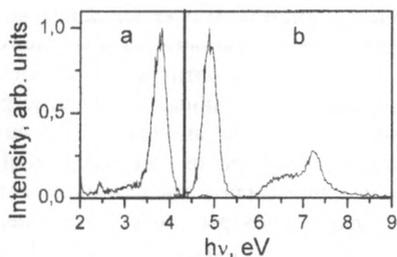


Рис. 1. Измеренные при $T = 8.6$ К спектры ФЛ при возбуждении в полосе 4.9 эВ (а) и возбуждение ФЛ при 3.8 эВ (б) Be_2SiO_4 , облученного нейтронами флюенсом $6.6 \cdot 10^{18}$ н·см⁻²

На основе совокупности экспериментальных результатов нами предположено, что обнаруженные в нейтронно-облученных кристаллах Be_2SiO_4 дефекты с полосой ФЛ 3.8 эВ могут быть связаны с одной из разновидностей кислородно-вакансионных центров. В результате повреждения анионной подрешетки при облучении фенакита быстрыми нейтронами ранее наблюдалось образование кислородно-вакансионных E' -центров [4]. Установленная по спектрам ЭПР особенность электронного строения E' -центров в Be_2SiO_4 связана с наличием в кристаллической решетке фенакита кремнекислородных связей [5]. С учетом данного факта люминесцентные характеристики кислородно-вакансионного центра с ФЛ 3.8 эВ могут быть объяснены в модели кислородно-дефицитных центров КДЦ, достаточно хорошо изученных в кварцевых стеклах [2]. Такими диамагнитными V_2 -центрами являются двухкоординированные атомы кремния $=\text{Si}:$, которые

обладают двумя полосами люминесценции при 4.3 и 2.7 эВ, соответствующими их синглетному и треплетному состоянию и полосой возбуждения в области 5.0 эВ (B_2 - полоса). Применимость для фенакита данной модели подтверждается обнаруженной в [4] диамагнитной природой центров с полосой оптического поглощения при 5.0 эВ, названной B_2 – полосой по аналогии с КДЦ в SiO_2 . Полоса возбуждения при 5.0 эВ ФЛ 3.8 эВ совпадает по спектральному положению с B_2 – полосой SiКДЦ в SiO_2 и обусловлена синглет-синглетным S_0-S_1 переходом. Быстрая кинетика затухания ФЛ 3.8 эВ с временем $\tau = 4.3$ нс свидетельствует о том, что излучательная релаксация КДЦ в нейтронно-облученном фенаките соответствует переходу из синглетного возбужденного состояния. Величина времени затухания данного свечения в Be_2SiO_4 коррелирует с временами затухания ФЛ, соответствующей излучательным переходам из синглетного состояния КДЦ в SiO_2 .

Остается невыясненным вопрос об отсутствии в люминесценции КДЦ нейтронно-облученного Be_2SiO_4 полосы, связанной с переходами из триплетного возбужденного состояния, которая характерна для SiКДЦ в SiO_2 . Возможным объяснением данного факта в Be_2SiO_4 является особенность перестройки структуры КДЦ, связанной с наличием двух атомов бериллия в окружении кислородной вакансии. Такие процессы релаксации в так называемую «аномальную» конфигурацию интенсивно обсуждаются в настоящее время для КДЦ в SiO_2 [6].

Заключение

Методами люминесцентной спектроскопии с временным разрешением в облученных нейтронами кристаллах Be_2SiO_4 обнаружено возникновение в спектрах ФЛ полосы с максимумом 3.8 эВ. Данная люминесценция возбуждается в полосе 5.0 эВ, предположительно отнесенной к оптическому поглощению КДЦ. Установлено, что времена затухания ФЛ 3.8 эВ совпадают с аналогичными временами для синглетных переходов из возбужденных состояний B_2 – центров в SiO_2 . Совокупность экспериментальных результатов позволяет объяснить оптические свойства КДЦ в облученном нейтронами Be_2SiO_4 в модели двухкоординированного атома кремния.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Sulimov V.B., Sokolov V.O. // J. Non-Crystalline Solids. 1995. Vol. 191. P. 260-280
2. Skuja L. // Journal of Non-Crystalline Solids. 1998. Vol. 239. P. 16-48
3. Zimmerer G. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. 1991. A308. 178
4. Зацепин А.Ф., Кортвов В.С., Калентьев В.А., Ушкова В.И. // ФТТ. 1988. т.30, №5. С.1305-1310.
5. Зацепин А.Ф., Кортвов В.С., Пилипенко Г.И., Ушкова В.И. // Вопросы атомной науки и техники, серия: Физика радиационных повреждений и радиационного материаловедения. 1983. Вып. 1(24). С. 89-91.
6. Сулимов В.Б., Соколов В.О., Дианов Е.М., Пумеллек Б. // Квантовая электроника. 1996. 23, №11. С. 1013-1019.