

УДК 535.37

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И РЕНТГЕНОВСКАЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ КОМПЛЕКСНЫХ ОКСИДОВ ПРИ СЕЛЕКТИВНОМ ФОТОННОМ ВОЗБУЖДЕНИИ

© 2015 г. В. Ю. Иванов¹*, Э. И. Зинин², В. А. Пустоваров¹

¹Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, 620002 Екатеринбург, Россия

²Институт ядерной физики СО РАН им. Г.И. Будкера, 630090 Новосибирск, Россия

*E-mail: v.ivanov@urfu.ru

Поступила в редакцию 19.01.2015 г.

Выполнено исследование фотолюминесценции видимого и УФ-диапазонов многокомпонентных бериллийсодержащих оксидов Be_2SiO_4 , BeAl_2O_4 , $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ при селективном возбуждении фотонами вакуумного ультрафиолетового (6–15 эВ) и ультрамягкого рентгеновского диапазонов (50–150 эВ). При возбуждении рентгеновскими фотонами независимо изучена рентгеновская флуоресценция в области 60–115 эВ. Анализ диссипации энергии первичных электронных возбуждений по двум каналам излучательной релаксации вторичных возбуждений позволил установить роль различных катионных подрешеток многокомпонентных оксидов в фундаментальных процессах эволюции электронных возбуждений.

Ключевые слова: фотолюминесценция, рентгеновская флуоресценция, селективное фотонное возбуждение, комплексные оксиды.

DOI: 10.7868/S0207352815100108

ВВЕДЕНИЕ

Поглощение фотонов высокой энергии в конденсированных средах сопровождается диссипацией их энергии по нескольким конкурирующим каналам. Сравнительные экспериментальные исследования таких каналов позволяют получить новое синергетическое понимание фундаментальных процессов эволюции вторичных электронных возбуждений (ЭВ). В настоящей работе путем анализа двух каналов диссипации энергии фотонов ультрамягкого рентгеновского диапазона (50–150 эВ) – фотолюминесценции видимого и УФ-диапазонов и рентгеновской флуоресценции – устанавливается роль и рассматриваются вероятные причины различной степени участия катионных подрешеток многокомпонентных оксидов Be_2SiO_4 , BeAl_2O_4 , $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ в фундаментальных процессах эволюции ЭВ.

Впервые используемый в работе подход был апробирован при анализе эволюции вторичных ЭВ в бинарном BeO . В спектрах “горячей” рентгеновской флуоресценции при возбуждении в области K -края поглощения Be зарегистрирован эффект неупругого рассеяния возбуждающих фотонов [1]. Эффект был интерпретирован как релаксация катионных экситонов вследствие сопоставимой по времени быстрой релаксации решетки. Было установлено, что потери энергии при

релаксации катионных экситонов в рентгеновской области практически совпадают с потерями энергии на релаксацию первичных ЭВ, созданных вблизи края фундаментального поглощения – анионных экситонов [2, 3]. Позже авторы [4, 5] предположили, что для многокомпонентных оксидов релаксация катионных и анионных экситонов осуществляется в одних и тех же локальных фрагментах кристаллической решетки.

Таким образом, развитый в [1–5] подход может быть применен для выявления таких структурных фрагментов и последующего анализа причин различной степени их участия в процессах эволюции ЭВ.

ТЕХНИКА И ОБЪЕКТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Спектры фотолюминесценции (СФЛ) (3–8 эВ), возбуждения люминесценции (СВЛ) (7–24 и 50–150 эВ) при температурах $T = 10$ и 300 К измерены на станции SUPERLUMI (ВУФ-возбуждение) [6] или на канале BW3 (возбуждение мягким рентгеновским излучением) [7] синхротрона DORIS (HASYLAB, DESY, Гамбург, Германия). Люминесценция при возбуждении рентгеновским излучением (3–62 кэВ) измерена на канале № 6 “Люминесценция с временным разрешением” накопителя ВЭПП-3 в Институте ядерной физики

СО РАН [8]. Измерения спектров рентгеновской флуоресценции (СРФ) в области мягкого рентгеновского излучения (70–150 эВ) выполнены на канале I511-3 синхротрона МАХ-II (МАХ-Laboratory, Лунд, Швеция) [9].

Объекты исследования – монокристаллы многокомпонентных бериллийсодержащих оксидов Be_2SiO_4 , BeAl_2O_4 , $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$, выращенные в Институте геологии и геофизики СО РАН из раствора в расплаве спонтанно или на затравку методом направленной кристаллизации в условиях обратного перепада температур В.А. Масловым и Г.В. Букиным.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Фенакит Be_2SiO_4 . Анализ спектров фотолюминесценции и рентгеновской флуоресценции кристаллов Be_2SiO_4 был подробно выполнен в [5] и в настоящей работе является отправной точкой исследования. В СФЛ кристаллов фенакита при возбуждении вблизи длинноволнового края фундаментального поглощения (ДФКП), как и в области ультрамягкого рентгена (область возбуждения остовных переходов), присутствуют две полосы свечения: 3.5 и 4.1 эВ, собственный характер которых, наряду с фактом существования нескольких типов анионных автолокализованных экситонов (АЛЭ) в Be_2SiO_4 , впервые обоснованы в [10]. Кристаллическая структура Be_2SiO_4 образована чередующимися искаженными кремний-кислородными и бериллий-кислородными тетраэдрами. В [11] было высказано предположение о том, что более интенсивная низкоэнергетичная полоса собственной люминесценции (3.5 эВ) является результатом излучательного распада анионного АЛЭ, связанного с кремний-кислородным тетраэдром. Такой АЛЭ, согласно [11], реализуется в фенаките с большей вероятностью. Менее вероятно возникновение АЛЭ в бериллий-кислородном тетраэдре. Эти автолокализованные экситоны распадаются с появлением менее интенсивной высокоэнергетичной полосы собственной люминесценции 4.5 эВ. В СРФ кристаллов фенакита при селективном возбуждении фотонами различных энергий процесс неупругого рассеяния фотонов, свидетельствующий, согласно [1–5], о реализации катионного АЛЭ в соответствующем локальном фрагменте кристаллической решетки, более выражен при возбуждении вблизи *L*-края поглощения кремния, и в существенно меньшей степени проявляется при возбуждении вблизи *K*-края поглощения бериллия. Таким образом, результаты работ [5, 10, 11] свидетельствуют о том, что в автолокализации экситонов обоих типов (анионных и катионных) участвуют обе катионные подрешетки фенакита.

Хризоберилл BeAl_2O_4 . Спектры фотолюминесценции кристаллов BeAl_2O_4 при возбуждении вблизи края ДФКП и в области остовных переходов характеризуется максимумами собственного свечения 3.9 и 5.3 эВ (рис. 1). Наблюдаемая собственная люминесценция интерпретирована как излучательный распад АЛЭ в [10]. Длинноволновая полоса свечения доминирует в спектре при возбуждении в области ДФКП. Интенсивность коротковолновой полосы свечения растет по мере увеличения энергии возбуждения (кривые 1 и 2 на рис. 1).

С целью установления роли различных катионных подрешеток хризоберилла в процессах автолокализации ЭВ проанализируем спектры рентгеновской флуоресценции, возбуждаемой в области *L*-края поглощения алюминия (рис. 2) и *K*-края поглощения бериллия (рис. 3). В обоих случаях, как и для кристалла фенакита, наблюдаются признаки проявления релаксации катионных возбуждений в виде длинноволнового плеча резонансного пика возбуждающих фотонов спектров рентгеновской флуоресценции. Потери энергии на релаксацию ЭВ, оцененные по величине длинноволнового плеча, больше в случае релаксации катионных экситонов, возбуждаемых в подрешетке бериллия. Таким образом, можно заключить, что для кристаллов хризоберилла наблюдается (так же, как и для фенакита) участие обеих катионных подрешеток в процессах релаксации ЭВ. На основании сравнения потерь энергии на автолокализацию экситонов в СФЛ и СРФ (рис. 1–3) можно предположить, что полоса собственной люминесценции 3.9 эВ кристаллов BeAl_2O_4 обусловлена излучательным распадом АЛЭ в бериллий-кислородных тетраэдрах, а полоса свечения 5.2 эВ – распадом АЛЭ в алюминий-кислородных полиэдрах.

Берилл $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$. Кристаллы берилла содержат структуры ближнего порядка, типичные для кристаллообразующих бинарных оксидов – кремний и бериллий-кислородные тетраэдры, а также алюминий-кислородные полиэдры. Спектр собственной люминесценции берилла, как и многих других сложных соединений, неэлементарен (рис. 4). В работе [10] нами выделены две компоненты спектра: 3.5 и 4.9 эВ, причем длинноволновая полоса доминирует как при фотовозбуждении в области ДКФП, так и при возбуждении в области ультрамягкого рентгена. В спектрах возбуждения собственной люминесценции берилла (СВЛ) при температуре 10 К практически отсутствуют особенности в области ожидаемого *L*-края поглощения ионов алюминия, вместе с тем, структура в области краев поглощения ионов кремния и бериллия выражена отчетливо (рис. 4, вставка).

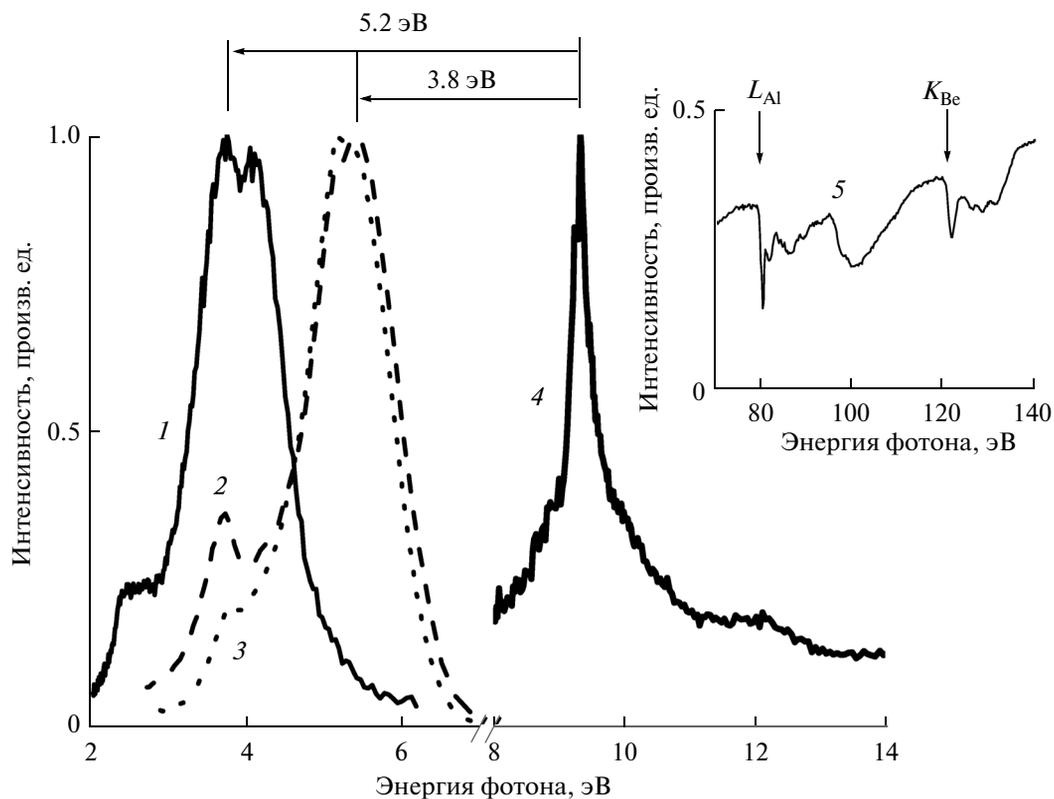


Рис. 1. Спектры фотолуминесценции (1–3) и ее возбуждения (4, 5) кристалла BeAl₂O₄ при T = 10 К. Энергия возбуждения для СФЛ: 9.5 эВ (1), 130 эВ (2) и 525 эВ (3). Энергия свечения для СВЛ – 3.5 эВ (4) и 5.2 эВ (5).

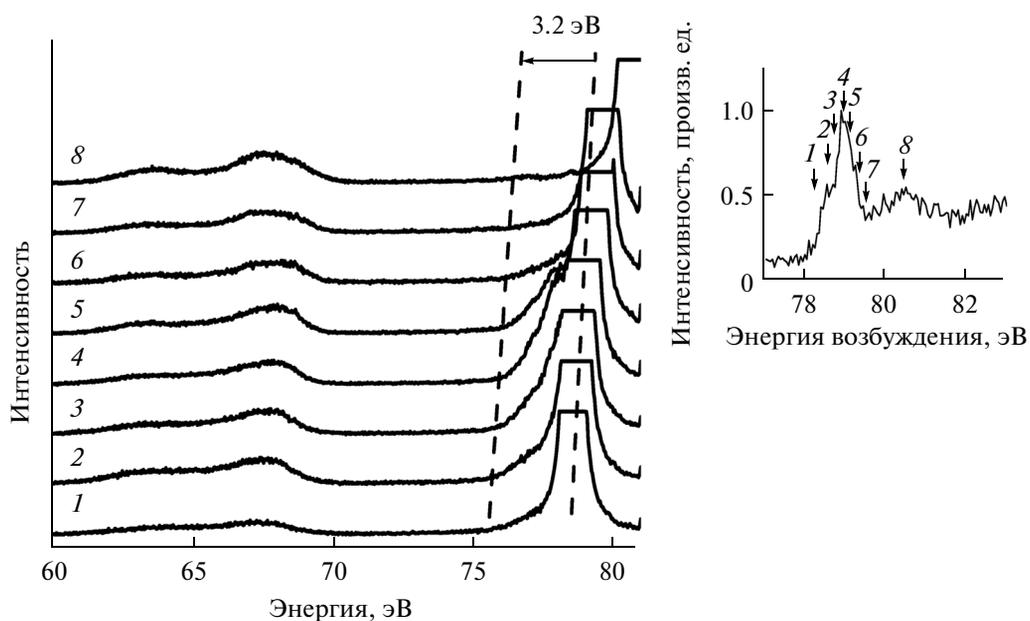


Рис. 2. Резонансно-возбуждаемые спектры рентгеновской флуоресценции кристалла BeAl₂O₄ в области L-края поглощения Al, T = 300 К.

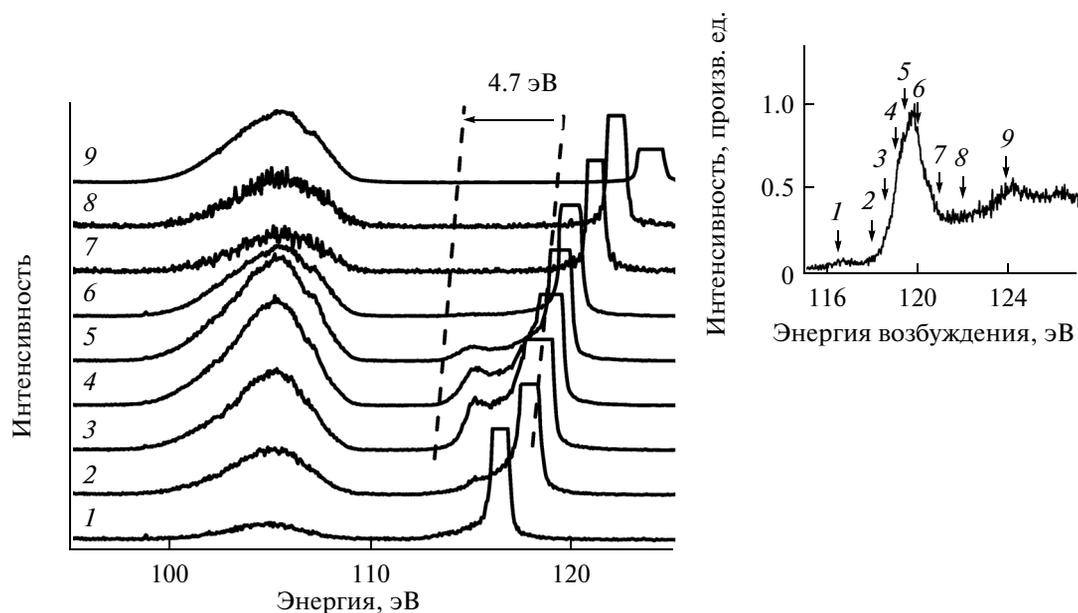


Рис. 3. Резонансно-возбуждаемые спектры рентгеновской флуоресценции кристалла BeAl_2O_4 в области K -края поглощения Be, $T = 300$ К.

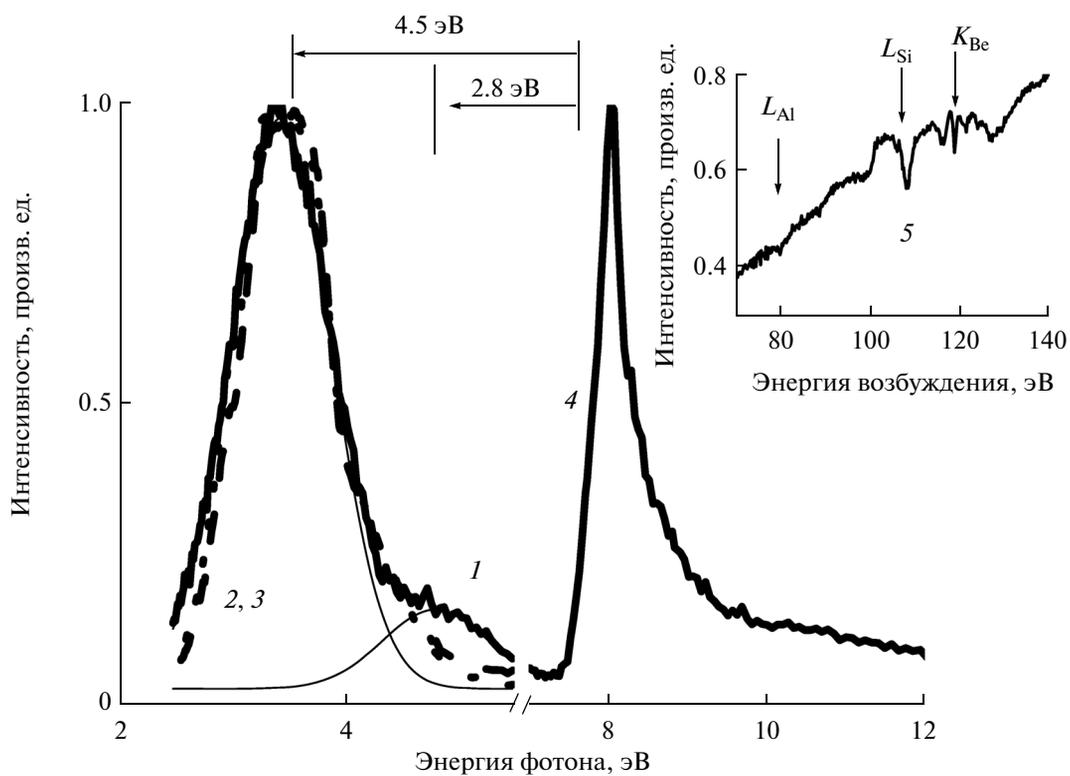


Рис. 4. Спектры фотолюминесценции (1–3) и ее возбуждения (4, 5) кристалла $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ при $T = 10$ К. Энергия возбуждения для СФЛ: 8.0 эВ (1), 130 эВ (2) и 525 эВ (3). Энергия свечения для СВЛ – 3.5 эВ (3, 4). Показано разложение кривой 1 на гауссовы составляющие.

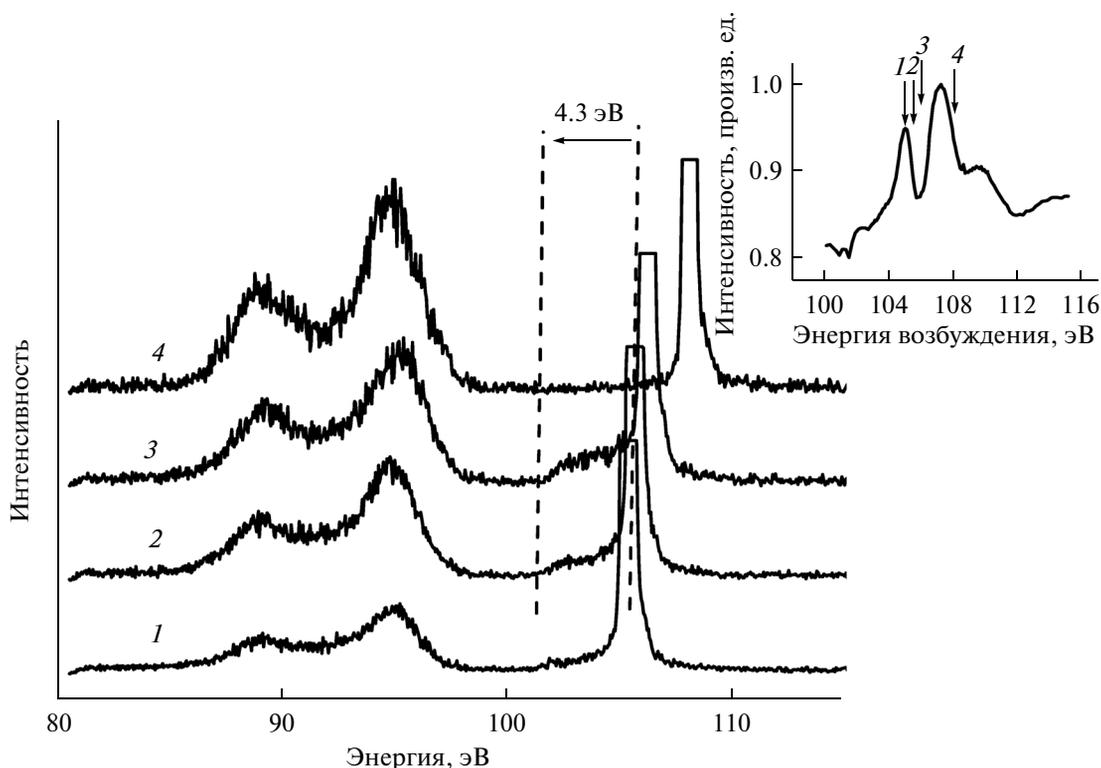


Рис. 5. Резонансно-возбуждаемые в области L -края поглощения Si спектры рентгеновской флуоресценции кристалла $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$, $T = 300$ К.

Спектры рентгеновской флуоресценции кристаллов берилла при селективном возбуждении фотонами различных энергий вблизи краев поглощения кремния и бериллия приведены на рис. 5 и 6. Анализ этих спектров позволяет отметить ряд особенностей. На рис. 5 (кривые 2 и 3) хорошо различимо длинноволновое плечо резонансного пика рассеяния при возбуждении в области L -края поглощения ионов кремния. Таким образом, в области кремний-кислородных тетраэдров кристаллической решетки берилла реализуется автолокализация катионных экситонов. Напротив, при возбуждении в области K -края поглощения бериллия (энергии около 119 эВ) не удалось наблюдать длинноволновое плечо резонансного пика рассеяния возбуждающих фотонов (кривые 3 и 4 на рис. 6). Не наблюдаются эффекты неупругого рассеяния возбуждающих фотонов и в области L -края поглощения ионов алюминия. Вместе с тем, длинноволновое плечо хорошо выражено при возбуждении в области первого из максимумов (116 эВ) спектра возбуждения рентгеновской флуоресценции на вставке к рис. 6. Для идентификации этого максимума можно принять во внимание результаты комплексного исследования (с использованием растрового электронного микроскопа) околораевой тонкой структуры спектров энергетических потерь большой группы минералов с различным катионным составом [12].

Структура спектров в области L -края поглощения кремния минералов, как правило, представлена четырьмя максимумами: A (106 эВ), B (108 эВ), C (115 эВ) и D (133 эВ). Первый пик при измерении с высоким разрешением представлен дублетом двух пиков, отстоящих на 0.45 эВ. Существование подобной структуры в [12] связывается с наличием в кремний-кислородных тетраэдрах незаполненных молекулярных орбиталей различной природы: s – пик A , p – пик B или d – максимумы C и D . Степень выраженности максимумов в спектрах, согласно [12], зависит от степени искажения кремний-кислородного тетраэдра в структуре минерала. Согласно [13], расстояния кремний-кислород в берилле – 1.5278, 1.5719 и 1.6606 Å сравнимы с длинами кремний-кислородных связей в фенаките – 1.6306, 1.6311 и 1.6357 Å [14]. Вместе с тем, принимая во внимание разницу между самой длинной и самой короткой кремний-кислородными связями в кристаллах, можно утверждать, что в случае берилла кремний-кислородные тетраэдры существенно больше искажены. Следовательно, максимум 116 эВ в спектрах возбуждения рентгеновской флуоресценции берилла (рис. 6, вставка) по энергетическому положению может соответствовать C -пику кремния. В этом случае все наблюдаемые особенности в спектрах резонансно-возбуждаемой рентгеновской флуоресценции кри-

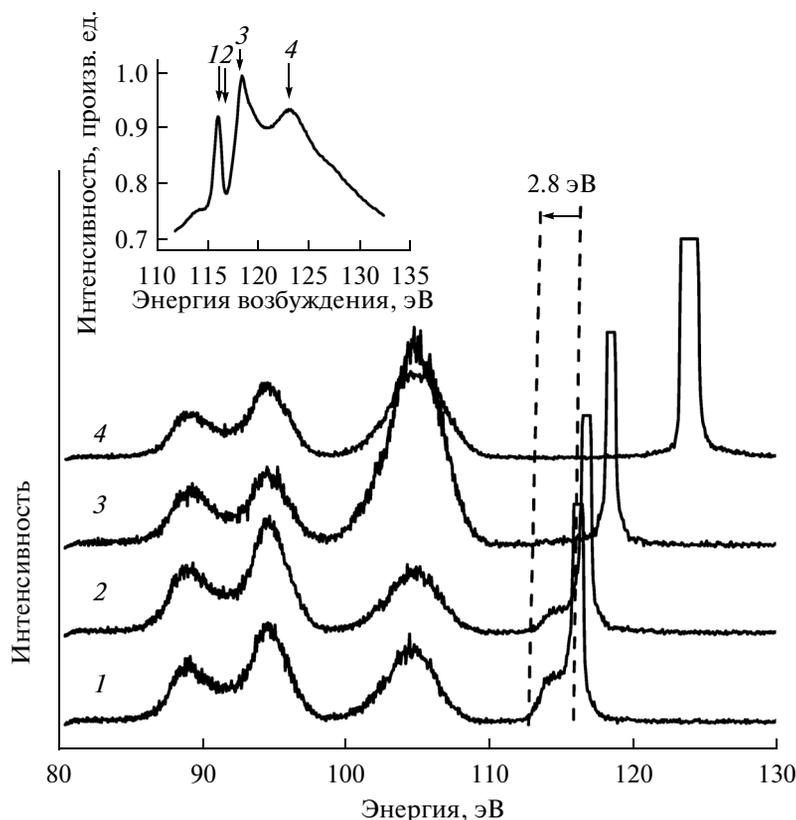


Рис. 6. Резонансно-возбуждаемые в области *K*-края поглощения Be спектры рентгеновской флуоресценции кристалла $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$, $T = 300 \text{ K}$.

сталлов берилла обусловлены эффектами в кремниевой подрешетке. То есть, автолокализация, по крайней мере, катионных экситонов осуществляется только в кремний-кислородных тетраэдрах. Если иметь в виду предположение об универсальном характере искажения решетки в некоторых областях ближнего порядка кристалла [4, 5], то и наблюдаемые полосы УФ-люминесценции берилла следует отнести к автолокализованным экситонам, формирующимся исключительно в кремний-кислородных тетраэдрах кристаллической решетки.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Таким образом, ситуация с автолокализацией анионных и катионных экситонов различается в исследованных объектах. В кристаллах Be_2SiO_4 и BeAl_2O_4 наблюдаются экспериментальные проявления АЛЭ, связанные с обеими катионными подрешетками. Напротив, в кристаллах $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ удалось наблюдать лишь АЛЭ, связанные с подрешеткой кремния. Для объяснения наблюдаемого эффекта представляется целесообразным проанализировать кристаллофизические особенности исследованных кристаллов. Как отмечалось выше, в случае фенакита и хризоберилла все ло-

кальные структурные элементы кристаллической решетки имеют пониженную симметрию. Для представителя группы кольцевых силикатов берилла ситуация иная. С одной стороны, кремний-кислородные тетраэдры структуры берилла существенно искажены. С другой стороны, длины связей Be-O и Al-O практически одинаковы (1.6555–1.6556 и 1.9162–1.9163 Å соответственно [13]). Это, вероятно, является фундаментальной причиной отсутствия в берилле экспериментальных проявлений АЛЭ, связанных с подрешетками алюминия и бериллия. Основным результатом настоящей работы находится в хорошем согласии с известной для бинарных оксидов ситуацией, когда автолокализация анионных экситонов реализуется только в соединениях с низкой локальной симметрией кристаллических фрагментов (BeO , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) и не наблюдается в высокосимметричных соединениях (MgO , CaO).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате совместного применения двух экспериментальных методов — время-разрешенной люминесцентной ВУФ-спектроскопии и рентгеновской флуоресценции при селективном возбуждении в области ДФКП или в области

основных переходов для ряда многокомпонентных оксидных кристаллов Be_2SiO_4 , BeAl_2O_4 , $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ зарегистрированы эффекты взаимосвязи процессов релаксации (автолокализации) анионных и катионных электронных возбуждений и степени симметрии локальных фрагментов кристаллической структуры. Последний фактор определяет степень участия соответствующей катионной подрешетки в фундаментальных процессах релаксации ЭВ.

Работа выполнена частично в рамках базовой части госзадания Минобрнауки РФ. Авторы благодарят М. Кирма, А. Кикаса, Т. Кьямбре (университет г. Тарту, Эстония) за помощь в экспериментах на пучках синхротронного излучения в научных центрах DESY (Гамбург, Германия) и MAX-Lab (Лунд, Швеция).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pustovarov V., Ivanov V., Kirm M. et al.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2007. V. 575. P. 172.
2. *Пустоваров В.А., Иванов В.Ю., Кирм М. и др.* // Физика твердого тела. 2001. Т. 43. № 7. С. 1189.
3. *Kikas A., Kaambre T., Kooser K. et al.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2010. V. 22. 375505.
4. *Ivanov V., Kikas A., Kaambre T. et al.* // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2010. V. 15. 012088.
5. *Иванов В.Ю., Пустоваров В.А., Кикас А. и др.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2012. № 2. С. 5.
6. *Zimmerer G.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 1991. V. 308. P. 178.
7. *Larsson B., Beutler A., Björneholm O. et al.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 1994. V. 377. P. 603.
8. *Зинин Э.И., Пустоваров В.А.* // Изв. вузов. Физика. 2006. № 4 (Приложение). С. 165.
9. *Denecke R., Vaterlein P., Bassler M. et al.* // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 1999. V. 101–103. P. 971.
10. *Иванов В.Ю., Шлыгин Е.С., Пустоваров В.А. и др.* // Физика твердого тела. 2008. Т. 50. № 9. С. 1628.
11. *Зацепин А.Ф., Кухаренко А.И., Пустоваров В.А. и др.* // Физика твердого тела. 2009. Т. 51. № 3. С. 437.
12. *Garvie L.A.G., Graven A.G., Brydson R.* // Am. Mineral. 1994. V. 79. P. 411.
13. *Соловьева Л.Н., Бакалин В.В.* // Журн. структурной химии. 1966. Т. 7. С. 469.
14. *Downs J.W., Gibbs G.V.* // Am. Mineral. 1987. V. 72. P. 769.

Photoluminescence and X-Ray Fluorescence of Complex Oxide Crystals under Selective Photon Excitation

V. Yu. Ivanov, E. I. Zinin, V. A. Pustovarov

Visible/UV photoluminescence of the multicomponent beryllium containing oxides Be_2SiO_4 , BeAl_2O_4 , $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ at the selective excitation by VUV photons (6–15 eV) or soft X-ray photons (50–150 eV) have been investigated. X-ray fluorescence (60–115 eV) after excitation with soft X-ray photons (50–150 eV) was studied independently. Comparative analysis of primary electronic excitation's energy dissipation in two channels of secondary electronic excitation's relaxation allowed to establish the role of different cation sublattices in the fundamental process of electronic excitation's evolution as well as to discuss the origin of observed experimental phenomena.