

04,09

Люминесцентные свойства нелегированных кристаллов лангасита

© Д.А. Спасский¹, Н.С. Козлова², А.П. Козлова², Е.В. Забелина^{2,¶}, О.А. Бузанов³

¹ Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

² Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС“, Москва, Россия

³ ОАО „Фомос-Материалс“, Москва, Россия

¶ E-mail: zabelina.ev@misis.ru

(Поступила в Редакцию 15 октября 2018 г.)

Исследованы оптические и люминесцентные свойства кристаллов лантан-галлиевого силиката $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, выращенных в атмосфере аргона и аргона с добавлением кислорода. Представлены результаты расчетов структуры энергетических зон, проведенные с использованием модуля CASTEP в рамках обобщенного градиентного приближения и приближения локальной плотности. Определено значение ширины оптической запрещенной зоны кристалла $E_g^{\text{опт}} = 5.1 \text{ eV}$. Показано, что при межзонном возбуждении для $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, выращенных в атмосфере аргона наблюдается полоса люминесценции с максимумом при 430 nm, тогда как для кристалла, выращенного в атмосфере аргона с добавлением кислорода, в спектре люминесценции доминируют две полосы люминесценции с максимумами при 470 и 530 nm. Природа центров свечения, отвечающих за данные полосы, обсуждается с привлечением данных расчетов электронной структуры. Показано влияние температуры на люминесцентные свойства $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$. С использованием метода термостимулированной люминесценции показано наличие ловушек в $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, определена энергия активации ловушек.

Авторы благодарны за финансовую поддержку Министерству образования и науки Российской Федерации в рамках Государственного задания ВУЗу № 3.2794.2017/ПЧ, № 11.5583.2017/ИТР (11.5583.2017/7.8), № 11.6181.2017/ИТР (11.6181.2017/7.8). Исследования оптических свойств кристаллов проведены в межкафедральной учебно-испытательной лаборатории полупроводниковых материалов и диэлектриков „Монокристаллы и заготовки на их основе“ (ИЛМЗ) НИТУ „МИСиС“. Авторы благодарны проф. М.Г. Брику за проведение расчетов электронной структуры. Расчеты были проведены с использованием возможностей Вроцлавского вычислительного центра (<http://wcss.pl>), грант No. WCSS#10117290.

DOI: 10.21883/FIT.2019.03.47233.283

1. Введение

Лантан — галлиевый силикат $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (LGS, лангасит) является синтетическим кристаллом, разработанным в начале 80-х годов для применения в качестве лазерного материала [1–3]. Однако недостаточное оптическое качество не позволило использовать лангасит для этих целей. При этом лангасит обладает уникальной комбинацией температурных, акустических и оптических свойств, что делает этот материал перспективным для использования в разных областях [1,3–5]. В частности, большое значение пьезоэлектрического коэффициента и наличие термостабильных срезов позволили использовать кристаллы LGS для фильтров и резонаторов на поверхностных и объемных акустических волнах [4,6,7].

К началу 2000-х оптическое качество кристалла было заметно улучшено [8,9], что позволило вновь рассматривать лангасит в качестве оптического материала и стимулировало исследования его оптических и люминесцентных свойств. К настоящему времени кристаллы LGS рассматриваются в качестве матрицы для фосфоров, легированных редкоземельными и переходными элемен-

тами [10–21], материала для генерации второй гармоники [22,23], а также в качестве сцинтилляционного материала [24]. В частности, частичное разупорядочение кристаллической структуры LGS приводит к уширению линий поглощения редкоземельных элементов. Этот эффект позволяет увеличить эффективность переноса энергии излучения полупроводниковой подложки к люминофору в светодиодах. По этой причине люминесцентные свойства LGS, легированных различными ионами редкоземельных примесей, например, Nd^{3+} , Eu^{3+} , Er^{3+} , Ho^{3+} , Dy^{3+} широко исследовались в [10–18].

Кристаллы лангасита изоструктурны кальциевому галлиевому германату $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$, пространственная группа симметрии $P321$, тригональная симметрия [1]. Кристаллическая структура характеризуется наличием двух слоев, перпендикулярных кристаллографической оси c . Один из слоев состоит из ионов La^{3+} , находящихся в окружении ионов кислорода, формирующих Томпсоновский куб, и ионов Ga^{3+} , расположенных в кислородных октаэдрах. Другой слой содержит два различных типа кислородных тетраэдров: один тип тетраэдров заполнен ионами Ga^{3+} и Si^{4+} в соотношении 1:1, а другой только ионами Ga^{3+} [1].

Литературные данные по люминесценции кристаллов LGS

Полоса люминесценции, nm	Полоса возбуждения, nm	Предложенная модель центра люминесценции	Ссылка на источник, дополнительная информация
420 500	205 245	Свечение АЛЭ* Полоса, связанная с дефектами структуры	[27] $T = 5 \text{ K}$
320, 380, 485, 610	α -излучение	Модель центров не предложена	
310 370 480	205 280 260	Свечение АЛЭ Дефект неизвестной природы F^+ -центры	[24] $T = 300 \text{ K}$
370 432	260 260	Ga–O тетраэдрические Ga–O октаэдрические	[28] $T = 300 \text{ K}$
429	381	Ga–O октаэдрические	[29] $T = 300 \text{ K}$

Примечание. * АЛЭ — автолокализованный экситон.

Исследование природы дефектов является важной задачей для данного кристалла. Как правило, кристаллы лангасита выращиваются в атмосфере аргона или азота с добавлением нескольких процентов кислорода. Последнее необходимо для частичного подавления испарения легколетучего субоксида галлия из расплава [9,25]. В результате выращенные кристаллы имеют желтоватый оттенок, связанный с присутствием полосы поглощения в области 480–490 nm. Кроме этой полосы еще две или более полос поглощения регистрируются в УФ-области прозрачности кристалла. Отжиг кристаллов в вакууме приводит к обесцвечиванию кристалла, а выращивание в инертной атмосфере без добавления кислорода позволяет существенно ослабить полосы поглощения [26]. Однако в последнем случае невозможно вырастить высококачественные кристаллы больших объемов из-за нестехиометричности состава, возникающего вследствие испарения оксида галлия в процессе роста. Такие кристаллы содержат большое число объемных дефектов и включений.

Несмотря на интенсивные исследования оптических и электрических свойств кристаллов лангасита, природа дефектов, отвечающих за полосы поглощения в области прозрачности, к настоящему времени остается под вопросом [26]. В связи с этим следует расширить комплекс методов исследований, в частности, применить люминесцентный метод, который позволяет проводить исследования природы дефектов в кристаллах, и может быть использован и в случае лангасита. По данным, представленным в литературе, люминесцентные свойства нелегированных кристаллов исследованы слабо, при этом данные по положению полос свечения и их количеству противоречивы и не воспроизводятся из статьи в статью (см. таблицу) [24,27–29].

Целью настоящей работы является исследование оптических и люминесцентных свойств нелегированных

кристаллов лангасита, выращенных в разных атмосферах, а также анализ этих свойств с учетом проведенных расчетов зонной структуры.

2. Материалы и методики эксперимента

Кристаллы LGS были выращены методом Чохральского в иридиевых тиглях в инертной атмосфере аргона (LGS (Ar)) и в атмосфере аргона с добавлением 2% O_2 (LGS (Ar + 2% O_2)) в компании ОАО „Фомос-Материалс“.

Спектры пропускания были измерены с использованием спектрофотометра „Cary-5000“ (Agilent Technologies) в диапазоне длин волн 200–2000 nm.

Люминесцентные свойства кристаллов исследовались при возбуждении излучением УФ/ВУФ спектрального диапазона, в том числе с использованием синхротронного излучения. Спектры люминесценции при возбуждении монохроматическим синхротронным излучением энергии 8 eV при $T = 15 \text{ K}$ были измерены на установке в канале FINEST синхротронного излучения накопителя MAX-III (Лунд, Швеция) [30].

Спектры фотолюминесценции и возбуждения люминесценции были получены с использованием лабораторной установки Института физики университета Тарту (Эстония). Источником излучения служила дейтериевая лампа D 200 VUV (Ms Scientific). Излучение монохроматизировалось с использованием первичного вакуумного монохроматора McPherson Model 234/302. Образец помещался в оптический вакуумный криостат производства ARS, который позволяет проводить измерения в температурном диапазоне 6–350 K. Люминесценция регистрировалась с использованием вторичного монохроматора Shamrock 303i (Andor Technology) и головки счета фотонов Hamamatsu H8259.

Кривые термостимулированной люминесценции (ТСЛ) измерялись после облучения кристалла электронным пучком в течение 15 min. Измерения проводились в диапазоне 5–300 К при скорости нагрева 10 K/min. Линейность нагрева обеспечивалась температурным контролером LakeShore 331. Люминесценция регистрировалась с использованием монохроматора ARC SpectraPro-2300i, оснащенного головкой счета фотонов Hamamatsu H6240.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Расчет структуры энергетических зон $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$

Расчеты зонной структуры LGS были проведены из первых принципов с использованием модуля CASTEP пакета Materials Studio [31] в рамках обобщенного градиентного приближения GGA (Generalized Gradient Approach) [32] и приближения локальной плотности LDA (Local Density Approximation) [33,34]. Максимальная энергия плоских волн в базисе была выбрана 340 eV. Электронные конфигурации, использованные для расчета, были $5s^25p^65d^16s^2$ для La, $5d^36s^2$ для Ta, $3d^{10}4s^24p^1$ для Ga и $2s^22p^4$ для O. Расчеты проводились для свехрешетки с размерами $1 \times 1 \times 2$.

При расчетах зонной структуры LGS были получены оптимизированные постоянные решетки. В случае приближения GGA $a = b = 8.4238 \text{ \AA}$, $c = 5.229 \text{ \AA}$, тогда как в случае LDA $a = b = 8.052 \text{ \AA}$, $c = 5.1248 \text{ \AA}$. Угол $\gamma = 120^\circ$ в обоих случаях. Таким образом, результаты расчета в приближении LDA ближе к данным экспериментальных измерений ($a = b = 8.162 \text{ \AA}$, $c = 5.087 \text{ \AA}$, угол $\gamma = 120^\circ$) [1].

Результаты расчета зонной структуры LGS представлены на рис. 1 и 2. Запрещенная зона определяется прямыми электронными переходами в Г-точке, то есть в центре зоны Бриллюэна (рис. 1). Расчетное значение E_g составило 3.003 eV в GGA приближении. Ширина валентной зоны (ВЗ) составляет около 8 eV. ВЗ сформирована, главным образом 2p состояниями кислорода, которые гибридизируются с состояниями 3p Si и 5d La (рис. 2). Вклад электронных состояний 3s Ga, которые также гибридизируются с 2p состояниями кислорода, заметен, в основном, в нижней части ВЗ. Ниже ВЗ расположены электронные состояния 3d Ga, 5p La и 2s O, которые формируют верхние остовные уровни. Дно зоны проводимости (ЗП) формируется, главным образом, электронными состояниями 4s Ga, тогда как при более высоких энергиях доминируют состояния 5d La. Отметим, что результаты проведенного расчета несколько отличаются от представленных в работе [35], где за формирование дна ЗП отвечают состояния 5d La. Отличие может быть связано с различными методами, использованными для расчета зонной структуры.

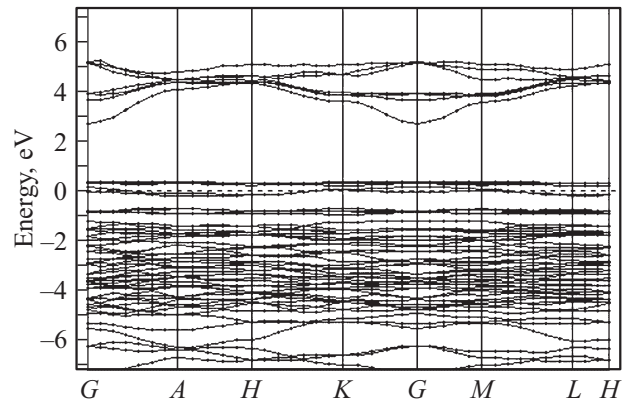


Рис. 1. Структура энергетических зон кристалла LGS.

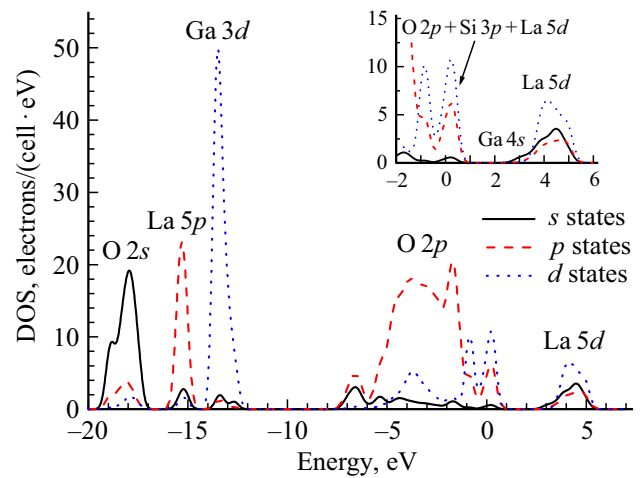


Рис. 2. Парциальные плотности электронных состояний, вносящих наибольший вклад в формирование энергетических зон LGS. На вставке представлена область потолка ВЗ и ЗП в увеличенном масштабе.

3.2. Оптические свойства $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$

Спектры поглощения $\alpha(\lambda)$ кристалла LGS ($\text{Ag} + 2\% \text{ O}_2$) были получены из измеренных спектров пропускания и представлены на рис. 3. Наличие нескольких кривых с разной интенсивностью поглощения связано с разной ориентацией образцов и, следовательно, анизотропией пропускания. Смещение максимумов обусловлено наличием в кристаллах лангасита явления дихроизма — различия поглощения волн с взаимно перпендикулярными поляризациями [1,36]. Дихроизм свидетельствует, что центры окраски в кристаллах не изотропны.

Кристалл прозрачен в видимой и ближней УФ-области, с порогом при 250 nm. В области прозрачности наблюдается четыре полосы поглощения при 280, 340, 370 и 480 nm, а также полоса в ИК-области при 1850 nm. Положение порога прозрачности при 250 nm согласуется с результатами, представленными ранее в работе [24], но заметно смещено в длинноволновую область относительно данных работы [27] — 235 nm. Сме-

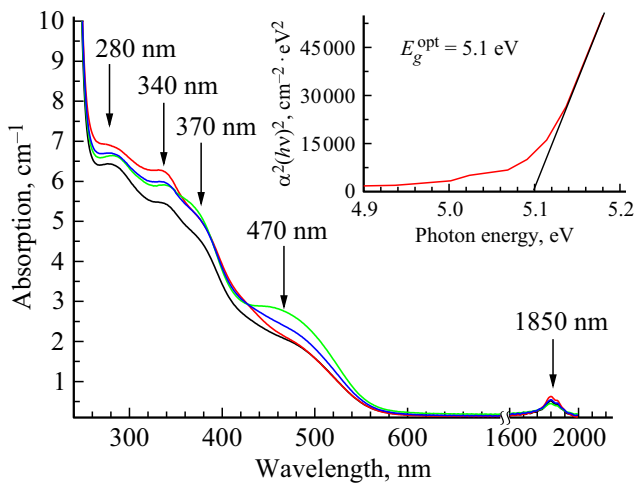


Рис. 3. Спектр поглощения кристалла LGS (Ar + 2% O₂), $T = 300$ К. На вставке — зависимость $\alpha^2(h\nu)^2$ от энергии и экстраполяция линейного участка кривой к оси абсцисс.

шение порога может объясняться разной температурой, при которой проводились измерения — 300 К в нашей работе и 8 К — в работе [27]. Уменьшение температуры обычно приводит к смещению порога поглощения в коротковолновую область из-за уменьшения величины электрон-фононного взаимодействия.

Была проведена оценка значения оптической ширины запрещенной зоны. На вставке рис. 3 представлена зависимость $(\alpha h\nu)^n$ от $h\nu$ (так называемое построение Таука), где α — коэффициент поглощения. Значение показателя степени n зависит от характера межзонных переходов. В случае кристалла LGS значение $n = 2$, что соответствует прямым разрешенным межзонным переходам, как это показано выше. Экстраполяция линейной части зависимости $(\alpha h\nu)^n$ к оси абсцисс позволяет оценить значение оптической ширины запрещенной зоны как $E_g^{\text{опт}} = 5.1$ eV. Отметим, что значение $E_g^{\text{опт}}$ более чем на 2 eV превышает значение ширины запрещенной зоны, полученное при теоретическом расчете. Недооценка ширины запрещенной зоны в расчетах хорошо известна [37] и связана с принципиальной невозможностью точно учесть все корреляционные эффекты в рамках теории функционала плотности.

3.3. Люминесцентные свойства La₃Ga₅SiO₁₄

Спектры люминесценции, измеренные с использованием синхротронного излучения энергии $E_{\text{возб}} = 8$ eV, представлены на рис. 4. Для кристалла LGS $E_{\text{возб}} > E_g$ и соответствует межзонным электронным переходам. При этом может возбуждаться как собственная люминесценция, так и люминесценция, связанная со структурными дефектами кристалла. В спектре люминесценции кристалла LGS (Ar) наблюдается одна широкая полоса с максимумом при 430 nm. Спектр люминесценции LGS

(Ar + 2% O₂) заметно отличается от LGS (Ar). Широкая полоса люминесценции смещена в длинноволновую область и имеет максимум при 530 nm. Отметим также, что спектр люминесценции LGS (Ar + 2% O₂) не является элементарным, так как на коротковолновом спаде основной полосы наблюдается плечо при 460 nm. Таким образом, атмосфера роста влияет на люминесцентные свойства кристаллов LGS.

Спектры фотолюминесценции при селективном возбуждении представлены на рис. 5 и 6. В зависимости от длины волны возбуждения для кристалла LGS (Ar) наблюдались две полосы свечения с максимумами при 430 и 470 nm. В спектрах возбуждения люминесценции наблюдается две полосы при 210 и 250 nm. Отметим, что полосы люминесценции широкие и спектрально перекрываются, вследствие чего особенности спектров

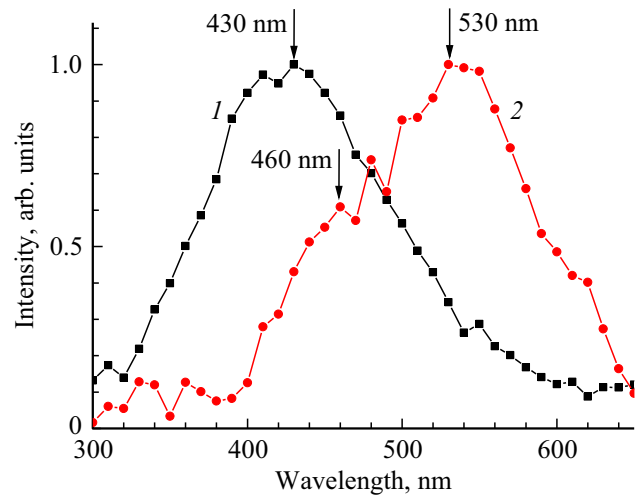


Рис. 4. Люминесценция кристаллов LGS (Ar) (1) и LGS (Ar + 2% O₂) (2), $E_{\text{возб}} = 8$ eV, $T = 15$ К.

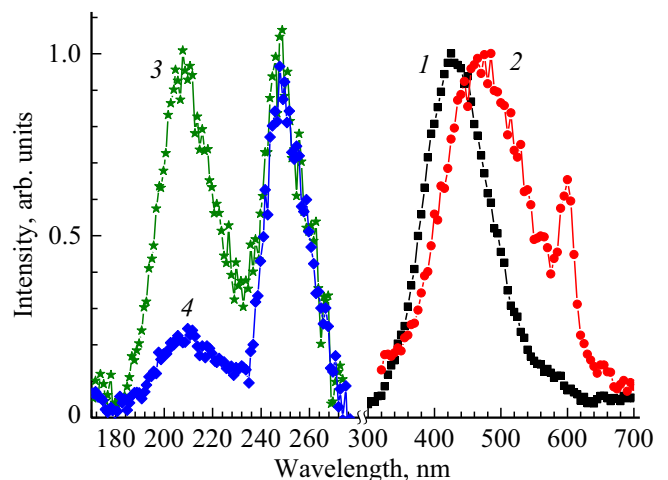


Рис. 5. Спектры люминесценции кристалла LGS(Ar) при $\lambda_{\text{возб}} = 210$ nm (1) и 250 nm (2), и спектры возбуждения при $\lambda_{\text{свеч}} = 430$ nm (3) и 510 nm (4), $T = 6$ К. Пик при 600 nm (кривая 2) связан с рассеянным светом в канале регистрации.

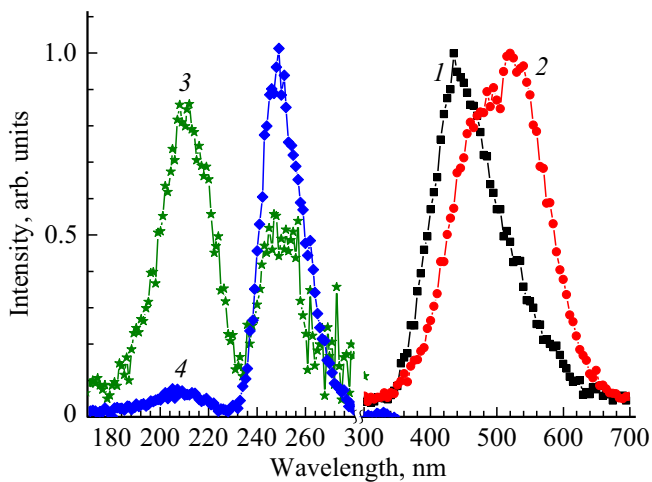


Рис. 6. Спектры люминесценции кристалла LGS (Ar + 2% O₂) при $\lambda_{\text{возб}} = 210$ нм (1) и 250 нм (2), и спектры возбуждения при $\lambda_{\text{свеч}} = 400$ нм (3) и 550 нм (4), $T = 6$ К.

возбуждения, характерные для одной полосы люминесценции, могут проявляться также в спектре возбуждения другой полосы.

Учитывая полученное выше значение $E_g^{\text{опт}} = 5.1$ eV (243 нм), можно сделать вывод, что полоса возбуждения 210 нм соответствует области фундаментального поглощения кристалла, тогда как полоса 250 нм расположена до края области фундаментального поглощения, то есть в области прозрачности кристалла. Для кристалла LGS (Ar) полоса люминесценции с максимумом при 430 нм возбуждается в полосе 210 нм, то есть в области фундаментального поглощения кристалла. Мы предполагаем, что данная полоса люминесценции имеет собственную природу и связана с излучательными переходами на регулярных комплексах кристалла. Природа собственных центров свечения, как правило, определяется природой электронных состояний, которые отвечают за формирование дна зоны проводимости и потолка валентной зоны. Согласно результатам расчета зонной структуры, дно зоны проводимости сформировано электронными состояниями галлия, тогда как потолок валентной зоны — электронными состояниями кислорода. Таким образом, экситоны автолокализуются на GaO₆ комплексах.

Полоса люминесценции при 470 нм наблюдается при возбуждении еще до края фундаментального поглощения с максимумом в спектре возбуждения при 250 нм. Таким образом, данная полоса люминесценции возбуждается в области прозрачности кристалла и связывается с центрами свечения на комплексах, включающих в свой состав дефекты кристаллической структуры.

Спектры люминесценции кристалла LGS (Ar + 2% O₂) представлены на рис. 6. Собственная люминесценция автолокализованных экситонов наблюдается при возбуждении на полосе при 210 нм. При возбуждении в области прозрачности кристалла $\lambda_{\text{возб}} = 250$ нм в спектре люминесценции наблюдается дополнительная

полоса с максимумом при 530 нм, тогда как полоса при 470 нм наблюдается в виде плеча. Спектр возбуждения для полосы 530 нм был измерен на длинноволновом спаде полосы для того, чтобы уменьшить вклад от спектров возбуждения других полос люминесценции. Однако, нами не наблюдалось новых особенностей в спектре возбуждения, что свидетельствует о том, что полосы люминесценции при 470 и 530 нм возбуждаются в полосе возбуждения при 250 нм. Центры люминесценции обеих полос включают дефекты кристаллической структуры.

По данным, представленным в литературе [38] в кристаллах лангасита, выращенных в атмосфере Ar + (1%) O₂, могут наблюдаться различные типы точечных дефектов: вакансии кислорода V_O²⁺, вакансии лантана V_{La}³⁻ и галлия V_{Ga}³⁻, антиструктурные дефекты Si_{Ga}⁺ и Ga_{Si}⁻, а также комплексы (V_O²⁺)^x — F-центры. Однако работ, посвященных влиянию атмосферы выращивания на точечные дефекты в LGS в литературе обнаружено не было.

Полоса люминесценции при 470 нм наблюдается как в кристалле LGS (Ar), так и в LGS (Ar + 2% O₂), тогда как полоса при 530 нм — только в кристалле LGS (Ar + 2% O₂). Таким образом, атмосфера роста не является определяющим фактором для проявления дефектов, которые формирует данный центр свечения. Структура точечных дефектов, а также люминесцентные свойства в зависимости от атмосферы выращивания были изучены для кристаллов изоморфных лангаситу — лантан-галлиевого танталата (La₃Ga_{5.5}Ta_{0.5}O₁₄, LGT, лангатат) [39–41]. В частности, люминесцентным методом и методом ЭПР было показано, что антиструктурные дефекты Ta_{Ga(2)}, возникающие в LGT в результате высокой температуры синтеза, являются центрами свечения. Наличие этих центров не зависит от атмосферы роста. Мы полагаем, что антиструктурные дефекты Si_{Ga}⁺ или Ga_{Si}⁻ в LGS также могут служить центрами свечения и отвечают за возникновение полосы при 470 нм.

Наличие полосы люминесценции при 530 нм зависит от атмосферы роста, а именно от наличия в ней кислорода. Аналогичная зависимость ранее наблюдалась нами для кристаллов LGT [40,41], где полоса свечения при 550 нм появляется у кристаллов, выращенных в атмосфере с кислородом. Был сделан вывод, что данная полоса связана с кислорододефицитными комплексами, возникающими из-за необходимости зарядовой компенсации неэквивалентного заселения октаэдрических узлов ионами Ga³⁺ и Ta⁵⁺. Кроме того, на основании комплексных исследований кристаллов LGT, выращенных в атмосфере Ar и Ar + (2%) O₂, в исходном состоянии и после ростовых отжигов, было показано, что основным типом дефектов в кристаллах, выращенных с добавлением кислорода являются F-центры (V_O²⁺, 2e⁻) [39]. Вероятнее всего, аналогичные типы дефектов должны наблюдаться и в кристаллах LGS (Ar + 2% O₂) и формировать центры свечения.

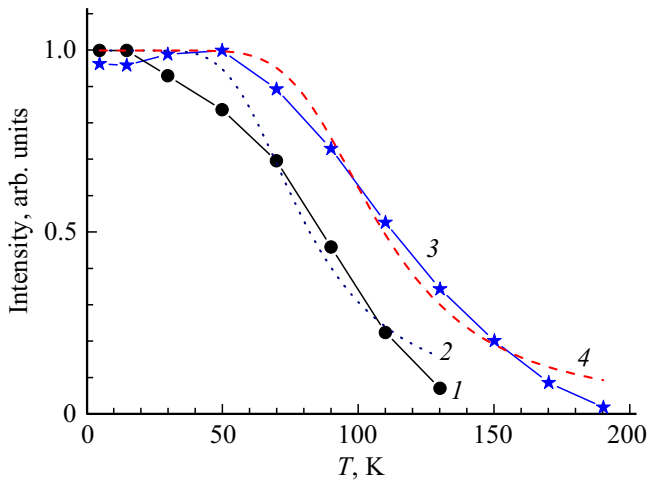


Рис. 7. Температурные зависимости интенсивности люминесценции LGS ($\text{Ag} + 2\% \text{O}_2$): $\lambda_{\text{свеч}} = 380 \text{ nm}$ при $\lambda_{\text{возб}} = 210 \text{ nm}$ (кривая 1); $\lambda_{\text{свеч}} = 550 \text{ nm}$ при $\lambda_{\text{возб}} = 250 \text{ nm}$ (кривая 3). Кривые (2) и (4) — аппроксимация с использованием формулы Мотта кривых (1) и (3) соответственно.

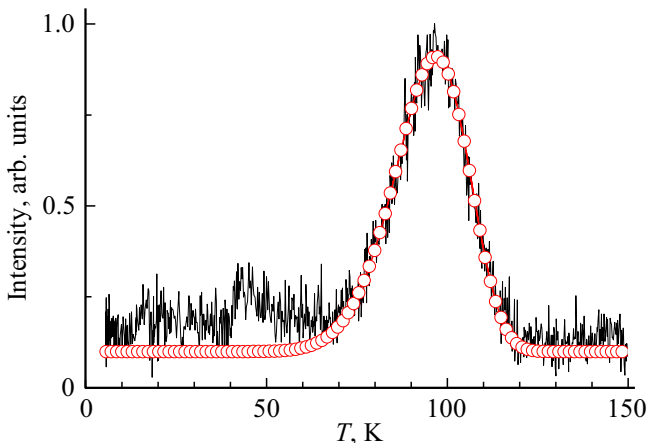


Рис. 8. Кривая ТСЛ (линия) и ее аппроксимация (полые точки) в приближении модели кинетики первого порядка для кристалла LGS ($\text{Ag} + 2\% \text{O}_2$).

Были получены температурные зависимости интенсивности люминесценции LGS ($\text{Ag} + 2\% \text{O}_2$) для полосы собственного свечения 430 nm и полосы свечения при 530 nm (рис. 7). Зависимости были измерены на коротковолновом спаде полосы 430 nm и на длинноволновом спаде полосы 530 nm , чтобы уменьшить возможный вклад от широкой полосы свечения 470 nm , которая спектрально перекрывается с этими полосами люминесценции. Видно, что интенсивность люминесценции уменьшается с увеличением температуры, что связано с процессом внутрицентрового тушения люминесценции. Интенсивность собственной люминесценции уменьшается на порядок величины при $T = 120 \text{ K}$, тогда как полоса при 530 nm показывает большую температурную стабильность и теряет в интенсивности порядок вели-

чины при $T = 170 \text{ K}$. Для определения энергии активации температурного тушения, температурные зависимости интенсивности люминесценции кристаллов LGS ($\text{Ag} + 2\% \text{O}_2$) были аппроксимированы с использованием формулы Мотта [42]

$$I = \frac{1}{1 + A \exp\left(\frac{E_0}{kT}\right)}, \quad (1)$$

где T — температура, A — коэффициент, представляющий произведение времени высвечивания люминесценции и дебаевской частоты ($\sim 10^{13} \text{ s}^{-1}$), E_0 — энергия активации процесса, k — постоянная Больцмана. Были получены следующие энергии активации процесса тушения $E_0 = 33 \text{ meV}$ для полосы 430 nm и 50 meV для полосы 530 nm (рис. 7, кривые 2 и 4). Отметим, что температурная зависимость для собственной полосы люминесценции в LGS (Ag) аналогична представленной на рис. 7, кривая 1.

Измерения термостимулированной люминесценции позволяют получить информацию о наличии ловушек в кристалле. Как правило, такие ловушки связаны с дефектами кристаллической структуры, поэтому для измерений был выбран кристалл, LGS ($\text{Ag} + 2\% \text{O}_2$), обладающий центрами окраски. Кривая термостимулированной люминесценции представлена на рис. 8. На полученной зависимости наблюдается выраженный пик ТСЛ при 95 K , а также слабый пик при 45 K . Пик ТСЛ при 95 K был аппроксимирован в приближении модели кинетики первого порядка процесса (подробнее см. [43,44]) для значений энергии активации ловушки 70 meV и частотного фактора 150 s^{-1} . Относительно малое значение величины частотного фактора связано с большим значением ширины пика ТСЛ. Вероятно, наблюдаемый пик ТСЛ представляет собой суперпозицию целого ряда элементарных пиков с близкими значениями энергии активации, которые варьируются из-за частичной разупорядоченности структуры кристалла LGS. Такое поведение характерно, например, для смешанных кристаллов, которые также характеризуются частичной разупорядоченностью структуры [45,46].

Как было упомянуто во введении, ранее проводились единичные исследования люминесцентных свойств LGS, однако, результаты, представленные в работах [24,27–29], сильно отличаются (см. таблицу). Причина наблюдаемых отличий может быть объяснена с использованием результатов, полученных в настоящей работе. В работах [24,28,29] результаты были получены при комнатной температуре. Как показано в настоящей работе, люминесценция LGS испытывает сильное температурное тушение при 300 K . Кроме того, в случае энергий возбуждения, соответствующих области прозрачности кристалла [28,29], возбуждаются только центры люминесценции, относящиеся к дефектам. Таким образом, авторы наблюдали ряд полос, связанных с центрами, включающими дефекты структуры, которые,

по-видимому, определялись условиями роста исследованных кристаллов. Результаты, полученные в условиях низких температур как при межзонном, так и при внутрizonном возбуждении были ранее представлены в [27] и хорошо согласуются с результатами, полученными в настоящей работе для кристалла LGS (Ar).

4. Заключение

Исследованы оптические и люминесцентные свойства нелегированных кристаллов лантан-галлиевого силиката. Проведенные расчеты структуры энергетических зон показали, что $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ является диэлектриком с запрещенной зоной, определяемой прямыми переходами в Г-точке зоны Бриллюэна. Определено значение ширины оптической запрещенной зоны кристалла $E_g^{\text{опт}} = 5.1 \text{ eV}$. Проведены исследования влияния атмосферы роста на люминесцентные свойства $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$. Показано, что для кристаллов, выращенных в атмосфере аргона, в спектре люминесценции доминирует полоса люминесценции с максимумами при 430 nm, связанная с собственным свечением экситонов, автолокализованных на GaO_6 комплексах. Для кристаллов, выращенных в атмосфере аргона с добавлением кислорода доминируют полосы люминесценции при 470 и 530 nm, связанные с дефектами кристаллической структуры, а именно с антиструктурными дефектами дефекты Si_{Ga}^+ или Ga_{Si}^- , а также кислорододефицитными комплексами. Показано влияние температуры на люминесцентные свойства, определены энергии активации процесса внутрицентрового температурного тушения на полосы люминесценции при 430 и 530 nm — 33 и 50 meV соответственно. С использованием метода термостимулированной люминесценции показано наличие ловушек в лангасите, энергия активации обнаруженных ловушек определена как 70 meV.

Список литературы

- [1] А.А. Каминский, Л.К. Аминов, В.Л. Ермолаев, А.А. Кононенко, В.Б. Кравченко, Б.З. Малкин, Б.В. Мильль, Ю.Е. Перлин, А.Г. Петросян, К.К. Пухов, В.П. Сакур, С.Э. Саркисов, Е.Б. Свешникова, Г.А. Скрипко, Н.В. Старостин, А.П. Шкадаревич. Физика и спектроскопия лазерных кристаллов. Наука, М. (1986). 272 с.
- [2] A.A. Kaminskii, B.V. Mill, G.G. Khodzhabagyan, A.F. Konstantinova, A.I. Okorochkov, I.M. Silverstrova. Phys. Status Solidi A **80**, 387 (1983).
- [3] A.A. Kaminskii. Phys. Status Solidi A **87**, 11 (1985).
- [4] Б.В. Гринев, М.Ф. Дубовик, А.В. Толмачев. Оптические монокристаллы сложных оксидных соединений. Институт монокристаллов, Харьков (2002). 252 с.
- [5] И.А. Андреев, М.Ф. Дубовик. Письма в ЖТФ **10**, 487 (1984).
- [6] H. Fritze, O. Schneider, H. Seh, H.L. Tuller, G. Borchardt. Phys. Chem. **5**, 5207 (2003).
- [7] H. Ohsato, T. Iwataki, H. Morikoshi, K. Kakimoto. Ceram. Int. **39**, S87 (2013).
- [8] S. Uda, O. Buzanov. J. Cryst. Growth. **211**, 318 (2001).
- [9] S. Uda, S.Q. Wang, N. Konishi, H. Inaba, J. Harada. J. Cryst. Growth. **237–239**, 707 (2002).
- [10] Z. Wang, Y. Yin, D. Yuan. J. Alloys Comp. **436**, 364 (2007).
- [11] Z. Wang, D. Yuan, X. Shi, X. Cheng, D. Xu, M. Lv, L. Pan, S. Guo. J. Cryst. Growth **257**, 141 (2003).
- [12] Q. Wang, L. Su, H. Li, L. Zheng, X. Xu, H. Tang, D. Jiang, F. Wu, J. Xu. Chin. Phys. B **21**, 026101 (2012).
- [13] Z. Wang, D. Yuan, X. Shi, X. Cheng, D. Xu, M. Lu, L. Pan. J. Cryst. Growth. **263**, 246 (2004).
- [14] S. Georgescu, O. Toma, A.M. Chinie, L. Gheorghe, A. Achim, A.S. Stefan. Opt. Mater. **30**, 1007 (2008).
- [15] Q. Wang, Zh. Wei, J. Liu, Zh. Wang, Zh. Zhang, H. Zhang, J. Wang. Conf. on Lasers and Electro-Optics Pacific Rim. ThA3-7 (2013).
- [16] А.А. Каминский. ДАН СССР. Сер. физ. **33**, 849 (1988).
- [17] X.H. Fu, Y. Che, Y.L. Li. Solid State Liquid Lasers **21**, 995 (2011).
- [18] А.А. Каминский, Г.Р. Вердун, Б.В. Мильль, А.В. Буташи. Неорган. материалы **27**, 141 (1992).
- [19] Л.Н. Алябьева, В.И. Бурков, В.А. Котов. Радиоэлектроника и электроника **62**, 175 (2017).
- [20] В.И. Бурков, Л.Н. Алябьева, Ю.В. Денисова, Б.В. Мильль. Неорган. материалы **50**, 1210 (2014).
- [21] В.И. Бурков, С.В. Гуденко, Л.Н. Алябьева. ЖЭТФ **146**, 820 (2014).
- [22] P.G. Zverev, G.V. Shilova. Book of abstracts. Laser Physics Workshop 2015. Seminar **5** (2015).
- [23] J.-X. Lui, Z.-H. Wang, W.-L. Tian, Q. Wang, Z.-G. Zhang, Z.-Y. Wei, H.-H. Yu, H.-J. Zhang, J.-Y. Wang. Chin. Phys. Lett. **32**, 014206 (2015).
- [24] Y. Futami, T. Yanagida, Yu. Fujimoto, V. Jary, J. Pejchal, Yu. Yokota, M. Kikuchi, M. Nikl, A. Yoshikawa. Opt. Mater. **34**, 1513 (2012).
- [25] O.A. Buzanov, A.V. Naumov, V.V. Nechaev, S.N. Knyazev. Proc. 1996 IEEE Int. Freq. Control Symp. **131** (1996).
- [26] Н.С. Козлова, О.А. Бузанов, Е.В. Забелина, А.П. Козлова, М.Б. Быкова. Кристаллография **61**, 275 (2016).
- [27] M. Itoh, S. Takagi, M. Kitaura, M. Fujita, N. Endo. J. Lumin. **122–123**, 205 (2007).
- [28] W. Zhang, J. Wang, Zh. Ji, H. Li, Y. Lou, S. Yao. J. Rare Earths. **28**, 420 (2010).
- [29] Y. Hu, F. Wang, H. Lin. Mater. Chem. Phys. **107**, 82 (2008).
- [30] T. Balasubramanian, B.N. Jensen, S. Urpelainen, B. Sommarin, U. Johansson, M. Huttula, R. Sankari, E. Nömmiste, S. Aksela, H. Aksela, R. Nyholm. AIP Conf. Proc. **1234**, 661 (2010).
- [31] S.J. Clark, M.D. Segall, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, M.J. Probert, K. Refson, M.C. Payne. Z. Kristallogr. **220**, 567 (2005).
- [32] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [33] D.M. Ceperley, B.J. Alder. Phys. Rev. Lett. **45**, 45 (1980).
- [34] J.P. Perdew, A. Zunger. Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).
- [35] M. Kitaura, K. Mochizuki, Y. Inabe, M. Itoh, H. Nakagawa, S. Oishi. Phys. Rev. B **69**, 115120 (2004).
- [36] А.А. Майер. Физическая химия твердого тела. Кристаллооптика. Изд-во МХТИ им. Менделеева, М. (1984). 84 с.
- [37] R.O. Jones, O. Gunnarsson. Rev. Mod. Phys. **61**, 689 (1989).
- [38] G.M. Kuz'micheva, I.A. Kaurova, V.B. Rybakov, S.S. Khasanov, A. Cousson, O. Zaharko, E.N. Domoroshchina, A.B. Dubovskii. Cryst. Res. Technol. **47**, 131 (2012).

- [39] Е.В. Забелина Неоднородности в кристаллах лантан-галлиевого танталата и их влияние на оптические свойства. Автореф. дис. М. (2017). 24 с.
- [40] D.A. Spassky, M.G. Brik, N.S. Kozlova, A.P. Kozlova, E.V. Zabelina, O.A. Buzanov, A. Belsky. *J. Lumin.* **177**, 152 (2016).
- [41] D.A. Spassky, N.S. Kozlova, A.P. Kozlova, E.V. Zabelina, O.A. Buzanov, M. Buryi, V. Laguta, K. Lebbou, A. Nehari, H. Cabane, M. Dumortier, V. Nagirnyi. *J. Lumin.* **180**, 95 (2016).
- [42] R.W. Gurney, N.F. Mott. *Trans. Faraday Soc.* **35**, 69 (1939).
- [43] V.V. Mikhailin, A.N. Vasil'ev. *Introduction to solid-state spectroscopy*. MGU, M. (1987). 191 с.
- [44] D.A. Spassky, V. Nagirnyi, V.V. Mikhailin, A.E. Savon, A.N. Belsky, V.V. Laguta, M. Buryi, E.N. Galashov, V.N. Shlegel, I.S. Voronina, B.I. Zadneprovski. *Opt. Mater.* **35**, 2465 (2013).
- [45] J. Ueda, P. Dorenbos, A.J.J. Bos, K. Kuroishi, S. Tanabe. *J. Mater. Chem. C* **3**, 5642 (2015).
- [46] O. Voloshyna, O. Sidletskiy, D. Spassky, Ia. Gerasymov, A. Belsky. *Opt. Mater.* **76**, 382 (2018).

Редактор Т.Н. Василевская