

УДК 537.35

©1994

## ТОЧЕЧНЫЕ ДЕФЕКТЫ И ИЗЛУЧАТЕЛЬНЫЙ РАСПАД НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОННЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ В BeO

*И.Н.Огородников, В.Ю.Иванов, А.В.Кружалов*

Проведено исследование элементарных точечных дефектов и излучательного распада низкоэнергетических электронных возбуждений в гексагональном широкозонном диэлектрике — оксиде бериллия. На основе анализа комплекса экспериментальных и теоретических данных показано, что в BeO как при электронной, так и при дырочной рекомбинации на собственных и примесных дефектах происходит преимущественное возбуждение автолокализованного экситона. Его излучательный распад обуславливает собственную люминесценцию BeO 4.9 eV, параметры которой не наследуют характеристики центров рекомбинации.

Проблема взаимодействия низкоэнергетических электронных возбуждений и дефектов кристаллической решетки на протяжении многих десятилетий является одной из ключевых в физике диэлектриков и полупроводников. К настоящему времени в результате многолетних усилий большого числа научных коллективов достигнута сравнительно высокая степень изученности в вопросах автолокализации, излучательной аннигиляции и безызлучательного распада электронных возбуждений на дефекты для кубических щелочно-галоидных кристаллов (ШГК) с существенно ионным типом химической связи (например, обобщающие работы [1,2]). Это обусловило помимо практической значимости заметную роль ШГК как модельных объектов для многих разделов современной физики твердого тела.

Вместе с тем результаты исследований ряда других кристаллических систем выявили их существенные отличия от модельных ШГК. Так, в широкозонных оксидных диэлектриках не обнаружено образования стабильных дефектов при распаде низкоэнергетических электронных возбуждений; в оксидном аналоге ШГК — кубическом MgO — до сих пор не обнаружено явление автолокализации ЭВ, тогда как для низкосимметричных оксидных диэлектриков (BeO [3,4], Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, YAlO<sub>3</sub> [6] и др.) выдвинута достаточно хорошо обоснованная теоретически и экспериментально концепция существования двух каналов автолокализации электронных возбуждений: при трансформации свободного (резонансного) экситона и в результате «рекомбинационной сборки» релаксированного состояния из разделенных электронов и дырок с участием дефектов. Существенные различия наблюдаются и в механизмах излучательного распада электронных возбуждений. Широкополосная УФ-люминесценция MgO обусловлена преимущественно рекомбинацией электронов на дырочных

центрах, ее параметры испытывают заметную зависимость от типа и характеристик центров рекомбинации. Напротив, широкополосные свечения низкосимметричных оксидов имеют высокий квантовый выход и приписаны излучательной аннигиляции автолокализованных экситонов, обусловливающей две широкие полосы люминесценции в УФ- и ВУФ-диапазонах спектра.

Гексагональный оксид бериллия (локальная симметрия  $C_{3v}$ ) занимает промежуточное положение между кубическими щелочноземельными оксидами ( $MgO$ ) и низкосимметричным  $Al_2O_3$  (симметрия анионных узлов  $C_{2v}$ ). В этой связи характер взаимодействия низкоэнергетических электронных возбуждений и дефектов кристаллической решетки  $BeO$  должен наследовать некоторые свойства как кубических, так и низкосимметричных оксидных систем. В сочетании с комплексом уникальных свойств это обстоятельство выдвигает  $BeO$  в ряд перспективных модельных объектов физики широкозонных диэлектриков.

Настоящая работа посвящена проблеме исследования точечных дефектов и излучательного распада низкоэнергетических электронных возбуждений в широкозонном гексагональном оксидном диэлектрике  $BeO$ .

## 1. Низкоэнергетические электронные возбуждения в $BeO$

Начиная с ранних работ [7], в  $BeO$  известно существование двух широких интенсивных полос люминесценции 4.9 и 6.7 eV. Однако лишь сравнительно недавно была выдвинута и обоснована гипотеза об обусловленности этих полос излучательным распадом двух типов автолокализованных экситонов (АЛЭ (4.9) и АЛЭ (6.7) соответственно) в области сосуществования обоих свечений [5]. Согласно результатам спектрально-кинетических исследований [3,4], АЛЭ (6.7) образуется преимущественно при релаксации свободного экситона, тогда как АЛЭ (4.9) — путем рекомбинационной сборки из разделенных электронов и дырок. При низких температурах ( $T < 70$  K) в  $BeO$  имеет место краевая люминесценция ( $E_m = 10.342 \pm 0.005$  eV), интерпретированная в [3] как излучательная аннигиляция свободных экситонов. Согласно [3], интенсивность этой люминесценции в  $10^4$  раз слабее свечения 6.7 eV, уменьшается с ростом концентрации собственных и примесных дефектов. Нагрев в диапазоне от 20 до 70 K приводит к ее тушению и одновременному разгоранию свечения 6.7 eV. Точечные дефекты могут оказывать существенное влияние на рождение, эволюцию и распад низкоэнергетических электронных возбуждений (например, люминесценция свободных экситонов в  $BeO$  уменьшается с ростом концентрации собственных и примесных дефектов), но в целом для оксида бериллия этот вопрос до сих пор исследован недостаточно.

## 2. Точечные дефекты и их основные свойства

Кристаллы  $BeO$  в исходном состоянии диамагнитны и прозрачны в широкой области спектра до 9.5 eV. Облучение подпороговым ионизирующим излучением приводит к изменению зарядового состояния дефектов в результате локализации электронов и дырок (табл. 1). Большинство точечных дефектов при этом проявляет парамагнитные свойства и дает вклад в оптическое поглощение кристалла в полосе

Таблица 1

## Точечные дефекты в оксиде бериллия

Тип дефекта	ЭПР			Оптические свойства		Температура и механизм разрушения	Условия создания
	Параметры спектра ЭПР	Условия наблюдения	Поглощение, eV	Люминесценция (возбуждение), eV			
$V^- = V_c h^+$	$S = 1/2$ изотропный, $g = 2.0117$	300 K, $X$ -диапазон	4.0 (2.1)	Не обнаружена	$V^- \rightarrow V_c h^+$	620 K Рост, облучение нейтронами	
$V^0 = V_c 2h^+$	$g_{xx} = 2.0107, S = 1$ $g_{zz} = 2.0075, D = -103.7 \text{ mT}$ $g_{yy} = 2.0154, E = -20.0 \text{ mT}$	10 K, $X$ -диапазон	Не обнаружено	То же	$V^0 \rightarrow V^- + h^+$	550 K То же	
$V_B = V_c h^+ - B^{3+}$	$S = 1$ $\langle \text{аксиальный} \rangle I$ $\langle \text{неаксиальный} \rangle II$	300 K, $X$ -диапазон	3.85(2.1)	$\mu^-$	$V_B \rightarrow V_B^- + h^+$	680 K Рост,	
$[\text{Li}]^0 = \text{Li}^+ h^+$	$S = 1/2$ $g_{  } = 2.0023, A_{  } = 1.37 \text{ MHz}$ $g_{\perp} = 2.0253, A_{\perp} = 9.50 \text{ MHz}$ СТС: ${}^7\text{Li}(I = 3/2, 92.6\%)$	То же	3.65(2.1)	$\mu^-$	$[\text{Li}]^0 \rightarrow \text{Li}^+ + h^+$	450 K рентгенитизация	
$B^{2+} = B^{3+} e^-$	$S = 1/2$ $g_{  } = 2.0035, A_{  } = 343.1 \text{ MHz}$ $g_{\perp} = 2.0044, A_{\perp} = 214.6 \text{ MHz}$ СТС: ${}^{11}\text{B}(I = 3/2, 80.4\%)$		$\mu^-$	Не обнаружено		540 K $B^{2+} \rightarrow B^{3+} + e^-$	$\mu^-$

Таблица 1 (продолжение)

Тип дефекта	ЭПР		Оптические свойства		Температура и механизм разрушения	Условия создания
	Параметры спектра ЭПР	Условия наблюдения	Поглощение, eV	Люминесценция (возбуждение), eV		
$B^{2+} = B^{3+}e^-$ ион бора в октаэдрическом междуузлии	$S = 1/2$ $g_{  } = 2.0023, A_{  } = 821.1 \text{ MHz}$ $g_{\perp} = 2.0028, A_{\perp} = 714.8 \text{ MHz}$ СТС: $^{11}\text{B}(I=3/2, 80.4\%)$	77 K, $X$ -диапазон	Не обнаружено выделенных полос	Не обнаружена	$>90 \text{ K}$ $\text{B}^{2+} \rightarrow \text{B}^{3+} + e^-$	Рост, рентгенизаци
$\text{Al}^{2+} = \text{Al}^{3+}e^-$	$S = 1/2, A_{xx} = 581.3 \text{ MHz}$ $g_{  } = 2.003, A_{yy} = 493.7 \text{ MHz}$ $g_{\perp} = 2.004, A_{zz} = 496.5 \text{ MHz}$ СТС: $^{27}\text{Al}(I=5/2, 100\%)$	300 K, $X$ -диапазон	То же	То же	$>580 \text{ K}$ $\text{Al}^{2+} \rightarrow \text{Al}^{3+} + e^-$	То же
$Zn^+ = Zn^{2+}e^-$	Изотропный, $S=1$ $g=2.0008, A_{\perp} = 901 \text{ MHz}$ СТС: $^{67}\text{Zn}(I=5/2, 4.11\%)$	77 K, $X$ -диапазон	$''$	$''$	$310 \text{ K}$ $\text{Zn}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + e^-$	$''$
$F^+ = V_a e^-$	Изотропный, $g=2.0030$ ССТС: $A_{  } = 11.2 \text{ MHz}$ 4 ядра $^9\text{Be}(I=4 \times 3/2, 100\%)$	То же	5.4	3.9(5.4)	$>900 \text{ K}$	Облучение нейтронами
$F = V_a 2e^-$	$S = 0$ основное состояние — синглет		6.6	5.0 3.4(6.0)	—	—

прозрачности. Отжиг таких дефектов заключается в делокализации носителей заряда. Табл. 1 дает полное представление о температурах отжига и схемах изменения зарядового состояния дефектов. Рассмотрим более подробно номенклатуру точечных дефектов BeO.

**Дефекты катионной подрешетки.** Сюда относятся катионные ваканции, интерстициалы и примесные ионы замещения. На их основе реализуется большое разнообразие дырочных и электронных центров. Большинство из них обнаружено и идентифицировано методами ЭПР и ДЭЯР (табл. 1). Изоморфная емкость BeO по отношению к примесям замещения низка. Наиболее характерными ионами замещения в BeO являются  $\text{Li}^+$ ,  $\text{B}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ . Предельная достигнутая концентрация этих примесей в преднамеренно легированных кристаллах не превышает  $\sim 10^{-3}$  mass%.

Дырочные центры возникают при захвате дырочного носителя заряда около изолированной катионной вакансии ( $V^0$ ,  $V^-$ ); в катионной вакансии, ассоциированной с примесью ( $V_M$ , где  $M \equiv \text{B}, \text{Al}$ ), а также около одновалентных примесных ионов ( $[\text{Li}]^0$ ). Вид и параметры спектров ЭПР (табл. 1) этих центров в основном согласуются с моделями дырочных центров в кубических щелочноземельных оксидах, согласно которым дырка локализуется около дефектов решетки на  $2p$ -орбитали одного или двух анионов.

Благодаря большому значению  $E_g$  (10.63 eV) нами впервые установлено, что оптическое поглощение дырочных центров в BeO простирается в широкой области от 1.5 до 8.5 eV. Так же как в щелочноземельных оксидах, спектры оптического поглощения различных модификаций дырочных центров  $V$ -типа BeO в области 1.5–4.5 eV практически идентичны. Следуя полуэмпирической теории Ширмера [8], оптическое поглощение может быть интерпретировано в модели полярона малого радиуса. Слабая полоса поглощения  $V_{\text{B}}$ -центра в области 2.1 eV обусловлена запрещенными правилами отбора переходами между расщепленными кристаллическим полем  $2p$ -уровнями аниона  $\text{O}^-$ . Поляризационные свойства полосы 2.1 eV свидетельствуют о том, что наблюдаются  $p_z \rightarrow p_x$ ,  $p_y$  переходы в аксиальных и неаксиальных анионах в соответствии с двумя возможными конфигурациями  $V_{\text{B}}$ -центров. Переходы в  $\text{O}^-$  ионах ранее теоретически были предсказаны Бартрэном и Ширмером [9], но обнаружены нами впервые в BeO.

В области 4.5–8.5 eV в спектре оптического поглощения  $V_{\text{B}}$ -центров зарегистрирована полоса при 6.06 eV, плавно спадающая к коротковолновой границе спектра оптического поглощения. С учетом формы кривой плотности состояний валентной зоны можно предположить, что в данной области проявляются переходы с локальных уровней в валентную зону (рис. 1). С этой гипотезой согласуются процессы фотостимулированной ионизации дырочных центров BeO, начинающиеся при энергии  $E_F > 2.5$  eV. При этом наиболее фоточувствительным оказался  $[\text{Li}]^0$ -центр ( $E_F \approx 3.65$  eV).

Электронные центры на основе гетеровалентных примесей замещения ( $\text{B}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{2+}$ ) зарегистрированы и идентифицированы методами ЭПР и ДЭЯР. Расчеты электронной структуры этих центров [10] свидетельствуют, что гетеровалентные примеси в BeO обусловливают лишь отщепление локального состояния от дна зоны проводимости. Вклад

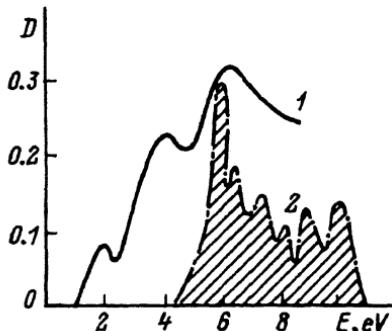


Рис. 1. Оптическое поглощение дырочного центра  $V_B$  (1) и расчетная плотность состояний валентной зоны (2).

примесных состояний в локальный уровень при этом практически отсутствует. Парциальный состав электронных состояний центров захвата  $B^{2+}$  и  $Al^{2+}$  соответствует таковому для дна зоны проводимости. Расчеты электронной структуры совершенного  $BeO$ , выполненные современными квантовохимическими методами, свидетельствуют о весьма значительном вкладе анионных состояний в парциальный состав дна зоны проводимости (30–40% [11–13]). Кроме того, для  $B^{2+}$  и  $Al^{2+}$ -центров не обнаружено выделенных полос оптического поглощения, а облучение ионизирующими излучениями приводит к возрастанию оптической плотности кристалла в широком спектральном интервале 1.5–8.5 eV.

Проведенный анализ показывает, что в  $BeO$  все дырочные центры и электронные центры на базе гетеровалентных примесей обнаруживают некоторые общие черты, связанные, вероятно, со значительной долей анионных состояний в парциальном составе локальных уровней этих центров. Подобная общность должна проявиться и при взаимодействии дефектов с низкоэнергетическими электронными возбуждениями. Характерной чертой является также отсутствие люминесценции рассмотренных дефектов при фотовозбуждении в полосе прозрачности кристалла (табл. 1).

Катионный дефект на основе изовалентной примеси замещения ( $Zn$ ) не только обусловливает отщепление локального уровня от дна зоны проводимости или потолка валентной зоны в зону запрещенных энергий, но и дает заметный вклад примесных  $s$ - и  $p$ -состояний в его парциальный состав [10]. Электронный  $Zn^{2+}$ -центр идентифицирован методом ЭПР, дырочный  $Zn^{2+}O^-$ -центр — оптическими методами [14]. Этот центр имеет характерные люминесцентные проявления. Так, в кристаллах  $BeO:Zn$  обнаружены широкополосное свечение 6.05 eV и узкий пик  $10.21 \pm 0.005$  eV в краевой люминесценции [15]. Свечение 6.05 eV возбуждается в области фундаментального поглощения и в области, примыкающей к краю фундаментального поглощения, где создаются околовпримесные электронные возбуждения. Считается установленным [3], что в  $BeO$  наблюдается эффект сосуществования связанных на примеси цинка экситонов большого и малого радиусов, состояния которых разделены потенциальным барьером. Примесь  $Zn$  в  $BeO$ , равно как изовалентные примеси в других щелочноземельных оксидах, вносит малые искажения в структуру совершенного кристалла, «модифицируя» состояния собственных электронных возбуждений (СЭ, АЛЭ)  $BeO$ .

**Дефекты анионной подрешетки.** Из точечных дефектов анионной подрешетки для монокристаллов BeO актуальны лишь центры окраски ( $F^+$  и  $F$ ) (табл. 1). Эти центры не являются биографическими, могут быть образованы по ударному механизму или путем термохимической обработки в парах бериллия [16, 17]. Дефекты имеют хорошо выделенные полосы фотовозбуждения и люминесценции (табл. 1). В отличие от других щелочноземельных оксидов, в BeO отсутствует фотоконверсия  $F \rightarrow F^+$ . Мы не обнаружили термостимулированной люминесценции образцов BeO с  $F$ -центрами после облучения при 80 К светом в  $F$ -полосе. В спектре фотопроводимости также не наблюдается полоса в области  $F$ -поглощения [17]. Это указывает на то, что синглетное возбужденное состояние  $F$ -центра расположено далеко от дна зоны проводимости, а волновая функция более компактна, чем у других оксидов.

### 3. Термоактивационные рекомбинационные процессы

До построения обоснованной концепции собственной люминесценции BeO в УФ- и ВУФ-области существовали различные, порой противоречивые, представления о термоактивационных процессах и, в частности, о термостимулированной люминесценции (ТСЛ) оксида бериллия. Используя методы оптической, термоактивационной и радиоспектроскопии, мы установили границы температурной стабильности и механизмы отжига всех известных и обнаруженных нами новых дефектов BeO (табл. 1, 2, рис. 2). Идентифицированы пики ТСЛ, обусловленные термической ионизацией электронных и дырочных центров захвата, установлены знаки и определены количественные параметры рекомбинационных процессов (табл. 2).

Анализ табл. 2 позволяет прийти к важным заключениям. Так, в кристаллах BeO, содержащих электронные и дырочные дефекты катионной подрешетки (собственные и гетеровалентные примесные дефекты), спектр ТСЛ сосредоточен в одной и той же УФ-полосе 4.9 eV,

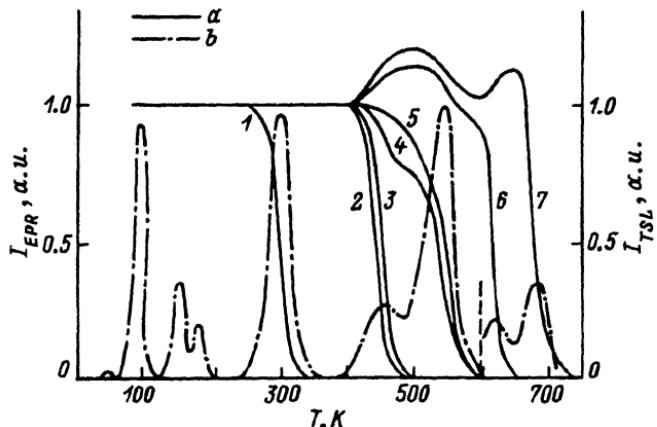


Рис. 2. Неизотермическая релаксация (a) парамагнитных центров  $Zn^{+}$  (1),  $[Li]^{+}$  (2),  $Al^{2+}$  (3),  $B^{2+}$  (4),  $V^0$  (5),  $V^-$  (6),  $V_B$  (7) и кривая ТСЛ (b) кристаллов оксида бериллия.

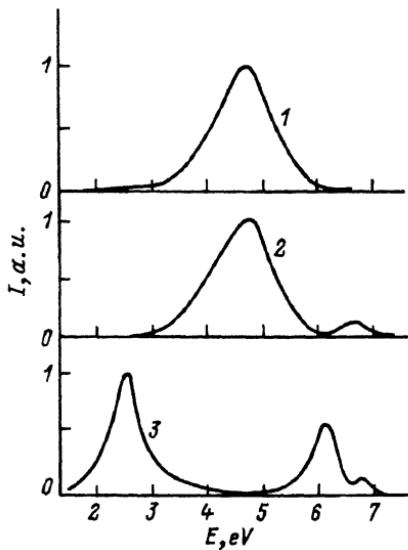
Таблица 2

## Термоактивационные рекомбинационные процессы в BeO

Тип центра захвата	$T_m$ , K	Схема делокализации	Схема рекомбинации	$E_m$ , eV	$\langle E \rangle$ , eV	$Pb\langle S \rangle$ , $s^{-1}$
$A$	90–100	$A \rightarrow A^- + h^+$	1, 2	4.9	0.20	10
			3	6.0		
			8	2.4		
$[Zn]^+$	160	$[Zn]^+ \rightarrow [Zn]^0 + h^+$	3	6.0	0.35	11
			8	2.4		
$C$	180	$C \rightarrow C^- + h^+$	1, 2	4.9	0.57–0.70	12
			3	6.0		
			8	2.4		
$Zn^+$	320	$Zn^+ \rightarrow Zn^{2+} + e^-$	4, 5, 6	4.9	0.92	12.5
			8	2.4		
$[Li]^0$	430	$[Li]^0 \rightarrow [Li]^- + h^+$	1, 2	4.9	1.45–1.47	15–16
$B^{2+}$	510	$B^{2+} \rightarrow B^{3+} + e^-$	5, 6	4.9	1.50–1.77	12–17
			7	3.4		
$Al^{2+}$	580	$Al^{2+} \rightarrow Al^{3+} + e^-$	5, 6	4.9	1.60–1.70	13–17
			7	3.4		
$V^0$	600	$V^0 \rightarrow V^- + h^+$	4, 9	9	–	–
$V^-$	620	$V^- \rightarrow V^{2-} + h^+$	4, 9	9	–	–
$V_B$	680	$V^- - B \rightarrow V^{2-} - B + h^+$	4, 9	9	–	–

**Примечание.**  $A$  — дырочный центр, не обнаруживающий явной связи с собственными и примесными дефектами и предположительно интерпретируемый как АЛД;  $C$  — непримесный дефект; ЦЗЛ — центр зеленой люминесценции. Схемы рекомбинации: 1)  $h^+ + (e^- - B^{3+}) \rightarrow e_s^0 \rightarrow h\nu$ , 2)  $h^+ + (e^- - Al^{3+}) \rightarrow e_s^0 \rightarrow h\nu$ , 3)  $h^+ + (e^- - Zn^{2+}) \rightarrow e_{Zn}^0 \rightarrow h\nu$ , 4)  $e^- + (h^+ - Li^+) \rightarrow e_s^0 \rightarrow h\nu$ , 5)  $e^- + (h^+ - V^{2-}) \rightarrow e_s^0 \rightarrow h\nu$ , 6)  $e^- + (h^+ - V - B^{3+}) \rightarrow e_s^0 \rightarrow h\nu$ , 7)  $e^- + (h^+ - F) \rightarrow (F)^* \rightarrow F^+ + h\nu$ , 8)  $h^+ + (e^- - Zn^{2+}) \rightarrow (ЦЗЛ)^* \rightarrow ЦЗЛ + h\nu$ , 9) рекомбинация дырок на дефектах решетки.

совпадающей с таковой для стационарной УФ-люминесценции BeO. Лишь при 100 К в спектре ТСЛ наблюдается небольшой вклад ВУФ-люминесценции 6.7 eV (рис. 3), т.е. в отличие от кубического MgO в оксиде бериллия реализуется уникальная ситуация: как дырочная, так и электронная рекомбинация на гетеровалентных примесных и собственных ( $V$ -типа) дефектах приводит к возбуждению АЛЭ (4.9), последующая излучательная аннигиляция которого обусловливает люминесценцию 4.9 eV. При  $T > 250$  К в ТСЛ реализуется лишь рекомбинационный канал генерации АЛЭ (4.9). Наблюдение в спектрах ТСЛ при 100 К слабой полосы 6.7 eV в рекомбинационных процессах свидетельствует о крайне незначительной, но отличной от нуля вероятности генера-



**Рис. 3.** Спектральный состав ТСЛ  $T > 250$  К (1),  $T < 200$  К (2, 3) для кристаллов ВеО с любыми собственными и примесными дефектами катионной подрешетки (1, 2) и для ВеО:Зн (3).

ции АЛЭ (6.7) в рекомбинационных процессах. В таком случае характерная для стационарной люминесценции ВеО термостимулированная трансформация АЛЭ (6.7) → АЛЭ (4.9), происходящая при 150–230 К путем термодиссоциации АЛЭ (6.7) на разделенные компоненты с последующей рекомбинационной сборкой АЛЭ (4.9), должна проявляться и в кинетике ТСЛ. Действительно, для ТСЛ при 180 К обнаружена тенденция вариации средней энергии термической активации  $\langle E \rangle(T)$  в зависимости от степени дефектности кристалла (табл. 2). Проведенные нами [18] теоретические расчеты позволили однозначно связать это с трансформацией АЛЭ в ВеО.

Для кристаллов ВеО, содержащих дефекты, обладающие люминесцентными проявлениями ( $F$ ,  $F^+$ ,  $Zn^{2+}O^-$ ) (табл. 1), в спектрах ТСЛ зафиксированы активаторные полосы люминесценции: люминесценция  $F$ -центров и свечение околовпримесных экситонов.

При относительно низких температурах в ВеО, кроме термостимулированных рекомбинационных процессов, обнаружена междефектная туннельная рекомбинация, сопровождающаяся туннельной люминесценцией. Нами установлено, что туннельная рекомбинация обусловлена, с одной стороны, дефектами  $A$  и  $C$ , а с другой стороны, высокотемпературными электронными  $B^{2+}$  и  $Al^{2+}$  центрами (табл. 1). Спектр туннельной люминесценции совпадает с таковым для стационарной УФ-люминесценции ВеО, а ее температурная стабильность определяется отжигом  $A$ - и  $C$ -дефектов (150–180 К) (рис. 4). В кристаллах ВеО:Зн спектр туннельной люминесценции содержит активаторные полосы, а ее температурные границы определяются термической стабильностью  $Zn^{2+}O^-$ -центров (рис. 2, 4).

#### 4. Влияние дефектов на излучательный распад низкоэнергетических электронных возбуждений

Роль точечных дефектов не выглядит однозначно. Особо это касается «косвенных» активаторов. С одной стороны, введение точечных дефектов приводит к возрастанию вклада от «рекомбинационной сборки» в люминесцентный процесс, что наиболее ярко проявляется в эффектах запасания (ТСЛ). С другой стороны, рост степени дефектности кристалла приводит к росту вклада безызлучательного канала релаксации электронных возбуждений и соответствующему снижению интенсивности УФ- и ВУФ-люминесценции BeO. На рис. 4 представлена УФ- и ВУФ-люминесценция BeO с различной концентрацией активаторов в температурной области трансформации АЛЭ. Анализ рис. 4 свидетельствует о превалирующей роли второго процесса. На рис. 5 представлена обобщенная схема взаимодействия элементарных точечных дефектов BeO и низкоэнергетических электронных возбуждений. Возбуждение собственных свечений 4.9 и 6.7 eV в термоактивационных рекомбинационных процессах может рассматриваться как косвенное свидетельство существования в оксидах берилля актолокализованных дырок (АЛД). Не имея прямых экспериментальных подтверждений этого факта, отметим лишь, что наблюдаемая ситуация в определенной мере типична для низкосимметричных оксидов. Так, например, в [19] приведена сумма косвенных доказательств существования в  $\text{Al}_2\text{O}_3$  АЛД, участвующих в термоактивационных рекомбинационных процессах.

Таким образом, исследование элементарных точечных дефектов BeO и излучательного распада низкоэнергетических электронных возбуждений показало, что в BeO реализуется уникальная ситуация, когда при электронной и дырочной рекомбинации на «косвенных активаторах» происходит преимущественное возбуждение одного и того же АЛЭ (4.9), излучательная аннигиляция которого обусловли-

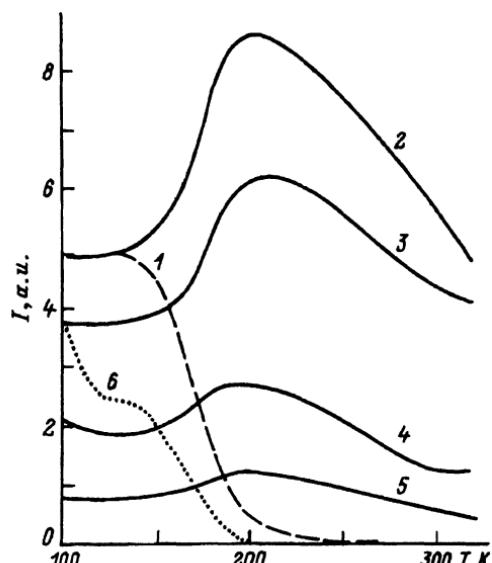


Рис. 4. Температурная зависимость стационарной люминесценции 6.7 (1) и 4.9 eV (2-5) в области трансформации актолокализованных экситонов и эффективность междефектной туннельной рекомбинации (6) для номинально чистых (2) и содержащих парамагнитные дефекты ( $V^-$ ,  $V_B$ ,  $[\text{Li}]^0$ ,  $\text{Al}^{2+}$ ,  $\text{B}^{2+}$ ) общей концентрацией 3 (3), 10 (4) и 30 усл.ед. (5) кристаллов BeO.

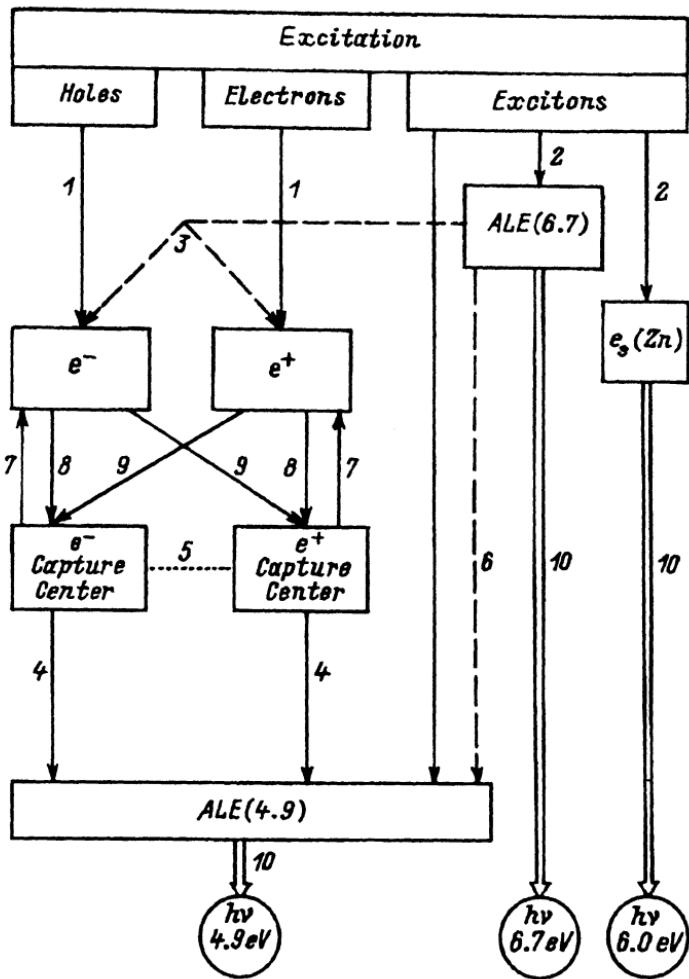


Рис. 5. Общая схема взаимодействия низкоэнергетических электронных возбуждений и точечных дефектов в оксиде бериллия.

Стадии: термализация (1), релаксация (2), термодиссоциация (3), рекомбинационная сборка (4), междефектная туннельная рекомбинация (5), трансформация АЛЭ (6), делокализация (7), локализация (8), рекомбинация (9), излучательная аннигиляция АЛЭ (10).

вает собственную люминесценцию BeO при 4.9 eV. Характеристики УФ-люминесценции 4.9 eV не наследуют параметров центров рекомбинации. Данная ситуация кардинально отличается от таковой, например, для кубического MgO. Одной из причин этого является, вероятно, специфика электронного строения совершенного кристалла и особенности электронной структуры точечных дефектов BeO.

Авторы признательны Б.В.Шульгину за поддержку, С.В.Горбунову и И.Н.Анцыгину за помощь и участие в работе. Все измерения проведены на кристаллах, любезно предоставленных В.А.Масловым.

## Список литературы

- [1] Лущик Ч.Б., Витол И.К., Эланго М.А. // УФН. 1977. Т. 122. № 2. С. 223–251.
  - [2] Лущик Ч.Б., Лущик А.Ч. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах. М.: Наука, 1989. 264 с.
  - [3] Иванов В.Ю., Фельдбах Э.Х., Горбунов С.В. и др. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 9. С. 2728–2733.
  - [4] Ivanov V.Yu., Pustovarov V.A., Kruzhakov A.V. et al. // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. 1989. V. A.282. P. 559–562.
  - [5] Горбунов С.В., Яковлев В.Ю., Кружаков А.В. и др. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 10. С. 2942–2946.
  - [6] Кузнецов А.И., Намозов Б.Р., Мюрк В.В. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 10. С. 3030–3036.
  - [7] Albrecht H.O., Mandeville C.E. // Phys. Rev. 1954. V. 94. N 3. P. 776–777.
  - [8] Schirmer O.F. // J. Phys. C: Sol. St. Phys. 1978. V. 11. N 2. P. L65–L68.
  - [9] Bartram R.H., Swenberg C.E., Fournier J.T. // Phys. Rev. 1965. V. 139. P. A941–A952.
  - [10] Кружаков А.В., Лобач В.А., Огородников И.Н., Рубин И.Р. // ЖПС. 1989. Т. 51. № 6. С. 997–1001.
  - [11] Васильев А.Н., Топорнин К.Б., Эварестов Р.А. // Опт. и спектр. 1980. Т. 48. № 2. С. 277–282.
  - [12] Заморский М.К., Китык И.В. // ЖПС. 1989. Т. 48. № 1. С. 143–146.
  - [13] Кулябин Б.Е., Лобач В.А., Кружаков А.В. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 12. С. 3685–3687.
  - [14] Огородников И.Н., Иванов В.Ю., Кружаков А.В. // ЖПС. 1991. Т. 54. № 4. С. 605–610.
  - [15] Иванов В.Ю., Анцыгин И.Н., Горбунов С.В. и др. // Опт. и спектр. 1988. Т. 64. № 4. С. 949–951.
  - [16] Горбунов С.В., Гиниятулин К.Н., Кружаков А.В. и др. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 2. С. 606–608.
  - [17] Gorbulov S.V., Kruzhakov A.V., Springis M.J. // Phys. Stat. Sol. B. 1987. V. 141. N 1. P. 293–301.
  - [18] Огородников И.Н., Кружаков А.В., Маслов В.А. // ЖТФ. 1994. Т. 64. № 3 (в печати).
  - [19] Кулис П.А. // Термоактивационная спектроскопия дефектов в ионных кристаллах: Сб. научн. тр. Рига, 1983. С. 97–108.

Уральский государственный технический университет  
Екатеринбург

Поступило в Редакцию  
12 апреля 1994 г.