

РЕЛАКСАЦИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ
В ОКСИДЕ БЕРИЛЛИЯ.
II. РЕЛАКСАЦИЯ ЭКСИТОНОВ
НА ИЗОВАЛЕНТНЫХ ПРИМЕСЯХ

© В.Ю.Иванов, В.А.Пустоваров, С.В.Горбунов,
С.В.Кудряков, А.В.Кружалов

Уральский государственный технический университет,
620002 Екатеринбург, Россия
(Поступила в Редакцию 3 июня 1996 г.)

Для легированных изовалентными примесями Mg и Zn кристаллов BeO проведен комплекс люминесцентно-оптических исследований в температурном диапазоне 10–600 К и интервале энергий 5–36 eV с использованием синхротронного излучения. Дан анализ селективных спектров возбуждения люминесценции, кинетических параметров и температурных зависимостей выделенных свечений. На основе этого с учетом предложенных в первой работе настоящего цикла модельных представлений об автолокализации экситонов в BeO показано существование в оксиде бериллия двух типов связанных на примеси экситонов большого и малого радиусов, определены пути их создания и предложены модели. Используя F-центр в качестве люминесцирующего зонда, экспериментально изучены экситонные и электронно-дырочные механизмы передачи энергии в BeO.

В первой работе настоящего цикла [1] для номинально чистых кристаллов BeO выполнен комплекс люминесцентно-оптических исследований и на базе анализа полученных результатов предложены модели автолокализованных экситонов (АЛЭ), а также установлен факт сосуществования экситонов большого и малого радиусов. Предлагаемая работа подводит итоги изучения влияния изовалентных примесей на процесс релаксаций электронных возбуждений (ЭВ) в оксиде бериллия.

Известно, что изоэлектронные примеси в кристаллах полупроводников и диэлектриков позволяют в широких пределах управлять их свойствами. Например, изовалентные примеси в широкозонных оксидах существенно влияют на каналы релаксации и распада электронных возбуждений, что приводит к изменению спектрально-люминесцентных характеристик материалов, в частности к появлению новых полос свечения, имеющих существенный стоксовый сдвиг относительно длинноволнового края фундаментального поглощения (ДК-ФП) [2–4]. Кроме того, известен факт доявления дополнительной структуры краевого свечения и проявления эффекта сосуществования связанных с изовалентной примесью экситонов большого и малого радиусов в кристаллах MgO–Ca [5].

Монокристаллы BeO обладают интенсивными полосами люминесценции с максимумами 4.9 и 6.7 eV при фото-, катодо- и рентгеновском возбуждениях. Согласно [1], эти доминирующие полосы свечения обусловлены излучательным распадом двух типов АЛЭ, отличающихся конфигурацией дырочного компонента в локальной области искажения регулярной решетки. Введение в кристаллы оксида бериллия изовалентной примеси цинка приводит к появлению в спектрах рентгено- и катодолюминесценции дополнительной полосы свечения с максимумом 6.0 eV [6,7]. Кроме того, в BeO-Zn при температуре 10 K в спектрах катодолюминесценции обнаружена более сложная по сравнению с неактивированным кристаллом структура краевого свечения, и выдвинуто предположение о возможности сосуществования связанных на примеси экситонов большого и малого радиусов [6]. Для выяснения природы дополнительных полос люминесценции, возникающих при введении в кристаллы BeO изовалентных примесей, и с целью создания общей картины динамики ЭВ в BeO , который в силу простоты строения можно считать модельным, нами проведен комплекс люминесцентных исследований. В настоящей статье представлены результаты изучения спектров люминесценции легированных изовалентными примесями Zn и Mg кристаллов оксида бериллия, проведен анализ спектров селективного возбуждения в вакуумной ультрафиолетовой (ВУФ) области спектра, температурных зависимостей, кинетических параметров свечений. Сделан вывод о существовании в BeO двух типов связанных на примеси экситонов и обсуждаются их модели. Ввиду низкой изоморфной емкости легирование кристаллов BeO определенной примесью в широком диапазоне концентраций затруднено. Однако обнаруженная нами в работе [8] люминесценция F -центра в BeO и возможность варьирования концентрации F -центров в диапазоне $10^{15} - 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ позволяют использовать метод люминесцирующего зонда при исследовании процессов передачи энергии в оксиде бериллия, выявить вклад экситонных и электронно-дырочных механизмов.

1. Образцы и аппаратура

Объекты настоящего исследования выращены по методике [9] из раствора в расплаве вольфрамата натрия В.А. Масловым. Легирование осуществлялось путем добавления в шихту оксида цинка или магния в количестве 2 wt.%. Контроль вхождения примеси в решетку BeO проводился методом лазерной масс-спектрографии. Были достигнуты следующие уровни содержания примесей (ppm): Zn — 350, Mg — 1000. Это более чем на порядок превышало уровни содержания этих же примесей в нелегированных кристаллах. Аппаратура и методика обработки результатов экспериментов описаны в [1]. F -центры в BeO создавались путем аддитивного отжига кристаллов в парах бериллия при 1900°C [8]. Концентрация F -центров определялась по спектрам поглощения с использованием формулы Смакулы и составляла $1 \cdot 10^{15} - 3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

2. Экспериментальные результаты

При легировании кристаллов изовалентными примесями Mg и Zn было обнаружено появление новых полос люминесценции 4.3 и 6.0 eV соответственно (рис. 1). Одновременно в краевой люминесценции BeO-Zn при 10 K зарегистрирован пик при 10.21 ± 0.01 eV (рис. 2), при этом интенсивность пика 10.34 eV, наблюдаемого в нелегированных кристаллах, снизилась более чем в 2 раза.

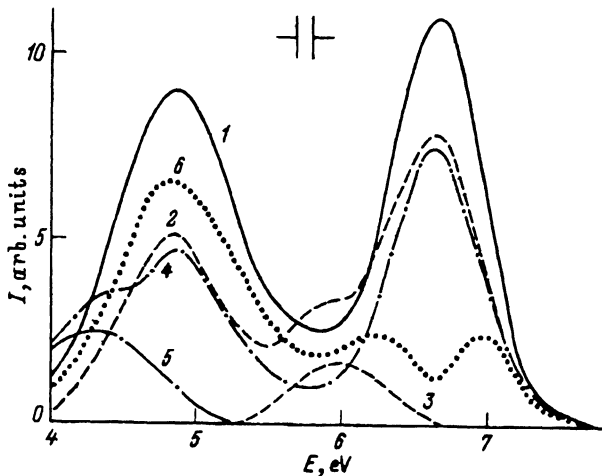


Рис. 1. Спектры рентгенолюминесценции кристаллов BeO (1), BeO-Zn (2, 3), BeO-Mg (4, 5) и BeO с F-центрами (6) при $T = 80$ K. Кривые 3 и 5 получены разложением по методу Аленцева-Фока.

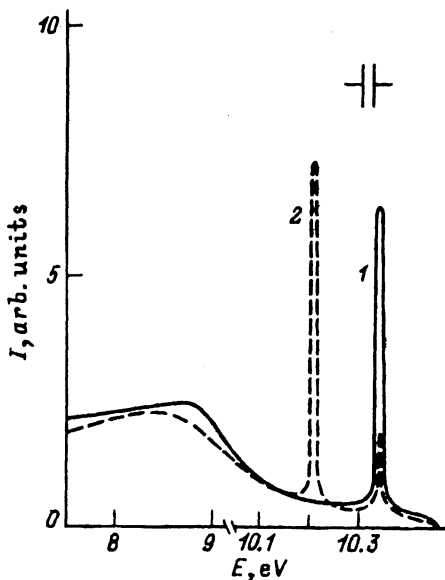


Рис. 2. Спектры краевой катодолуминесценции кристаллов BeO (1) и BeO-Zn (2) при $T = 10$ K.

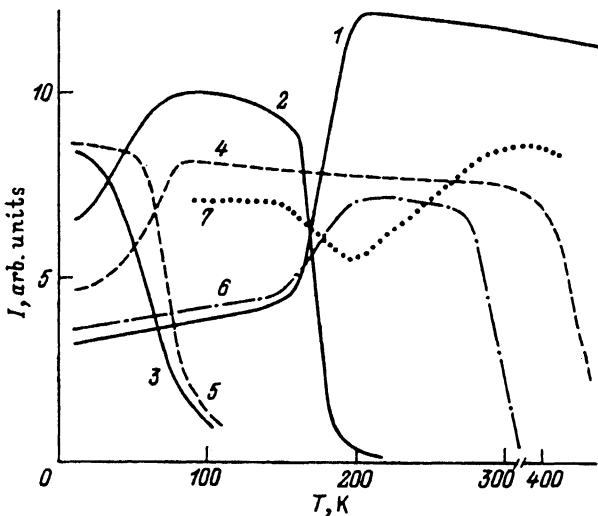


Рис. 3. Температурные зависимости рентгенолюминесценции и краевой катодолуминесценции в полосах 4.9 (1), 6.7 (2) и 10.342 eV (3) в BeO, 6.05 (4) и 10.2 eV (5) в BeO-Zn, 4.3 eV (6) в BeO-Mg и 3.4 eV (7) в BeO с F-центрами.

Рентгенолюминесценция кристаллов BeO существенно поляризована: в полосе 4.9 eV степень поляризации $P = -60 \pm 5\%$, в полосе 6.7 eV $P = -75 \pm 5\%$. Свечения, связанные с примесями, поляризованы слабее: в полосе 4.3 eV $P = -40 \pm 5\%$, а в полосе 6.0 eV $P = -22 \pm 5\%$.

Температурные зависимости квантового выхода люминесценции BeO обнаруживают две характерные области (рис. 3). В диапазоне 20–70 K тушение линии краевой люминесценции 10.34 eV сопровождается одновременным разгоранием свечения 6.7 eV. Энергии активации обоих процессов приблизительно совпадают (20 ± 2 meV). В этом же интервале температур с несколько большей энергией активации (22 ± 2 meV) осуществляются тушение линии краевой люминесценции 10.21 eV и разгорание свечения 6.0 eV в кристаллах BeO-Zn. В области температур 160–200 K наблюдается перераспределение интенсивностей полос 6.7 и 4.9 eV. Энергия активации процесса тушения люминесценции 6.7 eV составляет 240 meV и близка к энергии активации разгорания свечения 4.9 eV. Люминесценция 4.3 eV в кристаллах BeO-Mg тушится при $T > 270$ K. Свечение 6.0 eV в кристаллах BeO-Zn термически стабильно вплоть до 400 K.

В области прозрачности кристалла ($E_g = 10.61$ eV при 300 K [10]) основные полосы люминесценции BeO не возбуждаются в отличие от свечений 4.3 eV (BeO-Mg) и 6.0 eV (BeO-Zn), область наиболее эффективного возбуждения которых 9–10 eV примыкает к ДКФП (рис. 4). В области межзонных переходов спектр возбуждения люминесценции (СВЛ) 6.0 eV не отличается от спектра возбуждения полосы 6.7 eV (рис. 5).

Кинетика катодолуминесценции 6.0 eV в кристаллах BeO-Zn имеет безынерционное разгорание и экспоненциальное затухание с постоянной времени 310 μ s, неизменной в диапазоне температур от 80 до 400 K. Тушение свечения 6.0 eV при $T > 400$ K в BeO-Zn происходит в основном за счет уменьшения времени затухания, которое подчиняется моттовскому закону с энергией активации 800 meV.

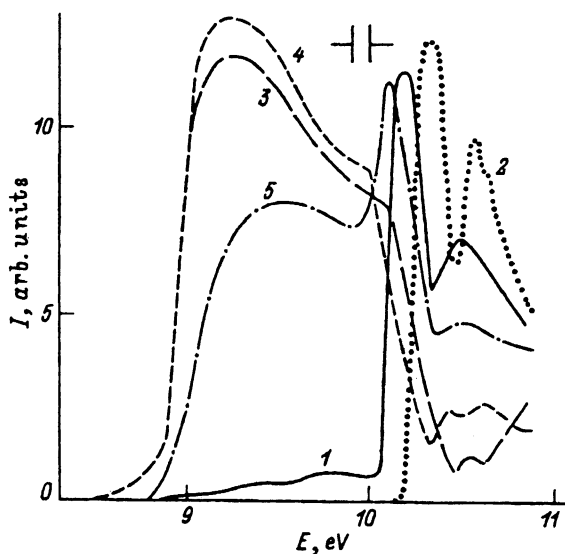


Рис. 4. Спектры возбуждения полос люминесценции 49 (1) и 6.7 eV (2) в BeO, 6.05 eV (3, 4) в BeO-Zn и 4.3 eV (5) в BeO-Mg при $T = 80$ (2, 3) и 300 K (1, 4, 5).

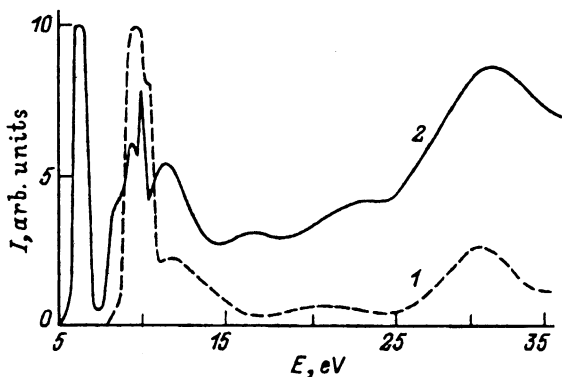


Рис. 5. Спектры возбуждения люминесценции 6.0 eV (1) в BeO-Zn и F-люминесценции 3.4 eV (2) в аддитивно-окрашенных кристаллах BeO при 300 K.

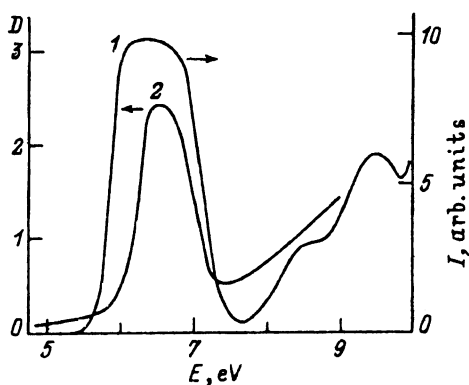


Рис. 6. Спектры возбуждения F-люминесценции 3.4 eV (1) и поглощения (2) аддитивно-окрашенных кристаллов BeO при 300 K.

Спектр люминесценции F -центров в BeO при $T = 80\text{--}300\text{ K}$ содержит две полосы (3.4 и 4.8 eV), обусловленные соответственно триплет-синглетными и синглет-синглетными переходами в F -центре [8]. Поскольку свечение 4.8 eV по спектру почти совпадает с собственной широкополосной УФ-люминесценцией 4.9 eV , то для выделения свечения F -центра в чистом виде СВЛ измерялись нами для триплет-синглетных переходов (3.4 eV) (рис. 6). Свечение 3.4 eV эффективно возбуждается в области прозрачности кристалла при непосредственном возбуждении в полосу поглощения F -центров, а также на ДКФП в области создания экситонов и отдельных электронно-дырочных пар [11]. Поскольку при термохимической обработке BeO в парах бериллия не должны образовываться другие дефекты кроме F -центров, то максимум 8.4 eV в СВЛ обусловлен, по-видимому, переходами на более высокоэнергетические возбужденные уровни F -центра. Для ШГК обнаружены и исследованы экситонные состояния, возмущенные различными дефектами решетки, проявляющиеся на ДКФП. Они интерпретируются как создание экситонов рядом с анионной вакансией (a -полоса) или F -центром (d -полоса) [12]. Такие связанные экситоны имеют большую по сравнению со свободными экситонами полуширину пика в спектрах поглощения и некоторый стоксов сдвиг. Максимум 9.5 eV в СВЛ окрашенных кристаллов BeO при 300 K может быть связан именно с таким образованием экситонов около F -центров. В области энергий более 10 eV возбуждение люминесценции F -центров происходит с участием экситонных и электронно-дырочных процессов (рис. 5).

3. Обсуждение результатов

Легирование широкощелевых оксидов изовалентными примесями приводит к возникновению новых полос люминесценции, обусловленных излучательной аннигиляцией локализованных околопримесных экситонов [3–5]. В [1] проанализирована совокупность признаков, присущих основным полосам люминесценции 4.9 и 6.7 eV в оксиде бериллия, и сделан вывод о том, что оба основных свечения вызваны излучательным распадом АЛЭ различной структуры (АЛЭ_1 и АЛЭ_2). При сохранении набора характерных черт, присущих основным полосам люминесценции в BeO , свечения 6.0 eV в BeO-Zn и 4.3 eV в BeO-Mg наиболее эффективно возбуждаются в области прозрачности кристалла, непосредственно примыкающей к ДКФП. Поэтому наиболее вероятным представляется вывод о том, что возникающие при легировании кристаллов BeO изовалентными примесями свечения 4.3 и 6.0 eV обусловлены излучательным распадом связанных на примеси экситонов (СВЭ). Основное различие «примесных» свечений заключается в их кинетике. Так, кинетика люминесценции 6.0 eV (экспоненциальное затухание с постоянной времени $310\text{ }\mu\text{s}$) весьма схожа с кинетикой люминесценции АЛЭ_1 (экспонента с $\tau = 340\text{ }\mu\text{s}$), в то время как кинетические параметры свечения 4.3 eV практически не отличаются от таких же параметров свечения АЛЭ_2 (4.9 eV). С нашей точки зрения, это может быть следствием следующей картины, возникающей в легированных кристаллах оксида бериллия: люминесценция 6.0 eV является следствием излучательной релаксации связанных с примесью цинка экситонов малого радиуса, структура которого аналогична АЛЭ_1 ; на-

против, люминесценция 4.3eV может быть обусловлена связанными с примесью магния экситонами со структурой, аналогичной АЛЭ₂.

В [1] при обсуждении структуры АЛЭ в ВеО нами были проанализированы спектры транзитного оптического поглощения (ТОП). В кинетике затухания ТОП наблюдался доминирующий компонент, совпадающий по температурно-временным характеристикам с кинетикой затухания свечения АЛЭ₁ 6.7eV. Этот факт, наряду с другими признаками позволил в [1] интерпретировать дырочный компонент АЛЭ₁ как одноцентровой полярон малого радиуса (O⁻-ион). Кристаллы ВеО-Zn также обнаруживают метастабильное оптическое поглощение. Спектр ТОП ВеО-Zn при температуре 300 К сдвинут в более длинноволновую область (максимум поглощения 3.4eV) по сравнению с таким же спектром нелегированного кристалла (максимум при 4.0eV). В настоящей работе принципиальное значение имеет обнаруженный факт совпадения кинетических параметров ТОП ВеО-Zn (затухание в максимум спектра ТОП при 300 К происходит по экспоненциальному закону с $\tau = 340 \mu\text{s}$) и свечения 6.0eV. Подчеркнем, что нам удалось наблюдать проявление релаксации именно околопримесных возбуждений, поскольку постоянная времени затухания ТОП и свечения АЛЭ₁ 6.7eV для нелегированных кристаллов существенно меньше и при 300 К составляет единицы микросекунд [1].

Наблюдаемые отличия примесных и собственных полос люминесценции обусловлены дополнительной локальной деформацией решетки встраивающейся примесью Zn²⁺ или Mg²⁺. Большие по сравнению с ионом Ве²⁺ радиусы примесных ионов вызывают дополнительную локальную деформацию решетки, что приводит к снижению степени поляризации и изменению температурной стабильности люминесценции примесных аналогов АЛЭ в ВеО. В [1] обсуждалась возможность сосуществования в ВеО при низких температурах свободных экситонов и АЛЭ. Речь шла о паре собственных полос краевой (10.34eV) и широкополосной (6.7eV) люминесценции. Весьма похожая ситуация реализуется и для примесных (соответственно 10.205 и 6.05eV) свечений в ВеО-Zn, где, по нашему мнению, при температурах до 100 К также сосуществуют СВЭ большого и малого радиусов. Активационный барьер несобственной локализации составляет 22 meV. Заметим, что гетеровалентные примеси в кристаллах ВеО (В, Li) не создают условий для образования СВЭ или центров излучательной рекомбинации. Эти примеси лишь увеличивают долю безызлучательной релаксации.

Известно несколько путей создания СВЭ для ионных и полупроводниковых кристаллов [13-16]: 1) непосредственное создание околопримесных возбуждений путем облучения кристаллов фотонами с $E < E_g$, соответствующей полосе в СВЛ примесного центра; 2) захват мигрирующего экситона на изовалентной примеси с образованием СВЭ большого радиуса (характерно для полупроводников [15,16], некоторых оксидов [5]) и его последующая релаксация в состояние малого радиуса (характерно для ШГК [13]); 3) рекомбинационное образование СВЭ при первоначальной локализации одного из носителей.

Высокая эффективность возбуждения свечения 4.3 и 6.0eV в области прозрачности (полоса 9.2-9.5eV, рис. 4), а также непосредственно

в области создания свободных экситонов (особенности СВЛ в области 10.2 eV, рис. 4) свидетельствуют о проявлении в процессе образования СВЭ в оксиде бериллия первых двух механизмов. Создаются ли окологризмесные экситоны в BeO рекомбинационным путем? На положительный ответ указывают следующие экспериментальные факты: 1) перераспределение спектрального состава низкотемпературных пиков термостимулированной люминесценции в пользу свечений 6.0 eV для BeO-Zn и 4.3 eV для BeO-Mg [17]; 2) обнаружение в кристаллах BeO-Zn парамагнитного электронного центра захвата Zn^{2+} [18], что позволяет вполне обоснованно полагать, что сборка «околоцинкового» экситона идет, в частности, путем рекомбинации дырки с электроном, локализованным на примесном ионе Zn^{2+} ; 3) рост выхода свечения 6.0 eV в BeO-Zn в области энергий более 22 eV, т. е. в области создания вторичных электронно-дырочных пар, образующихся в результате фотонного умножения [10] (рис. 5). Таким образом, в оксиде бериллия проявляются СВЭ и пути их создания, характерные как для полупроводников, так и для ионных кристаллов.

При оптическом создании экситонов возможно проявление нескольких механизмов передачи энергии экситонами люминесцирующему центру [13-16]: 1) реабсорбция собственной люминесценции АЛЭ примесными центрами; 2) безызлучательная сенсibilизационная передача энергии от неподвижного релаксированного АЛЭ примесному центру в результате диполь-дипольного или обменного взаимодействия (резонансная передача) [14]; 3) передача энергии в результате миграции нерелаксированных экситонов по кристаллической решетке и захвата его примесным центром; 4) передача энергии в результате термоактивированной диффузии релаксированных экситонов. Поскольку при низких температурах в BeO наблюдается интенсивное свечение АЛЭ₁ 6.7 eV, практически совпадающее с полосой поглощения F-центров (максимум полосы 6.6 eV [8], рис. 6), первый механизм вносит большой вклад в процесс передачи энергии при низких температурах. Помимо СВЛ подтверждением этому может служить совпадение температурных зависимостей свечения АЛЭ₁ (6.7 eV) и люминесценции F-центра, когда заселение излучательного триплетного состояния F₁-центра происходит в результате рекомбинационного процесса (рис. 3). В области 160-200 K спад люминесценции F-центра определяется уменьшением квантового выхода свечения АЛЭ₁.

Относительно второго механизма следует заметить, что при резонансной передаче энергии характерным является укорочение кинетики свечения сенсibilизатора (в данном случае свечения 6.7 eV) в примесных кристаллах по сравнению с чистыми [14]. Для BeO нами такого эффекта замечено не было, что указывает на незначительную роль резонансного безызлучательного механизма передачи энергии.

Интерес вызывает выяснение возможности реализации механизма передачи энергии в BeO за счет миграции нерелаксированных экситонов, хорошо проявляющегося в полупроводниках [15,16]. Однако при низких температурах, когда движение АЛЭ₁ заморожено, этот механизм в чистом виде выделить, исходя из СВЛ F-центров, не удастся, так как при этом эффективен механизм передачи энергии за счет реабсорбции свечения релаксированных АЛЭ₁ F-центрами. При комнатных температурах, когда свечение АЛЭ₁ (6.7 eV) потушено, возможна

передача энергии нерелаксированными экситонами, а также за счет прыжковой термоактивированной диффузии АЛЭ₁. Хотя при 300 К свободные экситоны в ВеО еще слабо подвержены термической диссоциации (экситонный Ридберг $R = 200 \text{ meV}$ [10]), их парциальный вклад в процесс передачи энергии незначителен.

При температурах более 200 К можно считать, что механизм передачи энергии посредством термоактивированной диффузии АЛЭ в ВеО является доминирующим. Об этом свидетельствует синбатность температурных зависимостей выхода F -люминесценции и выхода свечения АЛЭ₂ (4.9 eV), отражающего термоактивированный процесс трансформации АЛЭ₁ → АЛЭ₂ (рис. 3). К сожалению, длительное время жизни F -центра в ВеО в триплетном возбужденном состоянии (700 ns при 300 К) не позволяет выделить инерционные механизмы передачи энергии по спектрально-кинетическим измерениям.

Как показано в [1], люминесценция АЛЭ₂ (4.9 eV), доминирующая в ВеО при $T > 160 \text{ K}$, носит преимущественно рекомбинационный характер. Учитывая также то, что и СВЭ в ВеО могут эффективно создаваться рекомбинационным путем, можно по люминесценции F -центра выявить и электронно-дырочный механизм передачи энергии. Как следует из СВЛ (рис. 5), в области энергий фотонного умножения ($E > 2E_g$) наблюдается рост выхода F -люминесценции. Он обусловлен генерацией при этих энергиях в оксиде бериллия вторичных электронно-дырочных пар [10]. Электронно-дырочный механизм передачи энергии F -центру сводится к последовательному захвату F -центром дырки (F^+ -центры определены в ВеО методом ЭПР [19,20]) и электрона, рекомбинация которых переводит F -центр в возбужденное состояние с последующей излучательной релаксацией (F -люминесценция).

Авторы признательны И.Н. Огородникову и В.Ю. Яковлеву за помощь в проведении отдельных экспериментов, В.А. Маслову за предоставление кристаллов.

Работа выполнена при поддержке Госкомвуза РФ (грант 95-0-7.1-1 в области фундаментального естествознания) и РФФИ (грант 96-02-16135-а).

Список литературы

- [1] В.Ю. Иванов, В.А. Пустоваров, С.В. Горбунов, А.В. Кружалов. ФТТ **36**, 9, 2634 (1994).
- [2] Я.А. Валбис, И.Э. Лацис, З.А. Рачко и др. Точечные дефекты и люминесценция в кристаллах окислов. Рига (1981). С. 59-82.
- [3] J.L. Jansons, P.A. Kulis, Z.A. Rachko et al. Phys. Stat. Sol. (b) **120**, 2, 511 (1983).
- [4] Т.Н. Кярнер, А.Ф. Малышева, Б.Т. Тажигулов. Тр. ИФ АН ЭССР **55**, 217 (1984).
- [5] Э.Х. Фельдбах, Ч.Б. Лушик, И.Л. Куусманн. Письма в ЖЭТФ **39**, 2, 54 (1984).
- [6] В.Ю. Иванов, Э.Х. Фельдбах, С.В. Горбунов, А.В. Кружалов, И.Л. Куусманн. ФТТ **30**, 9, 2728 (1988).
- [7] В.Ю. Иванов, И.Н. Анцыгин, С.В. Горбунов, А.В. Кружалов, В.А. Маслов. Опт. и спектр. **64**, 4, 945 (1988).
- [8] S.V. Gorbunov, A.V. Kruzhalov, M.J. Springis. Phys. Stat. Sol. (b) **141**, 1, 293 (1987).

- [9] В.А. Маслов, Г.М. Рылов, В.Г. Мазуренко и др. Расширенные тезисы VI Международ. конф. по росту кристаллов. М. (1980). Т. 3. С. 268.
- [10] V.Yu. Ivanov, V.A. Pustovarov, A.V. Kruzhalov, B.V. Shulgin. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. **A282**, 559 (1989).
- [11] S.V. Gorbunov, V.Yu. Ivanov, A.V. Kruzhalov, V.A. Pustovarov, B.V. Shulgin. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. **A261**, 148 (1987).
- [12] C. Delbecq, P. Pringsheim, P. Yuster. J. Chem. Phys. **9**, 547 (1951).
- [13] Ч.Б. Лущик, Г.Г. Лийдья, Н.Е. Лущик и др. Изв. АН СССР. Сер. физ. **37**, 2, 334 (1973).
- [14] Н.А. Толстой. В кн.: Спектроскопия кристаллов. М. (1970). С. 124–135.
- [15] Е.Ф. Гросс. Исследования по оптике и спектроскопии кристаллов и жидкостей. (1987). Л. 348 с.
- [16] С.А. Пермогоров. В кн.: Экситоны. М. (1985). С. 130–147.
- [17] И.Н. Огородников, В.Ю. Иванов, А.В. Кружалов. ЖПС **54**, 4, 605 (1991).
- [18] И.Н. Анцыгин, В.Ю. Иванов, А.В. Кружалов. ЖТФ **58**, 3, 635 (1988).
- [19] R.C. Du Varney, A.K. Garrison, R.H. Thorland. Phys. Rev. **188**, 657 (1969).
- [20] A.K. Garrison, R.C. Du Varney. Phys. Rev. **B7**, 10, 4686 (1973).