

## НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ЭКСИТОНОВ В ОКСИДЕ БЕРИЛЛИЯ

*В. Ю. Иванов, Э. Х. Фельдбах, С. В. Горбунов,  
А. В. Кружалов, И. Л. Куусманн*

Исследована люминесценция кристаллов  $\text{BeO}$ ,  $\text{BeO-Zn}$  и  $\text{BeO}$  с F-центрами в области энергий 4—11 эВ при температурах от 10 до 300 К, возбуждаемая пучком низкоэнергетичных электронов. Для чистых кристаллов  $\text{BeO}$  характерны линейчатое краевое (10.342 эВ) и широкополосное (6.7 эВ) свечения, интенсивность которых изменяется антибатно в диапазоне температур от 20 до 70 К. На основании экспериментальных данных сделан вывод о том, что в  $\text{BeO}$  сосуществуют электронные возбуждения большого и малого радиусов. ВУФ люминесценция 6.7 эВ возникает при излучательной аннигиляции автолокализованных экситонов. Введение изovalентной примеси Zn приводит к возникновению дополнительных полос свечения, обусловленных излучательным распадом экситонов большого и малого радиусов, связанных на примеси. Сделано заключение о существовании активационного барьера между состояниями экситонов большого и малого радиусов в  $\text{BeO}$ .

Эффект сосуществования свободных и автолокализованных экситонов (СЭ и АЛЭ), состояния которых разделены активационным барьером, был теоретически предсказан Рашба [1] и впервые экспериментально обнаружен в щелочных иодидах [2, 3]. Спектроскопия СЭ в широкозонных оксидах щелочноземельных металлов (ЩЗМ) хорошо изучена на примере  $\text{MgO}$  [4], который является структурным аналогом ЦГК и обладает кубической гранецентрированной решеткой. В то же время отсутствуют данные о существовании АЛЭ в  $\text{MgO}$ . Проявление АЛЭ обнаружено в  $\text{Y}_2\text{O}_3$  [5],  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlYO}_3$  и  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  [6]. Однако для этих кристаллов, имеющих сложную кристаллическую структуру и низкую симметрию кислородных узлов, краевая люминесценция СЭ не найдена. Позже для эффекта сосуществования СЭ и АЛЭ, до сих пор не наблюдавшегося в оксидах, был найден примесный аналог в виде сосуществования экситонов большого и малого радиусов, связанных с примесью Са в  $\text{MgO}$  [7].

Цель настоящей работы заключается в изучении экситонных состояний в самом широкощелевом оксиде ЩЗМ  $\text{BeO}$ , кристаллизующемся в гексагональной структуре вюрцита (точечная симметрия  $C_{3v}$ ). Монокристаллы, керамика, порошки  $\text{BeO}$  обладают интенсивными свечениями 4.9 и 6.7 эВ при фото-, катодо- и рентгеновском возбуждении [8-10]. Люминесценция 4.9 эВ носит характер рекомбинационного свечения [10]. Относительно люминесценции 6.7 эВ высказывалось много различных гипотез, в том числе в [10] предполагалось, что это свечение может быть обусловлено излучательной аннигиляцией АЛЭ. Позже в [11] было обнаружено слабое краевое свечение в монокристаллах и порошках  $\text{BeO}$  при температуре 10 К, которое могло оказаться свечением СЭ.

Нами на автоматизированной установке с двойным вакуумным монохроматором TVM-9 (двукратная оптическая схема Джонсона—Онака в системе вычитания дисперсий, дифракционные решетки 1200 штр./мм) для исследования низкотемпературной люминесценции под действием пучка электронов (6 кэВ, 0.1—150 мкА) [12] изучена катодолюминесценция кристаллов  $\text{BeO}$ ,  $\text{BeO-Zn}$  и  $\text{BeO}$  с F-центрами в области спектра

от 4 до 11 эВ при температурах от 10 до 300 К. Свечение образцов регистрировалось с помощью ФЭУ-142 в режиме счета фотонов с выводом на управляемый микро-ЭВМ многоканальный анализатор типа NTA 1024.

Объекты настоящего исследования выращены по методике [13] из раствора в расплаве вольфрамата натрия В. А. Масловым. При легировании образцов примесью цинка в шихту добавлялось 0.5 мас. % ZnO. F-центры в образцах BeO создавались методом аддитивного окрашивания [14] и их концентрация в исследуемых образцах составляла  $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Нами исследованы образцы с ростовыми гранями, ориентированными перпендикулярно или параллельно оптической оси с кристалла.

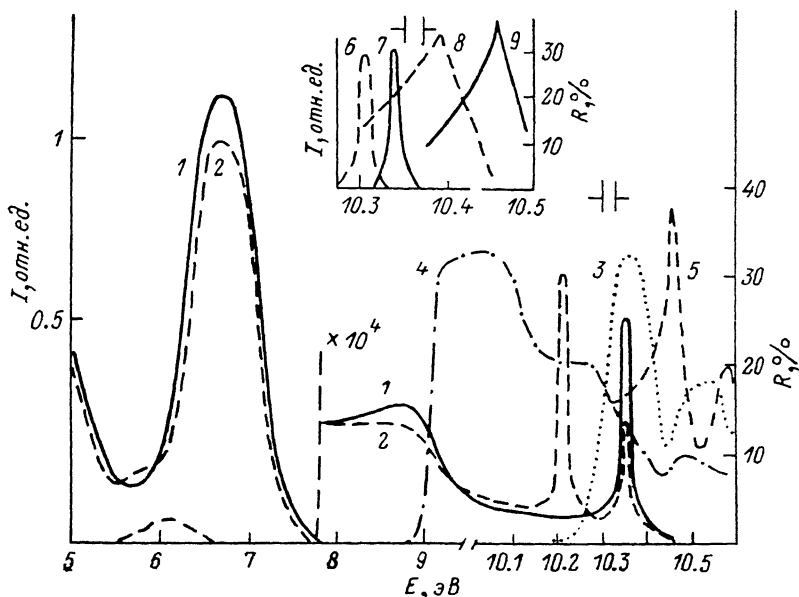


Рис. 1. Спектры катодолуминесценции (1, 2), фотовозбуждения (3, 4) и отражения (5) кристаллов BeO (1, 3, 5) и BeO—Zn (2, 4), измеренные при температуре 10 (1, 2) и 77 К (3—5).

На врезке — положение пика краевой КЛЛ (6, 7) и первого пика экситонного отражения [15] (8, 9) для BeO с  $e \parallel E$  (6, 8) и  $e \perp E$  (7, 9).

Для кристаллов BeO высокой чистоты в спектре катодолуминесценции (рис. 1) доминирует свечение 6.7 эВ (полуширина 0.9 эВ при температуре 10 К). В области 8—10.5 эВ выделяются плечо 8.5 эВ и более интенсивный пик  $10.342 \pm 0.005$  эВ, который на 110 мэВ смещен относительно длинноволнового максимума отражения СЭ (10.455 эВ при температуре 77 К для  $e \perp E$  [15]). Интенсивность краевой люминесценции более чем в  $3 \cdot 10^4$  раза уступает свечению 6.7 эВ. Плотностная зависимость квантового выхода люминесценции 6.7 эВ в изученном диапазоне токов пучка электронов (0.1—150 мкА) оказалась линейной. В области между краевым и широкополосным свечениями имеется не зависящий от температуры сплошной слабый фон, резко обрывающийся при энергии  $E=10.46$  эВ. Нагрев в диапазоне температур от 20 до 70 К тушит краевую люминесценцию и приводит к разгоранию свечения 6.7 эВ (рис. 2). Энергии активации обоих процессов близки и составляют  $20 \pm 2$  мэВ. При высоком разрешении монохроматора удалось оценить полуширину пика краевой люминесценции в  $11 \pm 2$  мэВ. На образцах с различной ориентацией ростовых граней относительно оптической оси с кристалла удалось зафиксировать поляризационный сдвиг линии краевого свечения ( $\Delta E \approx 50$  мэВ), приблизительно равный поляризационному сдвигу длинноволнового максимума экситонного отражения [15] (рис. 1, врезка).

Введение в  $\text{BeO}$  ионов  $\text{Zn}^{2+}$  приводит к появлению нового широкополосного свечения 6.0 эВ в виде плеча на длинноволновом крыле полосы 6.7 эВ (рис. 1). Ранее это свечение не наблюдалось в образцах  $\text{BeO}$  с повышенной концентрацией примесей  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Li}^+$  [10]. Одновременно в краевой люминесценции появляется новый пик  $10.210 \pm 0.005$  эВ, при этом интенсивность пика 10.342 эВ снижается более чем в два раза. Нагрев в области температур от 20 до 70 К тушит пики краевой люминесценции и усиливает свечение 6.0 эВ (рис. 2).<sup>1</sup>

В аддитивно-окрашенных образцах  $\text{BeO}$  линий краевой люминесценции обнаружить не удалось, а свечение 3.35 эВ, приписываемое в [14] свечению F-центров, обнаруживает температурную зависимость на (рис. 2).

Таким образом, в кристаллах  $\text{BeO}$  сосуществуют линейчатое (10.342 эВ) и широкополосное (6.7 эВ) свечения, а в образцах  $\text{BeO}-\text{Zn}$ , кроме полос,

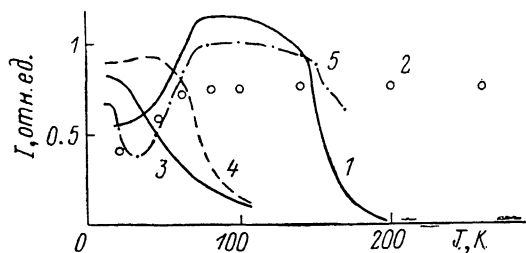


Рис. 2. Кривые температурного тушения катодолюминесценции (в эВ): 6.7 (1), 6.0 (2), 10.342 (3), 10.21 (4) и 3.35 (5) кристаллов  $\text{BeO}$  (1, 3),  $\text{BeO}-\text{Zn}$  (2, 4) и  $\text{BeO}$  с F-центрами (5).

характерных для чистых кристаллов, добавляются линейчатое краевое (10.210 эВ) и широкополосное (6.0 эВ) свечения. В кристаллах с F-центрами краевая люминесценция отсутствует.

При возбуждении кристаллов  $\text{BeO}$  и  $\text{BeO}-\text{Zn}$  импульсом электронов свечения 6.0 и 6.7 эВ обнаруживают безынерционное разгорание и экспоненциальное затухание со временем 310 нс и 340 мкс соответственно.

С целью получения дополнительной информации нами были

изучены спектры возбуждения (СВ) люминесценции 6.0 и 6.7 эВ на установке с вакуумным монохроматором ВМР-2 и проточной водородной лампой при температуре 77 К. Свечения выделялись с помощью интерференционных фильтров и регистрировались ФЭУ-79 в токовом режиме. СВ люминесценции 6.7 эВ охватывает область создания СЭ (10.4—10.55 эВ) и область межзонных переходов (10.6 эВ), тогда как свечение 6.0 эВ в кристаллах  $\text{BeO}-\text{Zn}$  с большей эффективностью возбуждается и ниже края фундаментального поглощения  $\text{BeO}$  (9.0—10.4 эВ) (рис. 1).

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что в  $\text{BeO}$  наблюдается эффект сосуществования электронных возбуждений большого и малого радиусов. Учитывая, что свечение 6.7 эВ характеризуется 1) высоким квантовым выходом; 2) отсутствием связи с дефектами и максимальной интенсивностью в неактивированных образцах; 3) отсутствием селективных полос возбуждения в области прозрачности кристалла; 4) разгоранием с энергией активации, характерной для процесса тушения краевого свечения (что свидетельствует о наличии активационного барьера); 5) экспоненциальным законом затухания; 6) линейной плотностной зависимостью квантового выхода свечения от тока пучка электронов следует считать гипотезу о том, что это свечения АЛЭ наиболее вероятной. Сплошной температурно-независимый фон свечения в области 7.5—10.46 эВ, видимо, связан с горячей люминесценцией автолокализующихся экситонов.

Линия краевой люминесценции 10.342 эВ, смещенная относительно длинноволнового максимума экситонного отражения, может быть 1L0 повторением резонансного свечения СЭ ( $\hbar\omega_{L0}=136$  мэВ) (а), свечением

<sup>1</sup> Известная линия свечения молекулярного водорода 10.199 эВ по энергетическому положению близка обнаруженной линии краевого свечения 10.210 эВ в образцах  $\text{BeO}-\text{Zn}$ . Однако зафиксированное температурное тушение линии 10.210 эВ и ее появление лишь в образцах  $\text{BeO}$ , активированных цинком, указывают на непосредственную связь этой люминесценции лишь с активатором.

связанных на мелкой ловушке экситонов большого радиуса (б) или поляритонным резонансом (в) (случаи «а» и «б» характерны для полупроводников  $A^{II}B^{VI}$ , в том числе и для  $ZnO$ , имеющего гексагональную структуру вюрцита [16]). Предпочтение какому-либо варианту в настоящее время отдать трудно. Недостаточная интенсивность свечения 10.342 эВ не позволила изучить форму линии и практически исключает возможность наблюдать бесфононное свечение СЭ, если таковое имеет место. Наблюдаемый энергетический сдвиг линии ( $\Delta_E = 110$  мэВ) от длинноволнового максимума экситонного отражения несколько меньше величины  $LO$  фонона. Мелкой ловушкой для экситона могут быть ионы  $Mg^{2+}$  (присутствуют во всех кристаллах  $BeO$  в качестве неконтролируемой примеси). Большая полуширина экситонного максимума отражения ( $\Delta_{ex} \approx 50$  мэВ) предполагает сильное продольно-поперечное расщепление в  $BeO$ ; в то же время наблюдаемый сдвиг слишком велик, чтобы считать линию 10.342 эВ поляритонным резонансом. Для точной интерпретации краевого свечения необходимы дальнейшие эксперименты с чистыми и примесными кристаллами.

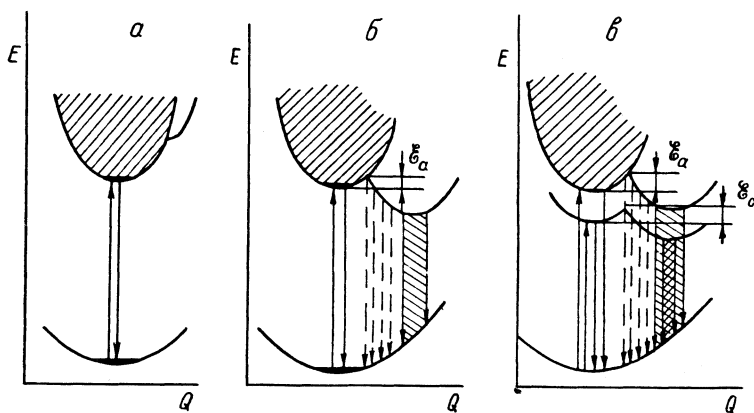


Рис. 3. Схематические зависимости от деформации  $Q$  потенциальной энергии свободных экситонов (а), сосуществующих СЭ и АЛЭ (б) и сосуществующих локализованных в узле регулярной решетки и на примеси экситонов большого и малого радиуса (в).

Введение в  $BeO$  изовалентной примеси  $Zn$ , замещающей ионы  $Be^{2+}$  в регулярных узлах решетки, приводит к появлению дополнительного широкополосного и линейчатого свечений, характеризующихся следующими факторами: 1) антибатные температурные зависимости свечений 6.0 и 10.210 эВ; 2) появление их лишь в образцах, активированных цинком; 3) экспоненциальный характер затухания свечения 6.0 эВ, схожий с таковым для свечения 6.7 эВ; 4) в СВ люминесценции 6.0 эВ присутствует область создания околопримесных электронных возбуждений (рис. 2). Эти факторы позволяют утверждать, что в  $BeO-Zn$  наблюдается случай сосуществования связанных на изовалентной примеси  $Zn$  экситонов большого и малого радиусов, что наблюдалось ранее для  $MgO-Ca$  [7].

На рис. 3 схематически изображены энергетические диаграммы свободных экситонов, сосуществующих СЭ и АЛЭ, а также случай сосуществования локализованных в регулярном узле решетки и на примеси экситонов большого и малого радиусов. Активационный барьер между состояниями экситонов большого и малого радиусов, как и в случае ШГК [2, 3], обусловлен необходимостью резко изменить размер области локализации электронного возбуждения [4].

В заключение заметим, что характерные проявления эффектов локализации электронных возбуждений в ряду бинарных щелочноземельных окислов  $MgO$ ,  $BeO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Y_2O_3$  свидетельствуют о том, что с понижением симметрии анионных узлов кристаллической решетки (от  $O_h$  в  $MgO$  до

$C_2$  в  $Al_2O_3$ ) в оксидах увеличивается вероятность автолокализации экситонов.

Авторы благодарят Ч. Б. Лущика за обсуждение результатов работы, Т. И. Савихину за помощь в экспериментах и В. А. Маслова за предоставление кристаллов  $BeO$ .

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Рашба Э. И. В кн.: Экситоны. М.: Наука, 1985, с. 385—424.
- [2] Лущик Ч. Б., Лийдья Г. Г., Лущик Н. Е. и др. Изв. АН СССР. Сер. физ., 1973, т. 37, № 2, с. 334—340.
- [3] Куусманн И. Л., Либлик П. Х., Лущик Ч. Б. Письма в ЖЭТФ, 1975, т. 21, № 2, с. 161—163.
- [4] Куусманн И. Л., Фельдбах Э. Х. ФТТ, 1981, т. 23, № 2, с. 461—466.
- [5] Кузнецов А. И., Абрамов В. Н., Роозе Н. С., Савихина Т. И. Письма в ЖЭТФ, 1978, т. 28, № 10, с. 652—655.
- [6] Кузнецов А. И., Палозов Б. Р., Мюрк В. В. ФТТ, 1985, т. 27, № 10, с. 3030—3037.
- [7] Фельдбах Э. Х., Лущик Ч. Б., Куусманн И. Л. Письма в ЖЭТФ, 1984, т. 39, № 2, с. 54—56.
- [8] Uchida Y., Matsui E., Nakagawa M. J. Phys. Soc. Jap., 1962, vol. 17, N 12, p. 1904—1905.
- [9] Лущик Ч. Б., Куусманн И. Л., Кярнер Т. Н. и др. В кн.: Радиационно-стимулированные явления в кислородосодержащих кристаллах в стеклах. Ташкент: ФАН, 1978, с. 3—15.
- [10] Гиниятуллин К. Н., Малышева А. Ф., Кружалов А. В., Кярнер Т. Н. Тр. ИФ АН ЭССР. 1982, т. 53, с. 71—82.
- [11] Куусманн И. Л., Гаврилов К. Ф., Кружалов А. В., Фельдбах Э. Х. Тез. докл. на X Уральском совещ. по спектроскопии. Свердловск, 1980, с. 27.
- [12] Куусманн И. Л., Либлик П. Х., Мугур Р. А. и др. Тр. ИФ АН ЭССР, 1980, т. 51, с. 57—69.
- [13] Маслов В. А., Рылов Г. М., Мазуренко В. Г. и др. Расширенные тез. VI Междунар. конф. по росту кристаллов. М., 1980, т. 3, с. 268.
- [14] Кружалов А. В., Горбунов С. В., Шульгин Б. В., Маслов В. А. Письма в ЖТФ, 1984, т. 10, № 24, с. 1503—1506.
- [15] Roessler D. M., Walker W. C., Loh E. J. Chem. Phys. Sol., 1969, vol. 30, N 2, p. 157—167.
- [16] Кузьмина И. П., Никитенко В. А. Окись цинка. Получение и оптические свойства. М.: Наука, 1984, с. 82—90.

Институт физики АН ЭССР  
Тарту

Поступило в Редакцию  
25 марта 1988 г.