

УДК 535.372+538.95

©1994

## РЕЛАКСАЦИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ В ОКСИДЕ БЕРИЛЛИЯ:

### 1. АВТОЛОКАЛИЗОВАННЫЕ ЭКСИТОНЫ

*В.Ю.Иванов, В.А.Пустоваров, С.В.Горбунов, А.В.Кружалов*

Для номинально чистых кристаллов BeO проведен комплекс люминесцентно-оптических исследований в температурном диапазоне 80–600 К и интервале энергий 5–36 eV. Дан анализ селективных спектров возбуждения люминесценции, кинетических параметров и температурных зависимостей выделенных свечений, а также спектров транзитного оптического поглощения, наведенного электронным пучком. На основе этого с учетом особенностей кристаллической структуры BeO предложены модели автолокализованных экситонов, различающиеся конфигурацией дырочного компонента и установлен факт сосуществования экситонов большого и малого радиусов.

В настоящее время широко дискутируется специфика процессов создания, миграции и релаксации электронных возбуждений в оксидных кристаллах. В частности, нет единого мнения относительно природы широкополосных свечений в ультрафиолетовой (УФ) и вакуумной ультрафиолетовой (ВУФ) областях спектра, характерных для широкозонных бинарных оксидов металлов II и III групп (BeO, MgO, CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). В щелочно-галоидных кристаллах (ШГК) хорошо известно явление автолокализации экситонов, излучательным распадом которых обусловлено появление широких полос собственной люминесценции с большим стоковым сдвигом относительно длинноволнового края фундаментального поглощения (ДКФП) [1]. Эффект сосуществования свободных и автолокализованных экситонов (СЭ и АЛЭ), состояния которых разделены активационным барьером, теоретически предсказан Рашбой [2] и впервые экспериментально обнаружен в щелочных иодидах [3]. В оксидах СЭ хорошо изучены на примере MgO [4], который является структурным аналогом ШГК и обладает кубической гранецентрированной решеткой. В то же время отсутствуют данные о существовании АЛЭ в MgO [5]. Проявления АЛЭ обнаружены в SiO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, YAlO<sub>3</sub> и Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> [6–11], однако для этих кристаллов, имеющих сложную кристаллическую структуру и низкую симметрию кислородных узлов, люминесценция СЭ не найдена. Наконец, до сих пор в оксидах обнаружен лишь примесный аналог эффекта сосуществования СЭ и АЛЭ в виде связанных с примесью экситонов большого и малого радиусов в MgO–Ca [12].

Оксид бериллия имеет структуру типа вюрцита и самую широкую среди оксидов зону запрещенных состояний ( $E_g = 10.63$  eV) [13]. Моно-

кристаллы  $\text{BeO}$  обладают интенсивными полосами свечения с максимумами 4.9 и 6.7 eV при фото-, катодо- и рентгеновском возбуждении [14–19]. Люминесценция 4.9 eV, согласно [17], носит характер рекомбинационного свечения с участием собственных и примесных дефектов. Относительно природы люминесценции 6.7 eV высказывалось несколько гипотез. Предполагалась ее связь с излучательным распадом АЛЭ [17], кислородными вакансиями [15,18] или примесями [16]. Исследование нейтронно-облученных или аддитивно-окрашенных кристаллов  $\text{BeO}$  показало, что разные зарядовые состояния дефектов анионной подрешетки обуславливают появление дополнительных полос люминесценции с максимумами 3.9 eV ( $F^+$ -центры), 3.4 и 5.0 eV ( $F$ -центры) [20,21]. Кроме того, в  $\text{BeO}$  при температуре 10 К в спектрах катодолюминесценции обнаружено слабое краевое свечение [22], характерное для нерелаксированных экситонов в ионных кристаллах.

Для выяснения природы основных полос люминесценции и с целью создания общей картины динамики электронных возбуждений в  $\text{BeO}$  — одном из оксидов, который в силу простоты строения можно считать модельным, — нами проведен комплекс оптических исследований. В данной статье представлены результаты изучения спектров люминесценции номинально чистых кристаллов оксида бериллия, проведен анализ спектров селективного возбуждения, температурных зависимостей, кинетических параметров свечений и спектров транзитного оптического поглощения (ТОП). Сделан вывод о существовании в  $\text{BeO}$  двух типов АЛЭ. В результате поляризационных измерений получена информация о возможной ориентации излучающих центров и обсуждаются их модели.

## 1. Образцы и аппаратура

Объекты настоящего исследования выращены по методике [23] из раствора в расплаве вольфрамата натрия В.А.Масловым. Содержание примесей в образцах контролировалось методом лазерной масс-спектрографии и не превышало следующих уровней (*ppm*): Na–140, Li–10, Mg–70, Zn–7, В–16, Al–2. Нами изучались образцы с ротовыми гранями, ориентированными перпендикулярно или параллельно оптической оси  $C$  кристалла.

Спектры катодолюминесценции в диапазоне от 4 до 11 eV при 10–300 К исследованы на установке с двойным вакуумным монохроматором TVM-9 (оптическая схема Джонсона–Онака в системе вычитания дисперсий, решетки 1200 штрихов/mm) под действием пучка электронов (6 keV, 150  $\mu\text{A}$ ) [24]. Спектры рентгенолюминесценции (55 kV, 10 mA) и импульсной катодолюминесценции (150 keV, 15 ns,  $j = 1 \text{ A/cm}^2$ ) измерены на установке с вакуумным монохроматором ВМР-2 (схема Игля, 600 штрихов/mm). В качестве детекторов излучения использовали ФЭУ-142 с фотокатодом из CsI или CsTe в режиме счета фотонов. Для изучения поляризации люминесценции использована призма Рошона из высококачественного кварца. Степень линейной поляризации люминесценции определялась по формуле  $P = (I_{\parallel} - I_{\perp}) / (I_{\parallel} + I_{\perp})$ , где  $I_{\parallel}$ , ( $I_{\perp}$ ) — интенсивность компонент люминесценции, поляризованных параллельно (перпендикулярно) оси  $C$  кристалла.

Спектры возбуждения фотолюминесценции измерены с использованием синхротронного излучения на канале низкотемпературной ВУФ-спектроскопии накопителя ВЭПП-2М (ИЯФ СО РАН) [25] (монохроматор Водсворта, решетка 600 штрихов/мм). Спектры ТОП в области 1–5 eV под действием импульса электронов ( $E = 200 \text{ keV}$ ,  $j = 100 \text{ A/cm}^2$ , 10 ns) изучены на установке импульсной абсорбционной спектроскопии с временным разрешением не хуже 7 ns [26], а измерение таких же спектров в поляризованном свете выполнены с помощью призмы Франка-Риттера.

## 2. Экспериментальные результаты

**2.1. Спектры люминесценции.** В спектрах катодо(рентгено)люминесценции кристаллов BeO высокой чистоты наблюдаются две полосы с максимумами при 4.9 и 6.7 eV (рис. 1). Об их высокой интенсивности свидетельствует абсолютный энергетический выход  $\gamma$ -сцинтилляций, который определен нами по комptonовскому краю поглощения и в полосе 4.9 eV составляет 6.5% при 300 K. При 10 K полуширина полос составляет 1.0 и 0.85 eV соответственно. В диапазоне изменений интенсивностей до  $10^4$  контур спектров люминесценции хорошо описывается гауссианом. В более высокoэнергетической области спектра при 10 K наблюдаются особенность при 8.5 eV и узкий

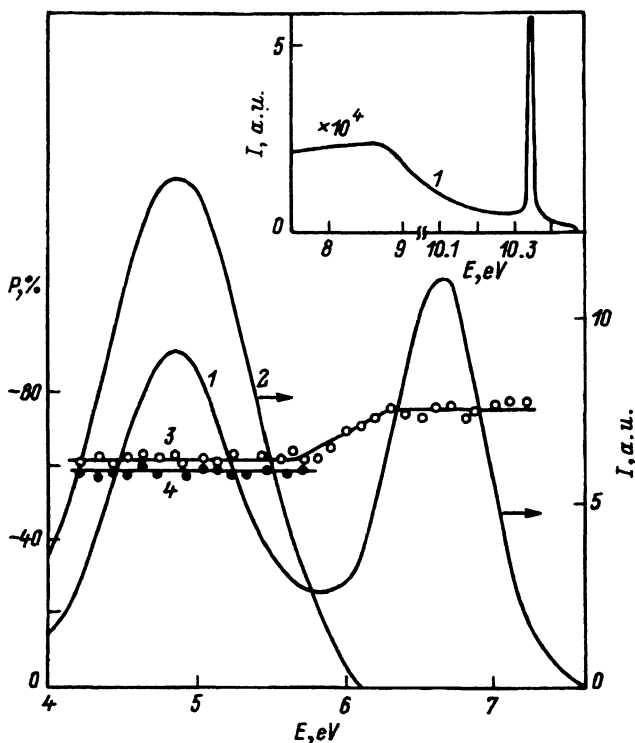


Рис. 1. Спектр катодолуминесценции (1, 2) и степень ее поляризации (3, 4) кристалла BeO при температуре 80 (1, 3) и 300 K (2, 4).

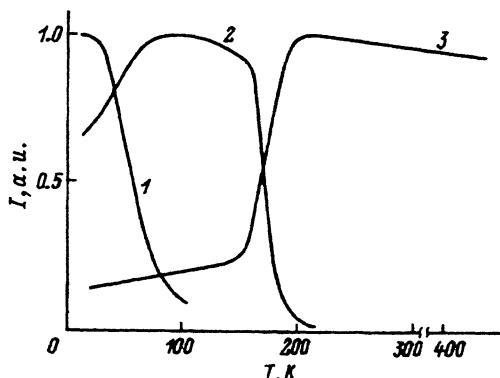


Рис. 2. Температурные зависимости катодолуминесценции кристалла BeO в полосах 10.342 (1), 4.9 (2) и 6.7 eV (3).

(полуширина 11 meV) пик при  $10.34 \pm 0.01$  eV (рис. 1). Интенсивность краевой люминесценции более чем в  $3 \cdot 10^4$  раза уступает интенсивности свечения 6.7 eV. В области между ДКФП и люминесценцией 6.7 eV имеется температурнезависимое слабое свечение со сплошным спектром, обрывающееся при 10.46 eV. Рентгенолюминесценция кристаллов BeO существенно поляризована: в полосе 4.9 eV степень поляризации  $P = -60 \pm 5\%$ , в полосе 6.7 eV  $P = -75 \pm 5\%$  (рис. 1).

Температурные зависимости квантового выхода люминесценции BeO обнаруживают две характерные области (рис. 2). В диапазоне 20–70 K тушение краевой люминесценции 10.34 eV сопровождается одновременным разгоранием свечения 6.7 eV. Энергии активации обоих процессов приблизительно совпадают ( $20 \pm 2$  meV). В области 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.

**2.2. Спектры возбуждения люминесценции (СВЛ).** При 300 K, когда ВУФ-свечение BeO потушено, люминесценция 4.9 eV эффективно возбуждается как в области экситонного поглощения, так и в области создания отдельных электронно-дырочных пар. СВЛ не содержит полос в области прозрачности кристалла (рис. 3). Наблюдаемый выше ДКФП монотонный спад квантового выхода УФ-свечения обусловлен спектральной зависимостью коэффициента поглощения и миграционными потерями [27]. При возбуждении квантами с энергией  $E > 24$  eV интенсивность люминесценции 4.9 eV заметно увеличивается. При охлаждении до 80 K СВЛ 4.9 eV существенно изменяется лишь в области экситонного резонанса — интенсивность возбуждаемой здесь люминесценции падает и СВЛ не содержит характерной для 300 K ярко выраженной структуры (рис. 3). При этом в экситонной области спектра эффективно возбуждается свечение 6.7 eV, которое при  $T < 160$  K разгорается. В спектре возбуждения ВУФ-свечения, кроме указанного ранее для свечения 4.9 eV эффекта увеличения квантового выхода при  $E > 24$  eV, имеется область эффективного возбуждения при  $E > 20$  eV. Отметим, что это значение энергии фотонов близко к величине  $E_g + E_{ex}$  ( $2E_{ex}$ ) [27].

**2.3. Кинетика катодолуминесценции.** ВУФ-свечение при возбуждении кристаллов BeO высокой чистоты импульсом электронов обнаруживает безынерционное разгорание. Затухание этого

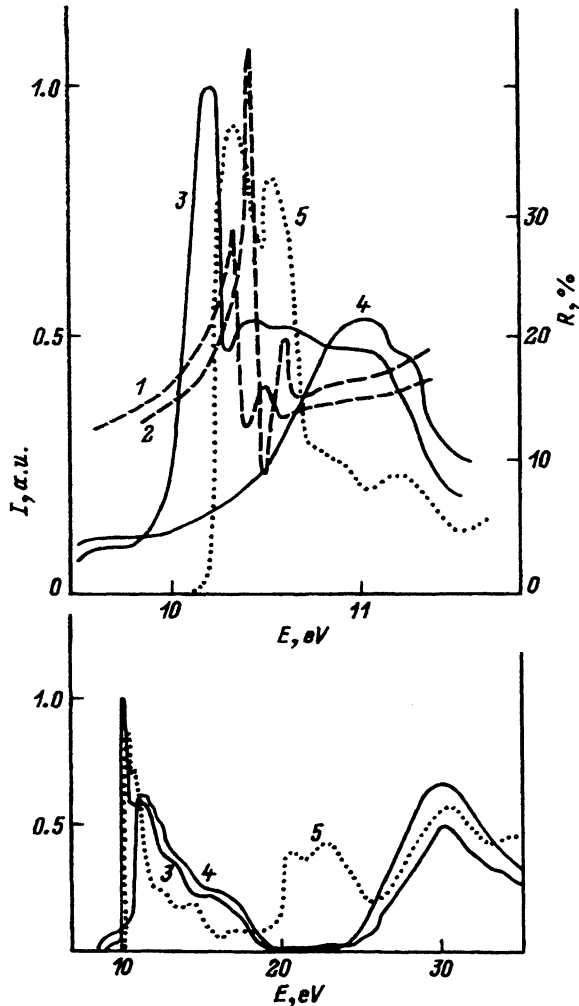


Рис. 3. Спектры отражения (1, 2) и спектры возбуждения люминесценции 4.9 (3, 4) и 6.7 eV (5) кристалла BeO, измеренные при температуре 80 (2, 4, 5) и 300 К (1, 3).

свечения в области 6–300 К претерпевает ряд изменений (рис. 4). При  $T = 6$  К кинетика описывается суммой двух экспонент с постоянными времени 190 и 850  $\mu$ s, которые трансформируются с повышением температуры так, что при 80 К уже наблюдается лишь один экспоненциальный компонент с  $\tau = 340$   $\mu$ s. Уменьшение постоянной этого компонента начинается при  $T > 160$  К и подчиняется закону Мотта с энергией активации около 240 meV. Начальная амплитуда импульса ВУФ-люминесценции при этом сохраняет свое значение вплоть до 250 К.

В кинетике затухания люминесценции 4.9 eV можно выделить три временных процесса (рис. 5), имеющих характерные температурные области. Для наиболее быстрого процесса экспоненциальный компонент затухания с временем жизни  $\tau = 29 \pm 3$  ns обнаруживает стабильность начальной интенсивности и времени затухания в области температур 80–600 К. Первый, «медленный», временной процесс прослеживается в области 80–190 К. Этот компонент при 80 К имеет экспо-

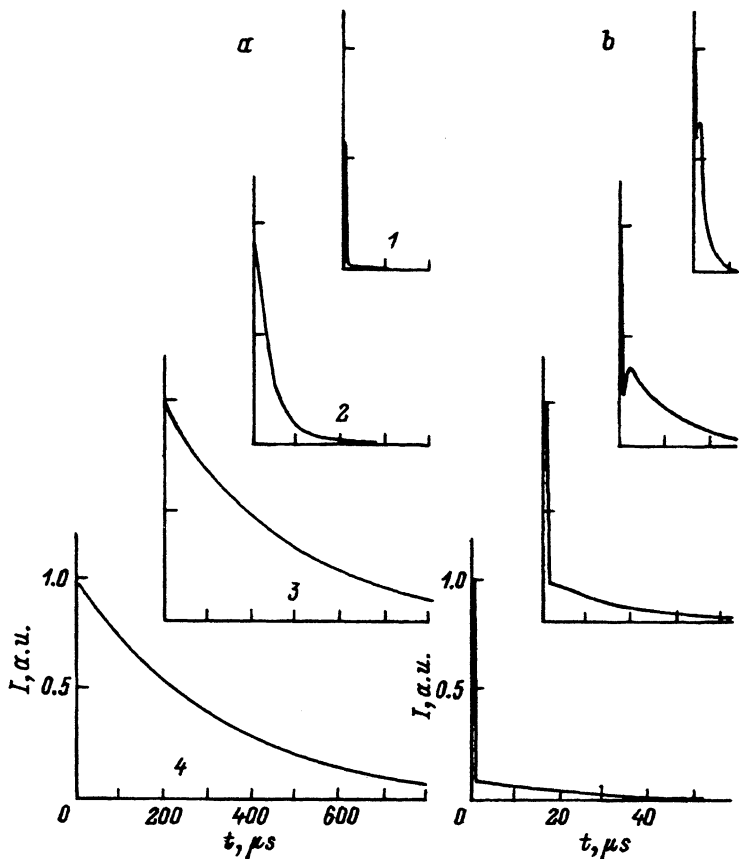


Рис. 4. Кинетика затухания импульсной катодолуминесценции кристалла BeO в полосах 6.7 (a) и 4.9 eV (b).  
 $T = 300$  (1), 200 (2), 160 (3), 80 K (4).

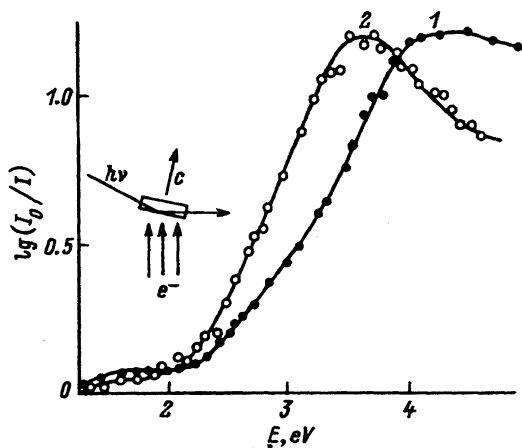
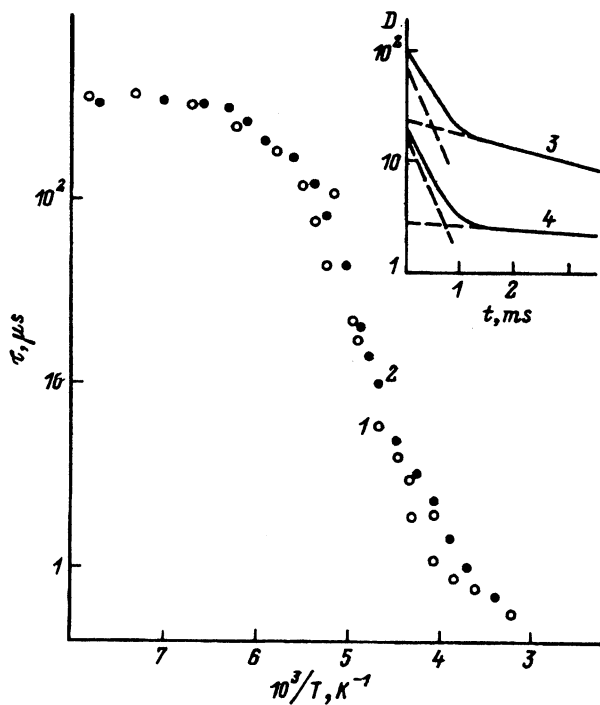


Рис. 5. Спектры оптического поглощения кристалла BeO, измеренные при температуре 300 (1) и 80 K (2) в момент окончания импульса электронов.

ненициальную начальную стадию затухания, которая после  $10 \mu\text{s}$  переходит в стадию, описываемую гиперболической зависимостью ( $d = 0.75$ ). При повышении температуры его амплитуда незначительно растет, а время затухания уменьшается. При  $T > 190 \text{ K}$  этот компонент становится неразличим на фоне нового, «промежуточного», временного процесса, появляющегося в температурной области тушения ВУФ-свечения и отвечающего за увеличение общего выхода свечения  $4.9 \text{ eV}$ .

«Промежуточный» компонент в кинетике УФ-свечения имеет выраженную стадию разгорания. Температурная зависимость времени разгорания (достижения максимума) коррелирует с такой же зависимостью времени затухания свечения  $6.7 \text{ eV}$ . «Промежуточный» компонент хорошо аппроксимирует гиперболической зависимостью ( $d = 1.6$ ) с характерными временами  $10 \mu\text{s}$  ( $190 \text{ K}$ ) и  $2 \mu\text{s}$  ( $300 \text{ K}$ ).

**2.4. Транзитное оптическое поглощение (ТОП).** В случае неполяризованного зондирующего света в спектрах ТОП BeO можно выделить две полосы: интенсивную с максимумом  $3.6 \text{ eV}$  при  $80 \text{ K}$  ( $4.5 \text{ eV}$  при  $300 \text{ K}$ ), а также более слабую с максимумом в области  $1.7 \text{ eV}$  (рис. 5). По отношению к длительности возбуждающего импульса нарастание оптической плотности по всему спектру происходит безынерционно. При  $80 \text{ K}$  наведенное поглощение BeO полностью релаксирует в миллисекундном диапазоне времени. Это свидетельствует о том, что образования устойчивых центров окраски не происходит. Анализ кинетики ТОП (рис. 6) показал, что при  $80 \text{ K}$  в любой точке спектра наблюдается двухстадийный процесс релаксации оптической плотности. Это хорошо прослеживается от окончания возбуждающего



**Рис. 6.** Температурные зависимости характерных времен затухания в первом компоненте релаксации оптической плотности (1) и люминесценции  $6.7 \text{ eV}$  (2) и кинетика релаксации оптического поглощения кристалла BeO при  $80 \text{ K}$ :  $j = 100$  (3) и  $22 \text{ A/cm}^2$  (4).

Штрихи — пример разложения релаксационных кривых на экспоненциальные компоненты.

импульса до 15 ns. За это время разрушается более 95% первоначально созданных центров. Первая стадия кинетики ТОП описывается экспоненциальной зависимостью с постоянной времени 350 ± 40 ns. Вид этого доминирующего компонента релаксации не зависит от плотности электронного пучка, однако такая зависимость обнаруживается для второго, более медленного, процесса. При максимальной плотности возбуждения этот процесс также достаточно хорошо описывается экспонентой с постоянной времени 4.4 ± 0.5 ns. Уменьшение плотности возбуждения приводит к замедлению релаксационного процесса и снижению вклада этого компонента в полную амплитуду оптической плотности.

С увеличением температуры скорость релаксации ТОП растет. В области 80–160 K в основном изменяется второй компонент: уменьшаются его вклад в начальную амплитуду и суммарное время релаксации. При 180 K в кинетике ТОП наблюдается практически один, более быстрый, компонент. Сравнение температурных зависимостей характерных времен релаксации этого компонента и люминесценции 6.7 eV представлено на рис. 6: во всем исследованном диапазоне их значения хорошо совпадают. При  $T > 250$  K кинетика релаксации ТОП уже не описывается экспоненциальной зависимостью и зависит от плотности возбуждения.

В неполяризованном свете спектр ТОП BeO зависит от ориентации оптической  $C$ -оси кристалла относительно направления распространения зондирующего света. Ориентационная зависимость спектров ТОП более детально исследована в экспериментах с поляризованным светом (рис. 7). При 80 K полоса поглощения при 3.6 eV является суперпозицией двух полос с максимумами 2.9 eV ( $E \perp C$ ) и 3.9 eV ( $E \parallel C$ ), а полоса 1.7 eV наблюдается только при поглощении света, электрический век-

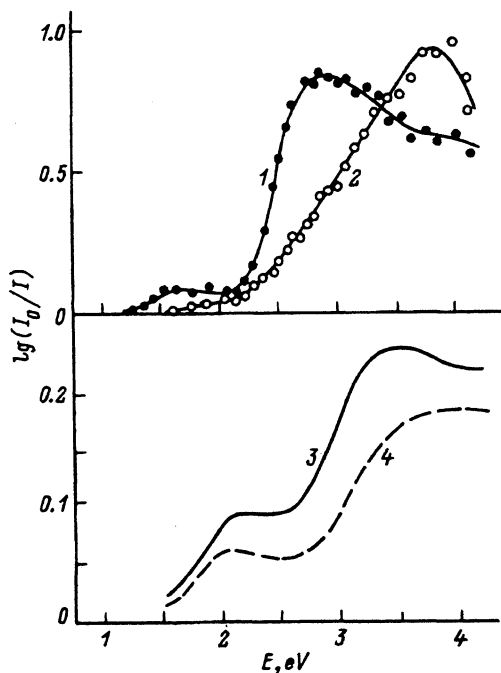


Рис. 7. Спектры транзитного оптического поглощения при 80 K кристалла BeO (1, 2) и оптического поглощения стабильных  $V_B$ -дырочных центров в кристалле BeO-B (3, 4) для поляризованного света  $E \perp C$  (1, 4) и  $E \parallel C$  (2, 3).



тор которого перпендикулярен оси  $C$ . На рис. 7 для сравнения также приведены спектры оптического поглощения стабильных  $V_B$ -дырочных центров в  $BeO$ .

### 3. Обсуждение результатов

Ранее нами был установлен урбаховский характер ДКФП  $BeO$  в области температур 80–300 К [27]. Начало этого поглощения в соответствии с данными спектров отражения [27] и зонными расчетами (например, [28]) связано с созданием прямых экситонов в  $\Gamma$ -точке зоны Бриллюэна. Значение параметра  $\sigma = 0.6$  в правиле Урбаха свидетельствует о сильном экситон-фононном взаимодействии, присущем ионным кристаллам с (авто)локализующимися экситонами [29].

Проведенный нами спектрально-люминесцентный анализ определил следующие характерные черты широкополосных свечений 4.9 и 6.7 eV: 1) высокий квантовый выход, 2) большой стоксов сдвиг и элементарность полос, 3) уменьшение интенсивности свечения при введении примесей и наличии дефектов, 4) отсутствие селективных полос возбуждения в области прозрачности кристалла, 5) наличие в кинетике (по крайней мере в ее начальной стадии) компонент с мономолекулярным законом затухания, определяющих радиационное время жизни центра. Как известно [1,30], подобный набор признаков характерен и является необходимым для люминесценции АЛЭ в ШГК. Нет оснований, на наш взгляд, предполагать существование иной характер люминесцентных проявлений АЛЭ и в других кристаллах с преимущественно ионной связью. Действительно, схожие черты имеют свечения АЛЭ во фторидах щелочноземельных металлов, галоидных солях серебра и свинца [31], некоторых оксидах [7,8]. Следуя концепции подобия наиболее характерных свойств АЛЭ в соединениях с преимущественно ионной связью, мы полагаем, что основные полосы люминесценции 4.9 и 6.7 eV в  $BeO$  есть люминесцентные проявления АЛЭ.

В ШГК обнаружено существование синглетного и триплетного состояний двухгалоидного АЛЭ [30]. Более коротковолновая люминесценция АЛЭ, обладающая  $\sigma$ -поляризацией и малым временем затухания ( $10^{-9}$ – $10^{-8}$  s), приписывается разрешенному синглетному переходу.  $\pi$ -поляризация и большие времена затухания ( $10^{-6}$ – $10^{-3}$  s) характерны для более длинноволновой полосы люминесценции АЛЭ, обусловленной запрещенным триплетным переходом. В  $BeO$  картина иная. Короткий экспоненциальный компонент (29 ns) наблюдается в начальной стадии кинетики более длинноволновой УФ-полосы 4.9 eV. Большая длительность экспоненциального затухания (340  $\mu$ s при 80 К) более коротковолнового свечения 6.7 eV присуща триплетной люминесценции. Обнаружение при 6 К в кинетике ВУФ-полосы двух экспоненциальных составляющих с различными постоянными времени (190 и 850  $\mu$ s) и изучение их температурной эволюции позволяют связать их с переходами из различных спиновых подуровней расщепленного триплета. Таким образом, оба широкополосных свечения 4.9 и 6.7 eV в оксиде бериллия вряд ли могут быть приписаны переходам из различающихся мультиплетностью состояний одного и того же АЛЭ. Поэтому логично предположить, что в  $BeO$  существуют два различных типа АЛЭ,

каждому из которых можно приписать свою полосу люминесценции. В дальнейшем мы будем полагать, что свечение  $6.7\text{ eV}$  обусловлено излучательным распадом АЛЭ1, а люминесценция  $4.9\text{ eV}$  излучательным распадом АЛЭ2.

Существует несколько каналов релаксации электронных возбуждений, приводящих к образованию возбужденных состояний АЛЭ. При  $80\text{ K}$  люминесценция  $4.9\text{ eV}$  наиболее эффективно возбуждается в области создания первичных и вторичных электрон-дырочных пар и в ее кинетике до  $95\%$  общей светосуммы обусловлено неэкспоненциальными компонентами. Это говорит о преимущественно рекомбинационном характере формирования возбужденного состояния АЛЭ2. Традиционно в ионных кристаллах такой процесс описывается рекомбинацией электрона с автолокализованной дыркой. Температурно стабильный короткий экспоненциальный компонент в кинетике УФ-свечения обусловлен, по-видимому, релаксацией свободных экситонов в автолокализованное состояние и определяет радиационное время жизни АЛЭ2. Люминесценция  $6.7\text{ eV}$  наиболее эффективно возбуждается в экситонной полосе поглощения, а также в области создания вторичных экситонов при  $E = 20\text{ eV}$ . Поэтому основным каналом создания АЛЭ1 следует считать непосредственную релаксацию свободных экситонов в состояние малого радиуса. С этой точки зрения интересна обнаруженная связь ВУФ-свечения и линии краевой люминесценции  $10.34\text{ eV}$ . Интенсивность последней существенно снижена в кристаллах с собственными или примесными дефектами. Поэтому краевая люминесценция в  $\text{BeO}$  может быть приписана излучению свободных экситонов. В этом случае одинаковые энергии активации тушения свечения  $10.34\text{ eV}$  и разгорания люминесценции  $6.7\text{ eV}$  в области  $20\text{--}70\text{ K}$  отражают величину барьера ( $E \approx 20\text{ meV}$ ) между состояниями свободного экситона и АЛЭ1.

В кинетике затухания ТОП наблюдается доминирующий компонент, совпадающий по температурно-временным свойствам с кинетикой затухания люминесценции  $6.7\text{ eV}$  [32]. Учитывая вышеизложенное, можно сделать вывод о том, что за основную часть ТОП ответственны АЛЭ1. Известно, что в ШГК полосы метастабильного поглощения, обусловленные возбуждением дырочного ядра АЛЭ, близки по спектральному положению к полосам поглощения стабильных дырочных центров семейства  $X^{2-}$  (где  $X^-$  — ион галоида) [33]. В этой связи нами проведено сравнение спектров ТОП АЛЭ1 в  $\text{BeO}$  со спектром оптического поглощения  $V_B$ -центра и известным спектром поглощения  $[L]^0$ -дырочных центров [34,35]. В каждом из спектров можно выделить по две характерные области. В УФ-диапазоне имеются две основные полосы поглощения с ярко выраженным дихроизмом, а в длинноволновой области проявляется более слабая по интенсивности элементарная полоса. Геометрическая структура стабильных  $V_B$ - и  $[L]^0$ -дырочных центров в  $\text{BeO}$  хорошо изучена методом ЭПР [36,37]. При низких температурах для  $[L]^0$ -центров дырка находится преимущественно на  $p_z$ -орбитали аксиального (находящегося в вершине искаженного вдоль оси  $C$  структурного тетраэдра  $\text{BeO}$ ,  $z \parallel C$ )  $O^{2-}$ -иона. Для  $V_B$ -центров дырка может быть стабилизирована даже при  $300\text{ K}$  на одном из ионов кислорода в окрестности катионной вакансии примесным ионом  $V^{3+}$ , занимающим соседний катионный узел. При этом часть  $V_B$ -центров имеет дырку на  $p_z$ -орбитали аксиального  $O^{2-}$ -иона, а для

другой части  $V_B$ -центров (неаксиальных) дырка преимущественно локализована на  $p_z$ -орбитали одного из трех ионов кислорода, лежащих в плоскости, перпендикулярной оси  $C$  (в этом случае ось  $z$  совпадает с направлением связи вакансии бериллия-кислород).

Структура стационарного поглощения стабильных дырочных центров в  $BeO$  может быть адекватно интерпретирована в рамках двух моделей. Согласно модели дырочных поляронов малого радиуса [34], УФ-полосы поглощения обусловлены поляронными переходами. Дихроизм коротковолновых полос связан с различной симметрией двух возбужденных состояний. Согласно другой модели [38], для дырочных центров в оксидах возможно существование оптических переходов между расщепленными кристаллическим полем  $2p$ -уровнями одного  $O^-$ -иона (переходы  $p_z \rightarrow p_x, p_y$ ). Возбуждение подобных переходов возможно лишь светом определенной поляризации, если электрический вектор  $E$  перпендикулярен оси  $z$  центра. Действительно, для  $[Li]^0$ -центров, имеющих при низких температурах аксиальную конфигурацию, предположено существование в спектре при  $E \perp C$  слабой полосы при 2.1 eV, обусловленной  $p_z \rightarrow p_x, p_y$  переходами в  $O^-$ -ионе [35]. Наличие этой полосы обнаружено нами в спектрах поглощения  $V_B$ -центров. Присутствие полосы 2.1 eV в спектрах не только при  $E \perp C$ , но и при  $E \parallel C$  может быть объяснено переходами в неаксиальных центрах, ось  $z$  которых в  $BeO$  образует с осью  $C$  угол в  $109^\circ$ .

Наблюдаемая аналогия спектров оптического поглощения  $AL\Theta 1$ ,  $[Li]^0$ -,  $V_B$ -центров позволяет предположить, что весь спектр ТОП может быть обусловлен неустойчивыми дырочными центрами, являющимися ядром триплетного автолокализованного экситона  $AL\Theta 1$ . УФ-полосы ТОП хорошо объясняются в рамках поляронной модели, поэтому будем далее полагать, что дырочный компонент  $AL\Theta 1$  имеет вид полярона малого радиуса типа  $O^-$ -иона. Полоса ТОП 1.7 eV связана с переходами между расщепленными кристаллическим полем  $2p$ -уровнями  $O^-$ -иона. Поскольку она наблюдалась в спектрах только при  $E \perp C$ , то наиболее вероятно, что переходы осуществляются в  $O^-$ -ионе, занимающем аксиальную позицию. Используя эти выводы, проведем далее анализ ориентации  $AL\Theta$  в рамках метода поляризационных отношений. Согласно [39], в анизотропных (в том числе и гексагональных) кристаллах при возбуждении рентгеновскими лучами поляризационное отношение для свечения, наблюдаемого в направлении, перпендикулярном оси  $C$  кристалла, в случае излучения диполями определяется как

$$A_{\perp} = I_{\parallel} / I_{\perp} = 2 \operatorname{ctg} 2\alpha, \quad (1)$$

где  $\alpha$  — угол между осью диполя и оптической осью кристалла.

В случае, когда излучают ротаторы,

$$A_{\perp} = I_{\parallel} / I_{\perp} = 2 \sin 2\alpha / (2 - \sin 2\alpha). \quad (2)$$

Здесь  $\alpha$  — угол между нормалью к плоскости ротатора и оптической осью кристалла.

Учитывая триплетный характер люминесценции  $AL\Theta 1$ , выберем для описания центра модель ротатора, и тогда из (2) получим величину угла между осью  $AL\Theta 1$  и осью  $C$ , равную  $20^\circ$ , что согласуется с предположением аксиальной конфигурации дырочного компонен-

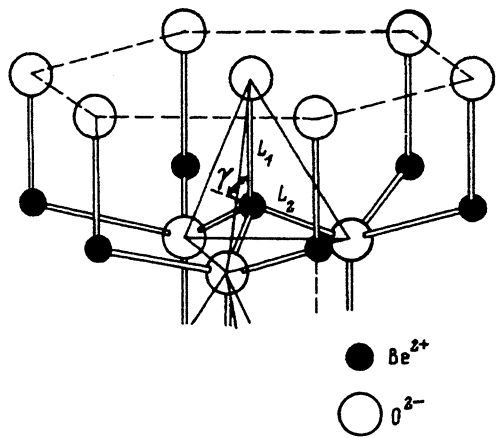


Рис. 8. Фрагмент кристаллической структуры кристалла BeO.

$\gamma = 71^\circ 53'$ ,  $L_1 = 1.659$ ,  $L_2 = 1.645 \text{ \AA}$ .

та АЛЭ1. Для АЛЭ2, отличающегося существенно меньшим временем жизни, получим из (1) величину угла между осью АЛЭ2 и осью С порядка  $111^\circ$ . С учетом кристаллографических данных BeO [40] (рис. 8) направление оси АЛЭ2 хорошо совпадает с направлением связи бериллий-экваториальный кислород. Поэтому логично предположить, что ядром АЛЭ2 является дырочный компонент в виде  $O^-$ -иона экваториальной конфигурации. Поскольку в структурном тетраэдре BeO существуют три экваториальных позиции иона кислорода, то скорее всего дырочный компонент при низких температурах будет совершать туннельные, а при высоких температурах — термоактивационные «прыжки» между этими позициями. Тогда при низких температурах, когда «прыжковое движение» дырочного компонента «заморожено», вероятность предпочтительного существования конфигураций АЛЭ1 или АЛЭ2 определяется соотношением глубины деформационного потенциала кристаллического поля для этих двух положений. Экспериментальные факты для стабильного дырочного  $[Li]^0$ -центра в BeO свидетельствуют о том, что при низких температурах нахождение дырки на аксиальном анионе на  $34 \text{ meV}$  (оценка по сигналу ЭПР) более выгодно, чем ее положение в экваториальной конфигурации [36]. Вероятно, подобная ситуация имеет место и для метастабильных «собственных» дефектов, поскольку при низких температурах существует эффективный канал релаксации электронных возбуждений в состояние АЛЭ1. При высоких температурах, когда скорость прыжковой диффузии дырки между позициями экваториальной конфигурации возрастает, несомненно более устойчивой становится конфигурация АЛЭ2, и этот факт находит отражение в высокой температурной устойчивости свечения  $4.9 \text{ eV}$ . При  $T > 160 \text{ K}$  трансформация АЛЭ1→АЛЭ2 может протекать путем термоактивированной смены конфигурации дырочного компонента.

Таким образом, в результате изучения процессов создания, миграции и релаксации электронных возбуждений в BeO нами обоснованы люминесцентные проявления двух типов АЛЭ, факты сосуществования экситонов большого и малого радиусов, предложены модели автолокализованных экситонов, различающихся конфигурацией дырочного компонента.

## Список литературы

- [1] Лущик Ч.Б. // Экситоны. М.: Наука, 1985. С. 362-385.
- [2] Рашба Э.И. // Экситоны. М.: Наука, 1985. С. 385-424.
- [3] Куусманн И.Л., Либлик П.Х., Лущик Ч.Б. // Письма в ЖЭТФ. 1975. Т. 21. № 2. С. 161-163.
- [4] Feldbach E., Kuusmann I., Zimmerer G. // J. Luminescence. 1981. V. 24/25. P. 433-436.
- [5] Кярнер Т.Н., Малышева А.Ф., Тажигулов В.Т. // Труды ИФ АН ЭССР. 1984. Т. 55. С. 217-233.
- [6] Силинь А.Н., Трухин А.Н. Точечные дефекты и элементарные возбуждения в кристаллическом и стеклообразном SiO. Рига: Зинатне, 1985. 244 с.
- [7] Кузнецов А.И., Абрамов В.Н., Роозе Н.С., Савихина Т.И. // Письма в ЖЭТФ. 1978. Т. 28. № 10. С. 652-655.
- [8] Кузнецов А.И., Намозов Б.Р., Мюрк В.В. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 10. С. 3030-3036.
- [9] Hayes W. // J. Luminescence. 1984. V. 31/32. P. 99.
- [10] Tanimura K., Itoh N., Itoh C. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1986. V. 19. N 35. P. 6887-6892.
- [11] Tanimura K., Tanaka T., Itoh N. // Phys. Rev. Lett. 1983. V. 51. N 5. P. 423-426.
- [12] Фельдбах Э.Х., Лущик Ч.Б., Куусманн И.Л. // Письма в ЖЭТФ. 1984. Т. 39. № 2. С. 54-56.
- [13] Roessler D.M., Walker W.C., Loh E. // J. Phys. Chem. Sol. 1969. V. 30. N 1. P. 157-167.
- [14] Fukuda K., Uchida Y., Nakagawa M. // Jap. J. Appl. Phys. 1965. V. 4. N 1. P. 501-505.
- [15] Albrecht H.O., Mandevill C.E. // Phys. Rev. 1954. V. 94. N 3. P. 776-777.
- [16] Лущик Ч.Б., Куусманн И.Л., Кярнер Т.Н. и др. // Тез. докл. Всес. конф. по радиационно-стимулированным явлениям в кислородосодержащих кристаллах и стеклах. Ташкент: ФАН, 1978. С. 3-15.
- [17] Гиниятулин К.Н., Малышева А.Ф., Кружалов А.В. и др. // Труды ИФ АН ЭССР. 1982. Т. 53. С. 71-82.
- [18] Михайлин В.В., Чернов С.П., Шепелев А.В. // Квантовая электроника. 1978. Т. 5. № 8. С. 1759-1766.
- [19] Александров Ю.М., Колобанов В.Н., Махов В.Н. и др. // Письма в ЖТФ. 1981. Т. 7. № 6. С. 343-346.
- [20] Горбунов С.В., Гиниятулин К.Н., Кружалов А.В. и др. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 2. С. 606-608.
- [21] Gorbunov S.V., Kruzhalov A.V., Springis M.J. // Phys. Stat. Solidi (b). 1987. V. 141. N 1. P. 293-301.
- [22] Иванов В.Ю., Фельдбах Э.Х., Горбунов С.В. и др. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 9. С. 2728-2733.
- [23] Маслов В.А., Рылов Г.М., Мазуренко В.Г. и др. // Расширенные тезисы VI Междунар. конф. по росту кристаллов. М., 1980. Т. 3. С. 268.
- [24] Куусманн И.Л., Либлик П.Х., Мугур Р.А. и др. // Труды ИФ АН ЭССР. 1980. Т. 51. С. 57-69.
- [25] Makarov O.A., Sinyukov M.P., Gluskin E.S. et al. // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. 1983. V. 208. N 3. P. 419-421.
- [26] Гриценко Б.П., Яковлев В.Ю., Лях Г.Д. и др. // Тез. докл. Всес. конф. по метрологии быстропротекающих процессов. М., 1978. С. 61.
- [27] Ivanov V.Y., Pustovarov V.A., Kruzhalov A.V. et al. // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. 1989. V. A282. P. 559-562.
- [28] Chang K.J., Froyen S., Cohen M.L. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1983. V. 16. N 18. P. 3475-3480.
- [29] Sumi H., Toyozawa Y. // J. Phys. Soc. Jpn. 1971. V. 31. N 2. P. 342-358.
- [30] Алукер Э.Д., Лусис Д.Ю., Чернов С.А. Электронные возбуждения и радилюминесценция щелочно-галлоидных кристаллов. Рига: Зинатне, 1979. 243 с.
- [31] Куусманн И.Л., Лийдья Г.Г., Лущик Ч.Б. // Труды ИФ АН ЭССР. 1976. Т. 46. С. 5-81.
- [32] Горбунов С.В., Яковлев В.Ю., Иванов В.Ю., Кружалов А.В. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 10. С. 2942-2946.
- [33] Williams R.T., Kabler M.N. // Phys. Rev. B. 1974. V. 9. N 4. P. 1897-1907.
- [34] Schirmer O.F., Schnadt R. // Sol. St. Commun. 1976. V. 18. N 9/10. P. 1345-1348.
- [35] Schirmer O.F. // J. Phys. C: Sol. St. Phys. 1978. V. 11. N 2. P. L65-L68.
- [36] Schirmer O.F. // J. Phys. Chem. Sol. 1968. V. 29. N 8. P. 1407-1429.

- [37] Maffeo B., Herve A. // Phys. Rev. B. 1976. V. 13. N 5. P. 1940-1959.
- [38] Bartram R.H., Swenberg C.E., Fournier J.T. // Phys. Rev. A. 1965. V. 139. N 3. P. 941-951.
- [39] Спрингис М.Е. // Изв. АН Латв. ССР. 1980. № 4. С. 38-46.
- [40] Smith D.K., Newkirk H.W., Kahn J.S. // J. Electrochem. Soc. 1964. V. 11. N 1. P. 78-87.

Уральский государственный  
технический университет  
Екатеринбург

Поступило в Редакцию  
22 марта 1994 г.

