

КОРОТКОЖИВУЩЕЕ ОПТИЧЕСКОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ АВТОЛОКАЛИЗОВАННЫХ ДЫРОК В КРИСТАЛЛАХ ОКСИДА БЕРИЛЛИЯ

© С.В.Горбунов, С.В.Кудяков, В.Ю.Яковлев, А.В.Кружалов

Уральский политехнический институт,

620002 Екатеринбург, Россия

(Поступила в Редакцию 8 февраля 1995 г.)

В окончательной редакции 19 июня 1995 г.)

Методом абсорбционной спектроскопии с временным разрешением исследовано короткоживущее оптическое поглощение (transient absorption) кристаллов оксида бериллия, наведенное импульсом ускоренных электронов. В кинетике релаксации этого поглощения обнаружен компонент с постоянной времени 6.5 ns, обусловленный образованием и распадом автолокализованных дырок (АЛД). Установлено, что полоса поглощения АЛД с максимумом 3.6 eV и ультрафиолетовая область поглощения автолокализованных экситонов (АЛЭ) в ВеО близки по свойствам. Обсуждается модель АЛД в виде полярона малого радиуса (типа O^- -иона), движение которого не может быть полностью заморожено в результате туннельной миграции. При $T > 100$ К наблюдается термоактивированное движение АЛД к электронным ловушкам с образованием АЛЭ.

Явление автолокализации дырок впервые обнаружено и детально изучено в щелочно-галогидных кристаллах (ШГК) [1,2]. В результате этого было установлено, что автолокализованные экситоны (АЛЭ) в ШГК возникают как при рекомбинации электронов с автолокализованными дырками (АЛД), так и при потере подвижности дырочной компоненты оптически создаваемых экситонов. Иная ситуация наблюдается для ряда широкозонных оксидов (Y_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 и др.), в которых обнаружена возможность автолокализации экситонов [3-5]. Однако до сих пор отсутствуют ЭПР- и оптические данные в пользу существования АЛД.

Люминесценция и короткоживущее оптическое поглощение АЛЭ в кристаллах оксида бериллия изучены ранее в [6,7]. Отмечено, что свечение АЛЭ в ВеО наблюдается в спектрах термостимулированной люминесценции [8]. Возможное проявление АЛД в оптических спектрах ВеО исследовано в данной работе с помощью метода абсорбционной спектроскопии с временным разрешением.

1. Экспериментальная техника

Исследования выполнялись на номинально чистых кристаллах BeO , выращенных из раствора оксида бериллия в расплаве вольфрамата натрия [9]. Уровень характерных примесей Li, B, Mg, Al, обнаруженных в этих кристаллах методом лазерно-индуцированного масс-спектрографического анализа, не превышал 10 ppm. Оптические измерения в области 1–5 eV проведены при температурах 80–300 K на установке импульсной абсорбционной спектроскопии с наносекундным временным разрешением, описанной в [10]. Для возбуждения использовался импульсный ускоритель электронов ГИН-600 со следующими параметрами пучка: $E_e = 0.2 \text{ MeV}$, $W = 0.02\text{--}0.25 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$, $t_{\text{pulse}} = 10^{-8} \text{ s}$. Дополнительные исследования спектров оптического поглощения в поляризованном свете выполнены с помощью призмы Фрэнк-Риттера.

2. Экспериментальные результаты и обсуждение

В спектрах короткоживущего оптического поглощения кристаллов BeO , наведенного импульсом электронов при 80 K, обнаружены две полосы с максимумами при 1.7 и 3.6 eV [7]. Подробное исследование кинетик затухания в различных участках спектра поглощения показало, что релаксация в полосе 1.7 eV полностью описывается простой экспоненциальной зависимостью с постоянной времени 340 μs , характерной для излучательного распада одного из АЛЭ в BeO [6]. В то же время процесс затухания в полосе 3.6 eV является более сложным (рис. 1). Он может быть описан суммой трех экспоненциальных кривых вида

$$D(t) = \sum_i D_{0i} \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right), \quad (1)$$

где D_{0i} — амплитудное значение оптической плотности в момент окончания импульса электронов компонента короткоживущего поглощения,

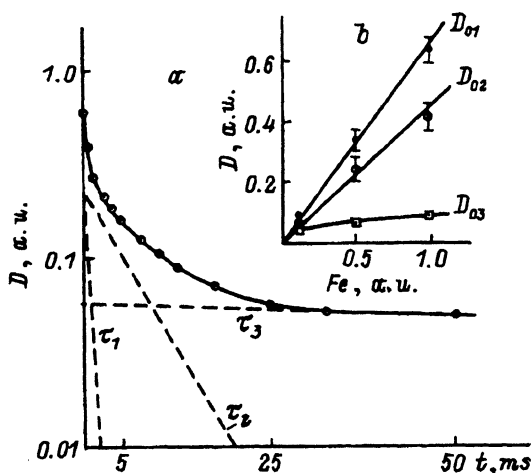


Рис. 1. а) Кинетика релаксации короткоживущего оптического поглощения при 3.6 eV, наведенного при 80 K в кристаллах BeO импульсом электронов. б) Зависимости амплитудных значений оптической плотности от флюенса электронов.

Штриховые прямые — результаты разложения кинетики на экспоненциальные функции.

имеющего постоянную времени затухания τ_i . Значения τ_i , определенные путем графического разложения кинетических кривых, оказались равными $\tau_1 = 340 \mu\text{s}$, $\tau_2 = 6.5 \text{ms}$, $\tau_3 = 450 \text{ms}$. Это свидетельствует о наличии трех типов центров короткоживущего поглощения, одним из которых являются АЛЭ.

Изучение зависимостей D_{0i} от плотности электронного пучка (рис. 1) позволило установить следующие особенности этих центров.

1) Изменение наводимой за импульс оптической плотности поглощения АЛЭ и центров с характерным временем разрушения 6.5ms пропорционально изменению флюенса электронов. Этот факт указывает на «собственный» характер центров с временем релаксации 6.5ms .

2) Изменение амплитудного значения оптической плотности поглощения центров с характерным временем разрушения 450ms от флюенса электронов описывается насыщающейся зависимостью. Это свидетельствует о том, что данными центрами являются дефекты решетки или примеси.

Для изучения природы центров, ответственных за компонент 6.5ms кинетики релаксации короткоживущего поглощения кристаллов BeO , нами было проведено сравнение спектров, измеренных при 80K с различной временной задержкой относительно импульса электронов. Анализ показал, что в спектре поглощения компонента 6.5ms наблюдается только одна полоса, совпадающая с УФ-полосой 3.6eV короткоживущего поглощения триплетных АЛЭ [7]. Однако с помощью экспериментов в поляризованном свете (рис. 2) удалось обнаружить некоторые особенности этого спектра, являющегося суперпозицией двух полос с максимумами при $3.5 \text{ (E} \perp \text{C)}$ и $3.7 \text{ eV (E} \parallel \text{C)}$. Основное отличие заключается в меньшей величине расщепления (0.2eV) для полос с различной поляризацией по сравнению с таковой для АЛЭ.

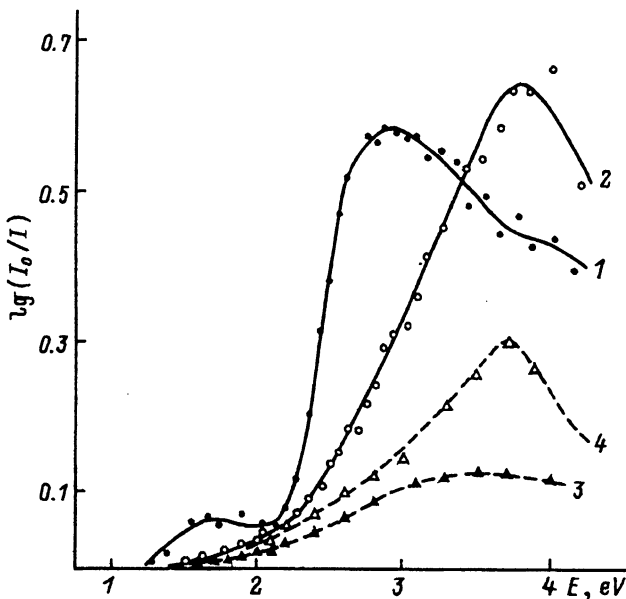


Рис. 2. Спектры короткоживущего оптического поглощения кристаллов BeO при 80K для центров с характерными временами разрушения $340 \mu\text{s}$ (1, 2) и 6.5ms (3, 4) для поляризованного света $\text{E} \perp \text{C}$ (1, 3) и $\text{E} \parallel \text{C}$ (2, 4).

Известно, что в спектрах короткоживущего поглощения АЛЭ в ШГК обнаружены полосы, обусловленные оптическими переходами в электронном и дырочном компонентах экситона [11]. Причем возбуждению дырочной компоненты АЛЭ соответствует поглощение в УФ-области спектра. Мы предположили, что чисто экситонная полоса поглощения при 1.7 eV кристаллов ВеО связана с оптическими переходами в электронном компоненте АЛЭ, тогда как УФ-полоса при 3.6 eV обусловлена возбуждением дырочной компоненты АЛЭ. Наблюдаемое сходство коротковолновой области спектра поглощения АЛЭ в ВеО и центров с характерным временем разрушения 6.5 ns позволяет выдвинуть гипотезу о связи последних с АЛД.

Модель АЛД в оксидах, которая объясняет отсутствие их проявления в стационарных ЭПР- и оптических спектрах, была предложена в [12]. В отличие от V_K -центров в ШГК движение АЛД в оксидах не может быть полностью заморожено, так как АЛД являются поляронами малого радиуса в виде O^- -иона, которые при низкой температуре туннельно мигрируют к электронным ловушкам. Это предположение поддерживается оптическим и ЭПР-исследованием дырок в щелочно-земельных оксидах, захваченных около катионной вакансии или примесных ионов [13,14]. Согласно этим данным, при температуре жидкого гелия дырка туннелирует от аниона к аниону вокруг дефекта 10–1000 раз в секунду, что проявляется в невозможности ориентировать такие дырочные центры поляризованным светом.

С точки зрения этой модели нами были изучены зависимости кинетики релаксации и времени затухания короткоживущего оптического поглощения от температуры (рис. 3). Возрастание скорости спада наведенного поглощения обнаружено при $T > 100$ К. В области 100–150 К уменьшается время затухания второго компонента кинетики релаксации короткоживущего поглощения, отнесенного к АЛД. Этот процесс, приводящий к исчезновению данной стадии кинетики, не изменяет ам-

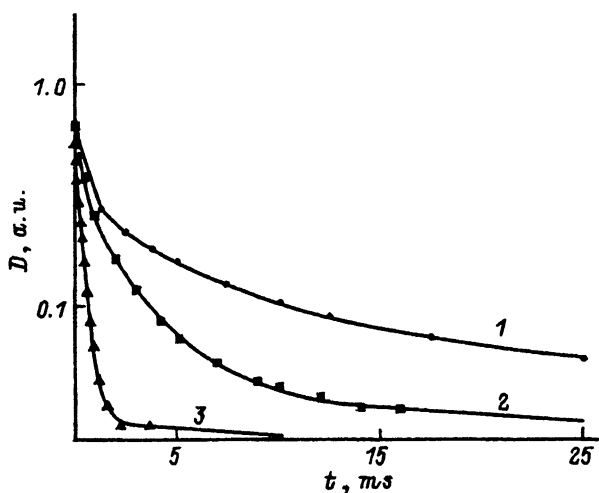


Рис. 3. Кинетика релаксации короткоживущего оптического поглощения кристаллов ВеО после возбуждения импульсом электронов при температурах 80 (1), 130 (2), 150 К (3).

Точки соответствуют экспериментальным данным, сплошные линии — результатам расчета.

плитудного значения оптической плотности. Поскольку при $T > 150\text{K}$ практически не наблюдается компонентов, отличных от доминирующего компонента кинетики затухания короткоживущего поглощения, обусловленного АЛЭ, мы предположили, что релаксация поглощения АЛД в BeO происходит по следующей схеме: движение АЛД к электронным ловушкам \rightarrow туннельная рекомбинация с электронами \rightarrow образование АЛЭ \rightarrow излучательная релаксация АЛЭ. Эта схема, объясняющая наличие люминесценции АЛЭ 6.7eV в спектрах ТСЛ кристаллов BeO может быть описана уравнением

$$D = \left[D_{\text{STE}} + D_{\text{STH}} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{STH}}}\right) \right\} \right] \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{STE}}}\right) + D_{\text{STH}} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{STH}}}\right) + D_T \exp\left(-\frac{t}{\tau_T}\right), \quad (2)$$

где τ_{STE} , τ_{STH} , τ_T и D_{STE} , D_{STH} , D_T — времена затухания и амплитуды оптического поглощения АЛЭ, АЛД и ловушек соответственно. Расчетные кривые хорошо согласуются с экспериментальными результатами (рис. 3). Времена затухания и амплитуды короткоживущего оптического поглощения, рассчитанные из уравнения (2), представлены на рис. 4. Область $80\text{--}100\text{K}$, где время затухания поглощения АЛД не зависит от температуры, является интервалом их туннельного движения. При $T > 100\text{K}$ начинается процесс термической активированного движения дырочных поляронов с энергией активации $E_A = 0.21\text{eV}$. Эта энергия активации прыжкового движения АЛД близка к значению энергии термической активации (0.24eV) процесса безызлучательного распада АЛЭ в BeO [7]. Таким образом, процесс безызлучательной релаксации АЛЭ связан с их прыжковой диффузией, что обнаружено ранее в ШГК [1]. Амплитудное значение оптического поглощения АЛД и АЛЭ может служить мерой эффективности их генерации электронным импульсом. Как видно из рис. 4, эффективность генерации АЛД

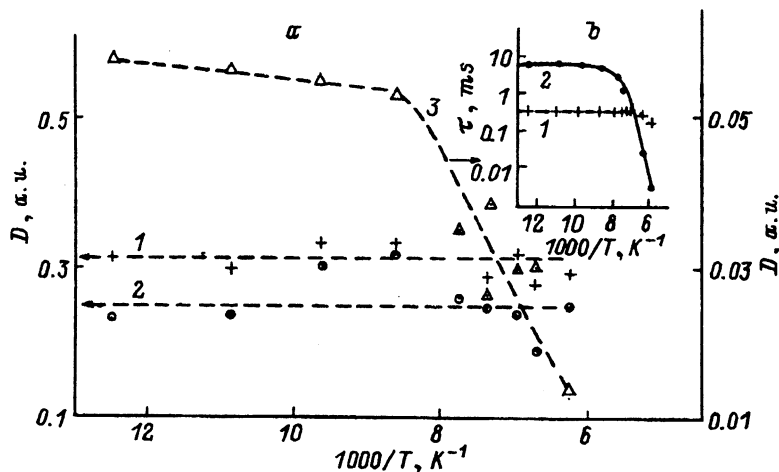


Рис. 4. а) Амплитудные значения короткоживущего оптического поглощения АЛЭ (1), АЛД (2), ловушек (3). б) Времена затухания АЛЭ (1) и АЛД (2), рассчитанные из уравнения (2).

и АЛЭ в ВеО не зависит от температуры в интервале 80–160 К, что обусловлено независимостью от температуры вероятности автолокализации дырок и экситонов и отсутствием конкурирующих каналов, известных для ШГК [1] в виде распада АЛЭ с образованием дефектов.

Результаты приведенные в данной работе, свидетельствуют о том, что облучение ВеО электронным импульсом приводит к созданию наряду с АЛЭ автолокализованных дырок, существующих в виде поляронов малого радиуса (O^- -иона), которые мигрируют туннельно при $T = 80-100$ К и термически активированно при $T > 100$ К к электронным ловушкам с образованием АЛЭ.

Авторы признательны И.Н. Огородникову за помощь и участие в работе, В.А. Маслову за предоставленные кристаллы.

Список литературы

- [1] Лущик Ч.Б., Лущик А.Ч. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах. М. (1989). 264 с.
- [2] Рашба Э.И. В кн.: Экситоны. М. (1985). С. 385–424.
- [3] Кузнецов А.И., Абрамов В.Н., Роозе Н.С., Савихина Т.И. Письма в ЖЭТФ **28**, 10, 652 (1978).
- [4] Кузнецов А.И., Намозов Б.Р., Мюрк В.В. ФТТ **27**, 10, 3030 (1985).
- [5] Itoh S., Tanimura K., Itoh N. J. Phys. C: Sol. Stat. Phys. **21**, 4693 (1988).
- [6] Иванов В.Ю., Пустоваров В.А., Горбунов С.В., Кружалов А.В. ФТТ **36**, 9, 2634 (1994).
- [7] Горбунов С.В., Яковлев В.Ю., Иванов В.Ю., Кружалов А.В. ФТТ **32**, 10, 2942 (1990).
- [8] Огородников И.Н., Иванов В.Ю., Кружалов А.В. ФТТ **36**, 11, 3287 (1994).
- [9] Маслов В.А., Рылов Г.М., Мазуренко В.Г. Расширенные тез. VI Междунар. конф. по росту кристаллов. М. (1980). Т. 3. С. 268.
- [10] Гриценко Б.П., Яковлев В.Ю., Лях Г.Д., Сафонов Ю.Н. Тез. Всесоюз. конф. по метрологии быстропротекающих процессов. М. (1978). С. 61.
- [11] Williams R.T., Kabler M.N. Phys. Rev. **B9**, 4, 1897 (1974).
- [12] Cox R.T. Rec. Dev. Condens. Matter. Phys. I Gen. Conf. Condens. Matter. Div. Eur. Phys. Soc. Antwerpen (1980). N.Y.–London (1981). V. 3. P. 355–364.
- [13] Maffeo B., Herve A. Phys. Rev. **B13**, 5, 1940 (1976).
- [14] Schirmer O.F. J. Phys. Chem. Sol: **29**, 1407 (1968).