

УДК 535.34 : 548.0

© 1990

## ОПТИЧЕСКОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ ТРИПЛЕТНЫХ АВТОЛОКАЛИЗОВАННЫХ ЭКСИТОНОВ В BeO

С. В. Горбунов, В. Ю. Яковлев, В. Ю. Иванов, А. В. Кружалов

Методом импульсной абсорбционной спектроскопии с временным разрешением исследованы спектры транзитного поглощения и кинетика их релаксации в кристаллах BeO при возбуждении пучком ускоренных электронов. При 80 К в спектре обнаружены полосы 3.6 и 1.7 эВ, в кинетике затухания которых наблюдается компонент, совпадающий по температурно-временным свойствам с люминесценцией триплетных автолокализованных экситонов. На основании поляризационных измерений, а также изучения оптических свойств стабильных дырочных центров окраски сделан вывод, что спектр транзитного поглощения в области 1—5 эВ может быть обусловлен дырочным ядром автолокализованного экситона в виде полярона малого радиуса типа  $O^-$ -иона.

Структура автолокализованных экситонов (АЛЭ) наиболее хорошо изучена в щелочно-галогидных кристаллах во многом благодаря применению метода импульсной абсорбционной спектроскопии с временным разрешением [1]. Информация о системе энергетических уровней АЛЭ получена недавно в  $SiO_2$  при изучении транзитного поглощения экситонов, наведенного пучком ускоренных электронов [2]. Однако подобные данные отсутствуют для целого ряда широкозонных оксидов ( $Y_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Y_3Al_5O_{12}$ ,  $YAlO_3$ ), в которых факт существования АЛЭ считается установленным [3, 4]. Нами ранее с использованием люминесцентных методов получены результаты [5, 6], свидетельствующие о возможности автолокализации экситонов в гексагональном оксиде бериллия ( $E_g = 10.6$  эВ). Полоса люминесценции с максимумом 6.7 эВ была интерпретирована излучательной аннигиляцией АЛЭ. При 80 К кинетика затухания свечения 6.7 эВ описывается экспоненциальной зависимостью с постоянной времени  $\tau = 340$  мкс, указывающей на триплетный характер АЛЭ в BeO. С целью получения информации о структуре АЛЭ в настоящей работе исследовано метастабильное поглощение, паводимое в BeO импульсом высокоэнергетических электронов.

### 1. Экспериментальная техника

Исследования выполнены на номинально чистых кристаллах BeO, выращенных из раствора оксида бериллия в расплаве вольфрамата натрия методом направленной кристаллизации [7]. Согласно результатам лазерно-индуцированного масс-спектрографического анализа, уровень обнаруженных для этих кристаллов примесей Li, Na, B, Mg, Al не превышал 10 ppm. Образцы были приготовлены в виде плоскопараллельных пластинок с оптической осью  $C$ , перпендикулярной большой грани кристалла. Оптические измерения в области 1—5 эВ проведены при температурах 80—300 К на установке импульсной абсорбционной спектроскопии с наносекундным временным разрешением [8]. Оптическая схема измерений выбрана таким образом (рис. 1), что ось  $C$  была почти перпендикулярна направлению распространения зондирующего светового пучка.

Для возбуждения использовался импульсный ускоритель электронов с параметрами пучка:  $E_{cp}=0.2$  МэВ,  $j=100$  А/см<sup>2</sup>,  $t_n=10^{-8}$  с. Дополнительные исследования спектров оптического поглощения в поляризованном свете выполнены с помощью призмы Франка—Риттера. Сравнительные измерения проведены на рентгенизованных кристаллах ВеО с примесью бора, содержащих стабильные  $V_B$ -дырочные центры.

## 2. Экспериментальные результаты и обсуждение

В случае неполяризованного света спектры транзитного оптического поглощения ВеО, измеренные в момент окончания возбуждающего импульса электронов при 300 и 80 К, представлены на рис. 1. В обоих спектрах можно выделить две полосы: интенсивную с максимумом 3.6 эВ при 80 К и 4.5 эВ при 300 К, а также более слабую с максимумом в области 1.7 эВ. По отношению к длительности возбуждающего импульса нарастание оптической плотности по всему спектру происходит безынерционно.

При 80 К наведенное импульсом электронного пучка поглощение ВеО полностью релаксирует в миллисекундном диапазоне времен. Это свиде-

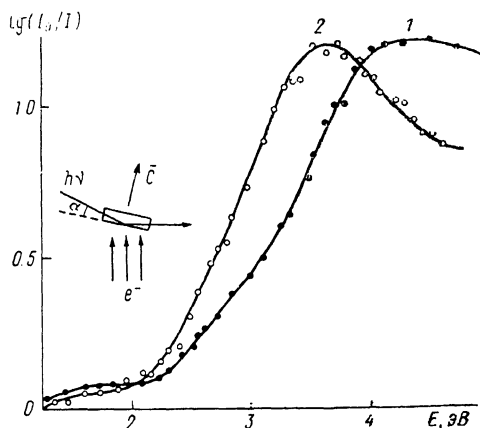


Рис. 1. Спектры оптического поглощения кристалла ВеО, измеренные при 300 (1) и 80 К (2) в момент окончания импульса электронов.

Слева приведена оптическая схема измерений: угол  $\alpha=7^\circ$ .

тельствует о том, что образования устойчивых центров окраски не происходит. Анализ кинетических кривых эволюции полос поглощения показал, что при 80 К в любой точке спектра наблюдается двухстадийный процесс релаксации оптической плотности (рис. 2). Это хорошо прослеживается, начиная с окончания возбуждающего импульса до 15 мс. За это время разрушается более 95 % первоначально созданных центров. Первая стадия кинетики затухания наведенного поглощения описывается простой экспоненциальной зависимостью с постоянной времени  $\tau_1=350 \pm 40$  мкс. Вид этого доминирующего компонента кинетики релаксации не зависит от плотности электронного пучка, однако такая зависимость обнаруживается для второго, более медленного процесса. Как видно из рис. 2, при максимальной плотности возбуждения начальная стадия второго компонента может быть описана экспоненциальной временной зависимостью с постоянной  $\tau_2=4.4 \pm 0.5$  мс. Уменьшение плотности электронного пучка приводит к тому, что релаксационный процесс замедляется и снижается вклад этого компонента в полную амплитуду оптической плотности.

С увеличением температуры наблюдается возрастание скорости спада наведенного поглощения. В области 80—160 К в основном изменяется второй компонент: уменьшаются его вклад в начальную амплитуду и время затухания. При 180 К в кинетике спада метастабильного поглощения наблюдается практически один более быстрый компонент. Сравнение температурных зависимостей характерных времен релаксации этого компонента  $\tau_1$  и затухания люминесценции 6.7 эВ представлено на рис. 3. Видно, что во всем исследованном диапазоне их значения хорошо совпадают. Этот результат позволяет сделать заключение, что за основную часть

транзитного поглощения, возникающего в  $\text{BeO}$  под действием импульса электронов при 80—250 К, ответственны триплетные автолокализованные экситоны.

Значение энергии термической активации процесса безызлучательной аннигиляции АЛЭ в  $\text{BeO}$ , определенное из наклона зависимости  $\lg \tau_1 (T^{-1})$ , составляет 240 мэВ. При  $T > 250$  К кинетика релаксации наведенного поглощения усложняется. Она перестает подчиняться экспоненциальной зависимости, при этом скорость спада поглощения зависит от плотности электронного пучка. Можно предположить, что происходит безызлучательная трансформация АЛЭ, приводящая к возникновению поглощающих центров, процесс разрушения которых определяется бимолекулярным законом.

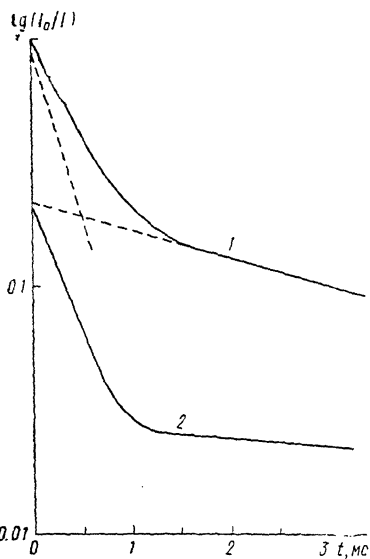


Рис. 2. Кинетика релаксации оптического поглощения  $\text{BeO}$  при 80 К.  $j=100$  (1) и  $22 \text{ А/см}^2$  (2).

Штрихи — пример разложения релаксационных кривых на экспоненциальные компоненты.

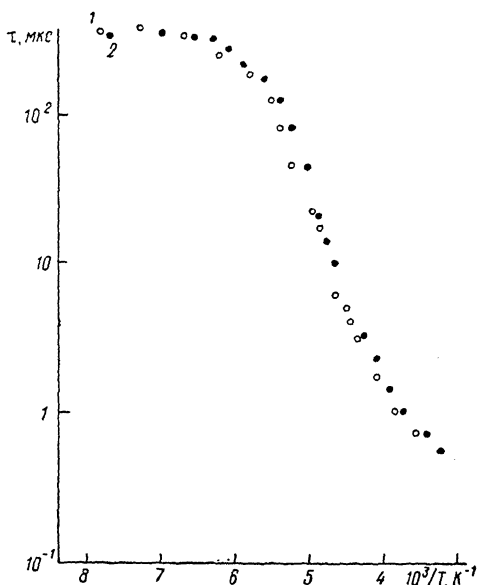


Рис. 3. Температурные зависимости характерных времен затухания в первом компоненте релаксации оптической плотности (1) и люминесценции 6.7 эВ (2).

В неполяризованном свете спектр поглощения автолокализованных экситонов в  $\text{BeO}$  зависит от ориентации оптической  $C$ -оси кристалла относительно направления распространения зондирующего светового пучка. Обнаруженная ориентационная зависимость спектров транзитного поглощения более детально исследована в экспериментах с поляризованным светом (рис. 4, а). Из рисунка видно, что ультрафиолетовая полоса поглощения АЛЭ при 3.6 эВ является суперпозицией двух полос с максимумами 2.9 эВ ( $E \perp C$ ) и 3.9 эВ ( $E \parallel C$ ), а длинноволновая полоса 1.7 эВ наблюдается только при поглощении света, электрический вектор которого  $E$  перпендикулярен оси  $C$ .

Известно, что для большинства щелочно-галогидных кристаллов в спектрах экситонного поглощения обнаружены полосы, обусловленные оптическими переходами как в дырочном ядре экситона, так и в его электронном компоненте [2]. При этом полосы метастабильного поглощения, обусловленные возбуждением дырочного ядра автолокализованного экситона, близки по положению в спектре к полосам стабильных дырочных центров семейства  $X_2^-$  (где  $X$  — ион галоида). Нами проведено сравнение спектров транзитного поглощения АЛЭ в  $\text{BeO}$  со спектром оптического поглощения устойчивых  $V_B$ -дырочных центров (рис. 4, б) и известным спектром поглощения дырочных  $[\text{Li}]^0$ -центров [9, 10]. Анализ показал подобие этих спектров, в каждом из которых можно выделить две харак-

терные области. В ультрафиолетовом диапазоне имеются две основные полосы поглощения с ярко выраженным дихроизмом, а в длинноволновой области проявляется более слабая по интенсивности элементарная полоса. Одним из отличий является то, что спектр короткоживущих центров окраски сдвинут в более красную область.

Геометрическая структура стабильных  $[\text{Li}]^0$  и  $V_B$ -центров в  $\text{BeO}$  хорошо изучена методом ЭПР [11, 12]. При низких температурах для  $[\text{Li}]$ -центров дырка находится преимущественно на  $p_z$ -орбитали аксиального  $\text{O}^{2-}$ -иона (ион кислорода, расположенный на оси  $C$ ; ось  $z \parallel C$ ). Для  $V_B$ -центров дырка может быть стабилизирована даже при 300 К на одном из ионов кислорода в окрестности катионной вакансии примесным ионом  $\text{V}^{3+}$ , занимающим соседний катионный узел. Поэтому часть центров имеет дырку на  $p_x$ -орбитали аксиального  $\text{O}^{2-}$ -иона, для другой части центров (неаксиальных) дырка преимущественно локализована на  $p_x$ -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  $V_B$ -дырочных центров в  $\text{BeO}$  может быть адекватно интерпретирована

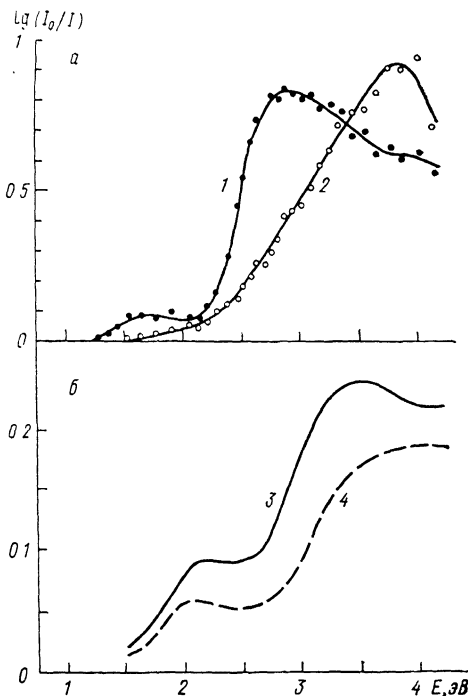


Рис. 4. Спектры транзитного оптического поглощения при 80 К кристаллов  $\text{BeO}$  (а) и оптического поглощения стабильных  $V_B$ -дырочных центров при 300 К в кристаллах  $\text{BeO}-\text{V}$  (б) для поляризованного света  $E \perp C$  (1, 4) и  $E \parallel C$  (2, 3).

в рамках двух моделей, примененных ранее для описания поглощения стабильных  $[\text{Li}]^0$ -центров. Согласно модели дырочных поляронов малого радиуса [9], ультрафиолетовые полосы поглощения обусловлены поляронными переходами, связанными с переносом дырки около дефекта от одного иона кислорода на другой за время, в течение которого конфигурация решетки остается неизменной. Дихроизм коротковолновых полос связан с различной симметрией двух возбужденных состояний. Согласно другой модели [13], для дырочных центров в оксидах возможно существование оптических переходов дырки между расщепленными кристаллическим полем  $2p$ -уровнями одного  $\text{O}^-$ -иона (переходы  $p_x \rightarrow p_x, p_y$ ). Согласно правилам отбора, такие переходы запрещены. Однако плотноупакованная структура типа вюрцита способствует сильному расщеплению  $p$ -уровней, значительному  $s-p$ -смешиванию, приводящему к частичному снятию запрета [10]. Возбуждение подобных переходов возможно лишь светом определенной поляризации, если электрический вектор  $E$  перпендикулярен оси центра. Действительно, для  $[\text{Li}]^0$ -центров, имеющих при низких температурах аксиальную конфигурацию, авторы [10] предположили существование в спектре при  $E \perp C$  слабой полосы при 2.1 эВ, обусловленной  $p_x \rightarrow p_x, p_y$  переходами в  $\text{O}^-$ -ионе. Наличие этой полосы обнаружено нами в спектрах поглощения  $V_B$ -центров (рис. 4, б). Присутствие полосы 2.1 эВ не только в спектрах при  $E \perp C$ , но и  $E \parallel C$  может быть объяснено переходами в неаксиальных центрах, ось  $z$  которых образует с осью  $C$  угол в  $109^\circ$ .

Наблюдаемая аналогия спектров оптического поглощения АЛЭ в ВеО и  $[Li]^{0-}$ ,  $V_B$ -дырочных центров позволяет предположить, что весь спектр метастабильного поглощения может быть обусловлен неустойчивыми дырочными центрами, являющимися ядром триплетного автолокализованного экситона. С учетом исследованных оптических свойств дырочного ядра АЛЭ и сравнения их с оптическими свойствами стабильных дырочных центров в ВеО можно сделать ряд выводов о его структуре.

1. Дырочный компонент АЛЭ имеет вид полярона малого радиуса типа  $O^-$ -иона.

2. Полоса транзитного поглощения с максимумом 1.7 эВ связывается нами с переходами между расщепленными кристаллическим полем 2р-уровнями  $O^-$ -иона. Она наблюдается в спектрах только при  $E \perp C$ . Это свидетельствует о том, что переходы осуществляются в аксиальном ионе кислорода.

3. Две ультрафиолетовые полосы метастабильного поглощения могут быть интерпретированы поляронными переходами. Однако наблюдаемая инверсная анизотропия этих полос по сравнению с поляронными полосами поглощения стабильных дырочных центров требует дальнейшего исследования.

Авторы благодарят В. А. Маслова за предоставление кристаллов, а также Ч. Б. Лущика и В. А. Лобача за обсуждение результатов работы.

#### Список литературы

- [1] Williams R. T., Kabler M. N. // Phys. Rev. B. 1974. V. 9. N 4. P. 1897—1907.
- [2] Itoh C., Tanimura K., Itoh N. // J. Phys. C: Sol. St. Phys. 1988. V. 21. P. 4693—4702.
- [3] Кузнецов А. И., Абрамов В. Н., Роозе Н. С., Савихина Т. И. // Письма в ЖЭТФ. 1978. Т. 28. № 10. С. 652—655.
- [4] Кузнецов А. И., Намозов Б. Р., Мюрк В. В. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 10. С. 3030—3036.
- [5] Иванов В. Ю., Анцыгин И. Н., Горбунов С. В. и др. // Опт. и спектр. 1988. Т. 64. № 4. С. 945—947.
- [6] Иванов В. Ю., Фельдбах Э. Х., Горбунов С. В. и др. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 9. С. 2728—2733.
- [7] 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.
- [8] Гриценко Б. П., Яковлев В. Ю., Лях Г. Д., Сафонов Ю. Н. // Тез. Всес. конф. по метрологии быстропротекающих процессов. М., 1978. С. 61.
- [9] Schirmer O. F., Schnadt R. // Sol. St. Comm. 1976. V. 18. N 9/10. P. 1345—1348.
- [10] Schirmer O. F. // J. Phys. C: Sol. St. Phys. 1978. V. 11. N 2. P. L65—L68.
- [11] Schirmer O. F. // J. Phys. Chem. Sol. 1968. V. 29. N 8. P. 1407—1429.
- [12] Maffeo V., Herve A. // Phys. Rev. B. 1976. V. 13. N 5. P. 1940—1959.
- [13] Bartram R. H., Swenberg C. E., Fournier J. T. // Phys. Rev. A. 1965. V. 139. N 3. P. 941—951.

Уральский политехнический институт  
им. С. М. Кирова  
Свердловск

Поступило в Редакцию  
19 февраля 1990 г.