

Электронные возбуждения в кристаллах BeAl_2O_4 , Be_2SiO_4 и $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$

© В.Ю. Иванов, В.А. Пустоваров, Е.С. Шлыгин, А.В. Коротаев, А.В. Кружалов

Уральский государственный технический университет,
620002 Екатеринбург, Россия

E-mail: ivy@dpt.ustu.ru

(Поступила в Редакцию 16 июня 2004 г.)

С использованием техники время-разрешенной ВУФ спектроскопии изучены низкотемпературные ($T = 7\text{ K}$) время-разрешенные спектры люминесценции (2–6 eV) при селективном фотовозбуждении и спектры возбуждения люминесценции (8–35 eV) широкощелевых кристаллов — хризоберилла (BeAl_2O_4), фенакита (Be_2SiO_4) и берилла ($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$). Идентифицирована собственная и связанная с дефектами кристаллической структуры люминесценция кристаллов. Вопросы переноса энергии к примесным центрам свечения изучены для кристаллов александрита и изумруда. С помощью пучков ускоренных ионов гелия с энергией 3.6 MeV определены характеристики свечений стабильных дефектов кристаллической решетки.

Настоящее исследование поддержано Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 02-02-16322), Министерством образования и науки РФ (грант № E02-3.4-362) и CRDF (научно-образовательный центр „Перспективные материалы“).

1. Введение

Модельные представления о релаксации электронных возбуждений (ЭВ) в неорганических диэлектриках были выработаны на основе изучения процессов диссипации энергии в щелочно-галогенидных кристаллах (ЩГК). Принципиальный интерес для физики твердого тела представляет обнаруженное в ЩГК существование автолокализованных экситонов (АЛЭ), определяющие важнейшие релаксационные процессы, например, подпороговое дефектообразование. Развитые для ЩГК представления определили фундаментальный интерес к специфике неравновесных процессов с участием собственных и примесных ЭВ в других классах широкозонных диэлектриков, в том числе в бинарных и сложных оксидах.

В ЩГК люминесценция АЛЭ возбуждается как при оптическом селективном создании экситонов, так и в области межзонных переходов при рекомбинации электронов с малоподвижными автолокализованными дырками. В оксидных кристаллах различные состояния (конфигурации) АЛЭ создаются в результате альтернативных механизмов релаксации ЭВ (локализация свободных экситонов или рекомбинационный путь, приводящий к формированию АЛЭ за счет сложения деформационных потенциалов обоих носителей заряда). Соответствующие разным конфигурациям АЛЭ полосы люминесценции характеризуются различающимися спектрами возбуждения [1–4]. Анализ спектров люминесценции (СЛ), спектров возбуждения люминесценции (СВЛ), полученных с использованием техники время-разрешенной ВУФ спектроскопии, спектров рентгено- и катодолуминесценции позволяет выделить в широкощелевых оксидных кристаллах полосы собственной люминесценции и интерпретировать их природу.

При облучении оксидов потоками нейтронов и ускоренных ионов в СЛ возникают дополнительные полосы, типичные при создании в кристаллах анионных вакансий, захвативших один (F^+ -центр) или два (F -центр) электрона. В этих случаях информацию о процессах дефектообразования можно получить, исследуя оптические характеристики облученных нейтронами кристаллов или измеряя спектры ионолуминесценции при воздействии ускоренных ионов [5].

Модельными объектами в классе широкозонных ($E_g > 9\text{ eV}$) оксидов с пониженной симметрией кристаллической решетки де-факто являются бинарные оксиды BeO , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и SiO_2 , имеющие большое значение в фундаментальной и прикладной областях физики. Для ряда кристаллов в табл. 1 приведены максимумы полос собственной люминесценции АЛЭ (E_m). Полосы типа I характеризуются экситонным механизмом возбуждения люминесценции АЛЭ, а полосы типа II — рекомбинационным.

Кристаллическая решетка объектов настоящего исследования — сложных оксидов BeAl_2O_4 (хризоберилл), Be_2SiO_4 (фенакит) и $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ (берилл) — характеризуется мотивами (слабоискаженными тетраэдрами BeO_4 , SiO_4 и октаэдрами AlO_6), типичными для кристал-

Таблица 1. Параметры полос собственной люминесценции некоторых оксидов

Кристалл	Полоса I (E_m , eV)	Полоса II (E_m , eV)	E_g , eV	Литературная ссылка
BeO	6.7	4.9	10.63	[4]
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	7.5	3.8	9.4	[1]
$\alpha\text{-SiO}_2$	2.8	—	10.2	[6]
YAlO_3	5.9	4.2	7.5	[1]
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	4.9	4.2	6.7	[1]

Таблица 2. Результаты идентификации полос люминесценции BeAl_2O_4 , Be_2SiO_4 , $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ в СЛ при $T = 12\text{ K}$

Кристалл	Ширина запрещенной зоны (E_g , eV) $T = 300\text{ K}$	Полосы люминесценции дефектов (E_m , eV)	Полосы собственной люминесценции кристалла (E_m , eV)	
			по экситонному механизму	по рекомбинационному механизму
BeAl_2O_4	9.0	Ряд полос в области 2–3.8	3.5 и 4.3	5.2
Be_2SiO_4	8.5	2.6, 3.0 и 4.0	3.5	2.7 и 4.1
$\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$	8.9	2.5, 2.9 и 3.1	3.5	4.2 (C E); 4.9 (C \perp E)

лообразующих соединений — оксидов бериллия, алюминия и кремния. Вследствие этого пути формирования и структура релаксированных (связанных с локальными фрагментами решетки) электронных возбуждений может оказаться подобной для бинарных и сложных оксидов.

В результате наших предварительных исследований [7–9] в кристаллах BeAl_2O_4 , Be_2SiO_4 и $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ обнаружены неэлементарные полосы собственной люминесценции, характерные для оксидных кристаллов с пониженной симметрией кристаллической решетки. На основе анализа спектров отражения и возбуждения люминесценции для них дана оценка ширины запрещенной зоны при температуре 300 K (табл. 2).

В настоящей работе приведены результаты комплексного исследования низкотемпературных ($T = 7\text{ K}$) время-разрешенных спектров люминесценции (2–6 eV) и возбуждения люминесценции (4–35 eV) с использованием синхротронного излучения ВУФ диапазона, спектров рентгено- и ионолюминесценции кристаллов BeAl_2O_4 , Be_2SiO_4 и $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$, выполненного с целью идентификации природы собственных свечений регулярной решетки и стабильных дефектов. Для изучения процессов передачи энергии к примесным центрам свечения в исследованных кристаллах использована время-разрешенная люминесцентная спектроскопия примесных ионов Cr^{3+} , играющих роль люминесцентных зондов в александрите ($\text{BeAl}_2\text{O}_4\text{-Cr}$) и изумруде ($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}\text{-Cr}$).

2. Характеристика объектов исследования

Кристаллы хризоберилла (BeAl_2O_4) имеют ромбическую сингонию (Pmnb) и содержат: BeO — 19.8 wt%, Al_2O_3 — 80.2 wt% [10]. Из-за малого ионного радиуса Be^{2+} кристаллическая структура хризоберилла имеет более низкую симметрию, чем минералы группы шпинелей, обладающие сходными формулами. Она состоит из ионов кислорода, образующих гексагональную плотнейшую упаковку, в которой ион бериллия находится в четверной, а ион алюминия в шестерной координации. Расположение ионов кислорода в гексагональной плот-

нейшей упаковке дает псевдогексагональную ячейку, соответствующие углы и двойникование.

Кристаллы фенакита (Be_2SiO_4) имеют тригональную сингонию (R3) и содержат: BeO — 45.5 wt%, SiO_2 — 54.5 wt% [10]. Структура образована тетраэдрами SiO_4 и BeO_4 , причем каждый ион кислорода связан с двумя ионами бериллия и одним ионом кремния, расположенными в углах равностороннего треугольника. Кристаллы фенакита имеют кристаллографическую ось третьего порядка C_3 .

Кристаллы берилла ($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$) имеют гексагональную сингонию (P_6/mmc) и содержат: BeO — 14.0 wt%, Al_2O_3 — 19.0 wt%, SiO_2 — 67 wt% [10]. Основой структуры служат замкнутые кольцевые конфигурации тетраэдров SiO_4 . Слои ионов бериллия и алюминия расположены между „силикатными“ кольцами. Ион бериллия в четверной координации и алюминия в шестерной связывают последние по вертикали и горизонтали. Кристалл берилла имеет кристаллографическую ось C_6 , направленную перпендикулярно плоскости „силикатных“ колец.

Таким образом, кристаллы берилла и фенакита имеют выделенную ось симметрии, что позволяет выполнить ряд экспериментов с учетом ориентации образцов относительно электрического вектора возбуждающего поля СИ или направления пучка ускоренных ионов.

Объекты исследования получены В.А. Масловым в разные годы в институте геологии и геофизики СО РАН (г. Новосибирск) и Л.И. Исаенко в КТИ монокристаллов СО РАН и представляют собой оптически совершенные монокристаллы.

3. Техника и методика эксперимента

Измерения выполнены с использованием техники время-разрешенной ВУФ спектроскопии на станции SUPERLUMI (лаборатория HASYLAB, DESY, Гамбург) [11]. Для возбуждения люминесценции в области 4–35 eV использовался 2m-вакуумный монохроматор со сменными решетками (спектральное разрешение 3.2 Å или $25 \cdot 10^{-3}\text{ eV}$ для области энергий $\sim 10\text{ eV}$). СВЛ нормированы на равное число падающих на кристалл фотонов с применением салицилата натрия. СЛ в области 2.0–6.0 eV анализировались монохроматором B&M

(схема Czerny–Turner) и фотоэлектронным умножителем (ФЭУ) R2059 (Hamamatsu). СЛ и СВЛ были измерены как для время-интегрированной люминесценции, так и для люминесценции, детектируемой во временных окнах (ширина временного окна Δ_t), коррелированных относительно возбуждающего импульса СИ (задержка от начала импульса СИ δ_t). Установка параметров временных окон ($\delta t_1 = 2.1$ ns, $\Delta t_1 = 14.1$ ns и $\delta t_2 = 46$ ns, $\Delta t_2 = 155.1$ ns) определялась кинетикой затухания люминесценции и позволяла измерять СЛ и СВЛ в так называемом быстром и медленном временных окнах. Параметры быстрой кинетики затухания люминесценции рассчитывались методом свертки. Спектры примесной люминесценции кристаллов, активированных хромом, измерены с разрешением менее 1 \AA с применением охлаждаемой CCD-камеры и монохроматора ARC Spectro Pro-380i.

Исследование ионолюминесценции и дефектообразования при температурах 80–300 К проводилось на циклотроне Р–7М Уральского государственного технического университета с использованием ускоренных ионов гелия He^+ ($E = 3.6$ MeV) [12]. Спектр ионолюминесценции непрерывно измерялся с применением спектрографа Oriel Instruments 77441 по мере облучения кристалла. Флюенс ионов контролировался с помощью цилиндра Фарадея.

4. Экспериментальные результаты

Совместный анализ время-разрешенных СВЛ и СЛ, кинетики затухания люминесценции во всех исследованных соединениях позволил выделить по два типа полос свечения. Профили спектров возбуждения люминесценции BeAl_2O_4 , Be_2SiO_4 и $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ (рис. 1) хорошо согласуются с оценочными значениями ширины запрещенной зоны, E_g , полученными ранее в [7]: $E_g = 9.0$, 8.5 и 8.9 eV при температуре 300 К для каждого кристалла соответственно.

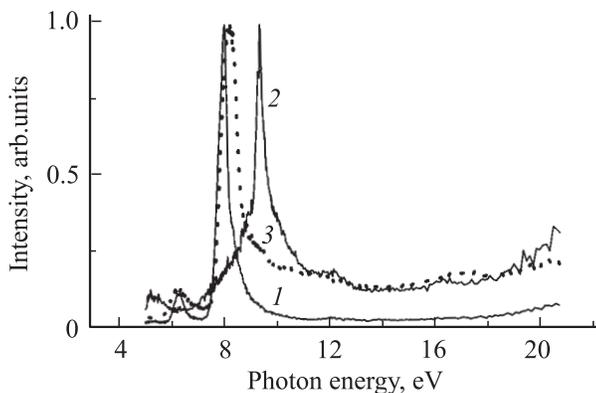


Рис. 1. Спектры возбуждения люминесценции $E_{em} = 3.5$ eV кристаллов $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$) (1), BeAl_2O_4 (2), Be_2SiO_4 ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$) (3) при 9.6 К.

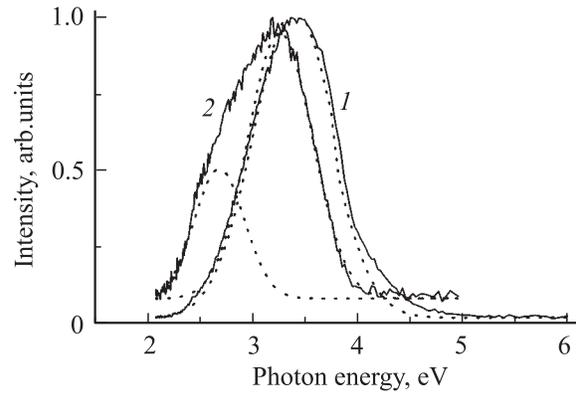


Рис. 2. Спектры люминесценции $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ ($\mathbf{C} \parallel \mathbf{E}$) при возбуждении $E_{exc} = 8.0$ (1) и 6.2 eV (2) с разложением на гауссианы, $T = 9.6$ К.

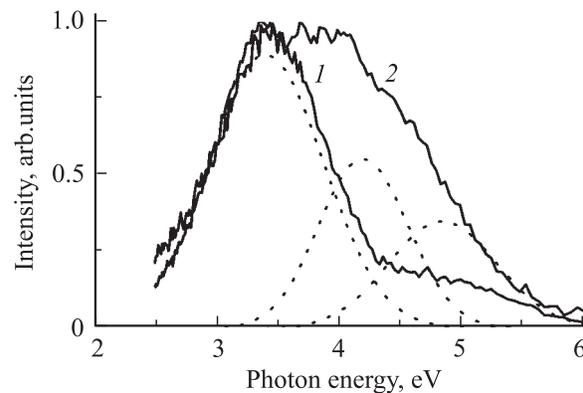


Рис. 3. Спектры люминесценции $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ ($\mathbf{C} \perp \mathbf{E}$) при возбуждении $E_{exc} = 8.0$ (1) и 10.8 eV (2) с разложением на гауссианы, $T = 9.6$ К.

4.1. Берилл $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$. При возбуждении в области прозрачности фотонами с энергией $E_{exc} < E_g$ в СЛ доминирует неэлементарная полоса с максимумом в области 3.0 eV (рис. 2). Разложение ее на составляющие гауссианы позволило выделить полосы с максимумами 2.6 eV (FWHM = 0.55 eV) и 3.1 eV (FWHM = 0.7 eV). Поскольку найденные полосы свечения возбуждаются в области прозрачности кристалла, их природу можно связать с излучательным распадом ЭВ около собственных или примесных дефектов. При возбуждении в области края фундаментального поглощения (КФП), т.е. при селективном создании экситонов, максимум СЛ сдвигается в область более высоких энергий: $E_m = 3.5$ eV и FWHM = 0.9 eV. В СЛ также наблюдается слабое „плечо“ в области 4.2 eV. Кинетика затухания люминесценции берилла характеризуется компонентой микросекундного диапазона. Свойства, присущие свечению 3.5 eV, характерны, в частности, для люминесценции АЛЭ в оксидных кристаллах и позволяют отнести это свечение к собственному.

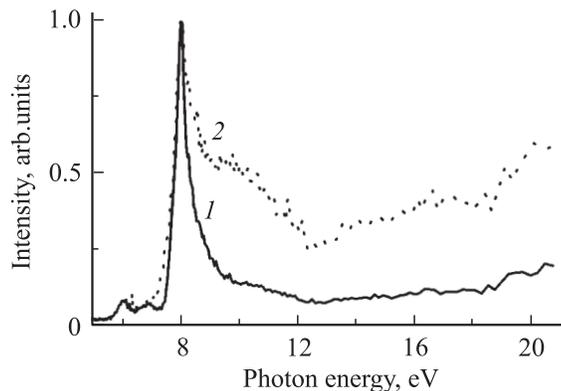


Рис. 4. Спектры возбуждения люминесценции $E_{em} = 3.5$ (1) и 4.9 eV (2) кристаллов $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ ($\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$) при $T = 9.6$ K.

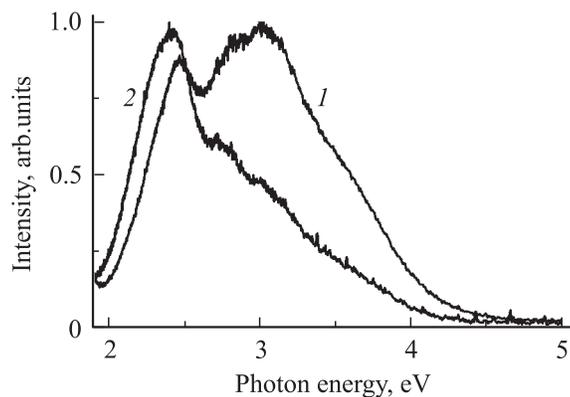


Рис. 5. Спектры ионOLUMИНЕСЦЕНЦИИ $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ ($\text{He} \perp \mathbf{C}$) при флюенсе $8.8 \cdot 10^{13}$ (1) и $1.7 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ (2), $T = 300$ K.

При возбуждении в области КФП кристаллов, ориентированных $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$, в СЛ появляется дополнительная полоса с максимумом 4.9 eV (кривая 1 на рис. 3). Полоса 3.5 eV при этом характеризуется как быстрыми ($\tau_1 \sim 6$ ns, $\tau_2 \sim 52$ ns), так и медленным ($\tau > 1 \mu\text{s}$) компонентами кинетики затухания. Свечение 4.9 eV наиболее эффективно возбуждается в области создания электронно-дырочных пар $E_{exc} = 10.8$ eV (рис. 3, 4), причем при таком возбуждении в СЛ можно отчетливо выделить еще одну полосу свечения — 4.2 eV (кривая 2 на рис. 3), наблюдаемую в виде слабого „плеча“ в случае ориентации кристалла $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$. Кинетика затухания полос 4.2 и 4.9 eV содержит быстрые ($\tau_1 \sim 3$ ns, $\tau_2 \sim 64$ ns) и медленный ($\tau > 1 \mu\text{s}$) компоненты.

При облучении кристалла ионами гелия в СЛ при $800\text{--}300$ K доминируют только низкоэнергетические полосы (разложение на гауссианы дает $E_m = 2.5$, 2.9 и 3.1 eV на рис. 5), сопоставленные ранее со свечением дефектов кристаллической решетки. При увеличении дозы облучения берилла наблюдается рост интенсивности полосы 2.5 eV, что связано с накоплением радиационно-индуцированных дефектов. Установлено, что кинетика затухания люминесценции 2.5 eV характеризуется только медленным компонентом ms-диапазона.

Таким образом, на основе проведенного анализа в низкотемпературных СЛ чистого берилла можно выделить группы полос, связанные со свечением дефектов $E_m = 2.5$, 2.9 и 3.1 eV, и полосы, обусловленные собственным свечением кристалла с $E_m = 3.5$, 4.2 и 4.9 eV, относительная интенсивность которых зависит как от энергии возбуждения, так и от ориентации кристалла.

4.2. Хризоберилл BeAl_2O_4 . При возбуждении в области прозрачности кристалла ($E_{exc} = 4.6$, 5.5 и 8.2 eV) в СЛ наблюдается только полоса свечения 2.6 eV (FWHM = 0.6 eV), представляющая свечение дефектов решетки. При возбуждении в области КФП ($E_{exc} = 9.3$ eV) СЛ становится неэлементарным и состоит по крайней мере из двух полос сравнимой интенсивности с максимумами 3.5 , 4.3 eV и более слабой полосы 2.6 eV (рис. 6). Коротковолновые полосы свечения 3.5 и 4.3 eV (FWHM составляет 0.85 и 0.9 eV соответственно) так же, как и аналогичные полосы люминесценции берилла, можно отнести к собственной люминесценции кристалла. Кинетика затухания люминесценции 3.5 и 4.3 eV содержит быстрый и медленный компоненты ($\tau_1 \sim 25$ ns и $\tau_2 > 1 \mu\text{s}$), а кинетика свечения 2.6 eV — только медленный компонент ($t > 1 \mu\text{s}$).

В спектре ионOLUMИНЕСЦЕНЦИИ хризоберилла при $80\text{--}300$ K проявляется ряд полос в области $2\text{--}6$ eV (рис. 7). Коротковолновая часть спектра представлена полосами 5.2 и 4.3 eV, интенсивность которых падает по мере облучения (с ростом дозы). Отметим, что полоса 5.2 eV лишь в виде слабого „плеча“ присутствует и в СЛ при возбуждении в области КФП (рис. 6), в то время как это свечение доминирует в низкотемпературном спектре люминесценции при селективном остоном возбуждении в области мягкого рентгена (кривая 4 на рис. 7).

Напротив, интенсивность длинноволновой части спектра (серия полос в области $2.0\text{--}3.8$ eV) растет по мере облучения, и в этой части доминирует свечение с максимумом 3.5 eV. Несмотря на то что это свечение совпадает с положением полосы в СЛ, возбуждаемой в области фундаментального поглощения, его полуширина

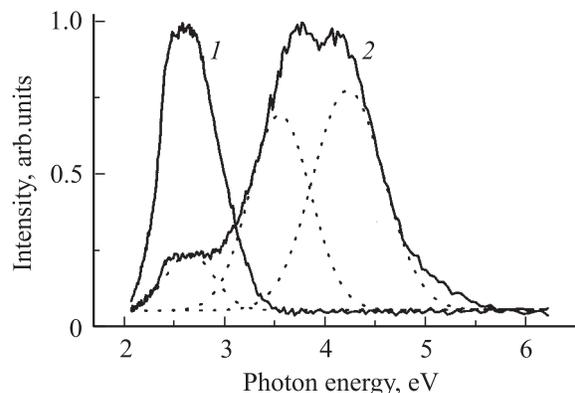


Рис. 6. Спектры люминесценции BeAl_2O_4 при возбуждении $E_{exc} = 5.5$ (1) и 9.3 eV (2) с разложением на гауссианы, $T = 9.6$ K.

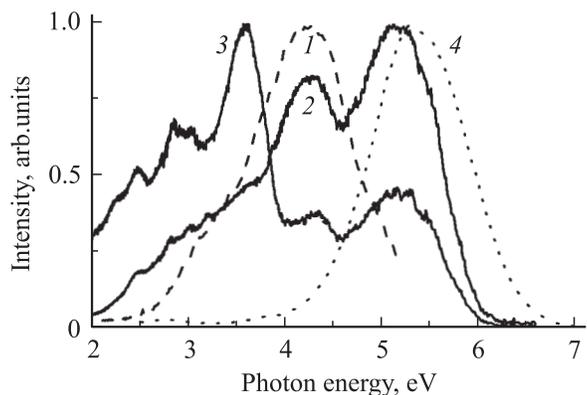


Рис. 7. Спектр рентгенолюминесценции BeAl_2O_4 при интегральном (3–60 keV) (1) и селективном $E_{\text{exc}} = 140$ eV (4) возбуждении в сравнении со спектрами ионолюминесценции BeAl_2O_4 при флюенсе $4.0 \cdot 10^{14}$ (2) и $1.8 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ (3). Спектры (1–3) измерены при 300 К, а спектр 4 — при 12 К.

существенно меньше. Это особенно заметно при сравнении спектров на различных стадиях облучения. По мере накопления дозы и роста интенсивности свечения 3.5 eV полуширина этой полосы в спектре уменьшается до $\text{FWHM} = 0.5$ eV. Это же явление наблюдается в спектрах ионолюминесценции и при охлаждении до $T = 80$ К на начальных стадиях облучения. Совокупность приведенных фактов позволяет предположить, что в одной и той же области СЛ кристалла хризоберилла излучают два различных центра. Один центр возбуждается в области КФП и характерен для регулярной решетки, другой возбуждается при $E_{\text{exc}} < E_g$ и соответствует дефекту кристаллической решетки. Отметим, что похожая ситуация реализуется в одном из кристаллообразующих хризоберилл соединений — кристалле $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, где в области 3.8 eV спектра люминесценции излучают АЛЭ [1] и F^+ -центры [13].

В спектрах рентгенолюминесценции кристаллов BeAl_2O_4 при температуре 300 К присутствуют две полосы 3.5 и 4.3 eV (кривая 1 на рис. 7). При 80 К тушится люминесценция 3.5 eV, но разгорается свечение 5.2 eV, в результате спектр представлен двумя полосами — 4.3 и 5.2 eV.

Таким образом, в СЛ хризоберилла можно выделить две группы полос: полосы собственного свечения кристалла 3.5, 4.3 и 5.2 eV и ряд полос в области 2.0–3.8 eV, связанных с релаксацией ЭВ около дефектов.

4.3. Фенакит Be_2SiO_4 . Аналогично бериллу и хризобериллу в СЛ фенакита можно выделить два вида центров люминесценции (рис. 8). Полоса околодефектного свечения ($E_m = 3.0$ eV, $\text{FWHM} = 0.65$ eV) наблюдается при возбуждении в области прозрачности кристалла ($E_{\text{exc}} < 7$ eV). Собственное свечение ($E_m = 3.5$ и 4.1 eV, $\text{FWHM} = 0.9$ и 0.8 eV) возбуждается в области создания свободных экситонов ($E_{\text{exc}} = 8.1$ eV) и отдельных электронно-дырочных пар при $E_{\text{exc}} > E_g$ (рис. 1 и 8). Кинетика затухания люминесценции 3.5 eV содержит

быстрые ($\tau_1 \sim 1$ ns, $\tau_2 \sim 15$ ns) и медленный ($\tau_3 > 1$ μs) компоненты. Важно отметить, что полоса $E_m = 4.1$ eV более выражена в СЛ при возбуждении фотонами в области создания вторичных электронно-дырочных пар ($E_{\text{exc}} \geq 25.8$ eV), чем при возбуждении в области КФП. Полоса свечения 4.1 eV присутствует наряду со свечением 2.7 eV в спектре рентгенолюминесценции фенакита.

Спектр ионолюминесценции фенакита (рис. 9) похож на СЛ при фотовозбуждении в области высоких энергий (например, при $E_{\text{exc}} \geq 25.8$ eV) и на начальном этапе облучения ионами представлен полосами 2.6, 3.0 и 4.1 eV. По мере увеличения дозы облучения в спектре растет удельный вес низкоэнергетических полос.

Анализ люминесцентных свойств фенакита позволил идентифицировать в СЛ полосы собственной люминесценции с $E_m = 2.7$, 3.5 и 4.1 eV и полосы, связанные с собственными дефектами решетки $\lambda_m = 2.6$, 3.0 eV. Люминесценция 3.5 eV возбуждается преимущественно в области создания свободных экситонов, а полосы 2.7 и 4.1 eV возбуждаются в основном при создании электронно-дырочных пар.

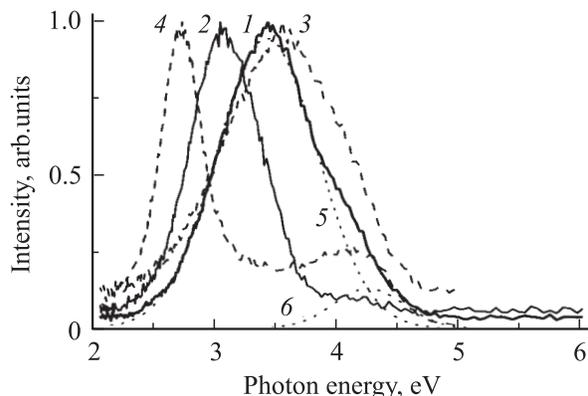


Рис. 8. Спектры люминесценции Be_2SiO_4 при возбуждении $E_{\text{exc}} = 8.1$ (1), 6.2 (2) и 25.8 eV (3), $T = 9.6$ К, а также спектр рентгенолюминесценции, $T = 300$ К (4), 5–6 — разложения спектра 1 на составляющие гауссианы.

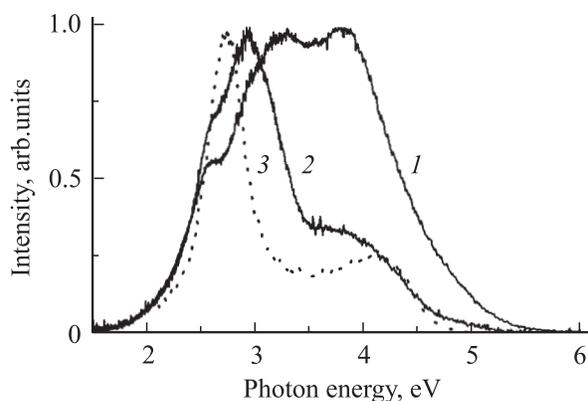


Рис. 9. Спектры ионолюминесценции Be_2SiO_4 при флюенсе $1.1 \cdot 10^{14}$ (1) и $2.2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ (2) и спектр рентгенолюминесценции (3), $T = 300$ К.

4.3. Александрит ($\text{BeAl}_2\text{O}_4\text{-Cr}$) и изумруд ($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}\text{-Cr}$). В спектрах возбуждения R -линий люминесценции ионов Cr^{3+} александрита и изумруда при температуре 300 К наблюдаются широкая полоса с максимумом в области 6.8 eV, а также менее выраженные особенности в области КФП (матрицы) (рис. 10). Некоторое уширение полосы 6.8 eV в кристаллах $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}\text{-Cr}$ обусловлено тем, что к ней непосредственно прилегает другая полоса, проявляющаяся в виде плеча 7.8 eV и расположенная ближе к КФП кристалла. Аналогичное плечо в СВЛ кристалла $\text{Al}_2\text{BeO}_4\text{-Cr}$, так же как и КФП, сдвинуто в сторону высоких энергий и находится около 9 eV.

В СЛ александрита (рис. 11) в температурном диапазоне 100–300 К хорошо разрешен дублет R -линий хрома. По мере охлаждения кристалла интенсивность обеих линий дублета растет, и их спектральное положение обнаруживает высокоэнергетический сдвиг. При $T < 100$ К одна из линий дублета (более высокоэнергетическая) не проявляется. Как известно [14], проявление дублета R -линий в СЛ ряда кристаллов является следствием расщепления кристаллическим полем основного излуча-

тельного уровня иона Cr^{3+} , замещающего ион алюминия в плоскости зеркального отражения (симметрия C_s). Проявление лишь одной линии дублета при низких температурах связано с существованием энергетического барьера для заселения более высокоэнергетического состояния. Природа линий в области 1.75–1.8 eV дискутируется в литературе. В [14] обсуждается возможность их связи с ионами хрома, замещающими алюминий в инверсной плоскости (симметрия C_i), а также с фонными повторениями R -линий. При высоких концентрациях ионов хрома и существенном обменном взаимодействии в указанном энергетическом диапазоне появляются так называемые N -линии [14]. В этом же энергетическом диапазоне наблюдаются так называемые S - и B -линии, связанные с переходами в основное $^4A_{2g}$ состояние из более высокоэнергетических, чем 2E_g (R -линии), $^2T_{1g}$ (S -линии) и $^2T_{2g}$ (B -линии), состояний [15].

5. Обсуждение результатов

Для всех исследованных кристаллов характерно несколько видов люминесценции.

1) Во всех чистых кристаллах наблюдаются свечения, возбуждающиеся только в области и выше КФП и формирующие более коротковолновую часть СЛ. Для низкосимметричных широкощелевых оксидов подобные свечения описаны с привлечением модели АЛЭ [1–4]. Низкая симметрия кристалла не только обуславливает сам факт автолокализации ЭВ, но и приводит к существованию их различных конфигураций. Так, в BeO , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, YAlO_3 , $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ обнаружены два вида свечений, обусловленных излучательным распадом АЛЭ [1,3]. Для таких свечений характерны большие полуширина и стоксов сдвиг, а также отсутствие полос возбуждения в области прозрачности кристалла. Различают два альтернативных механизма создания АЛЭ. Первый из них связан с фотосозданием экситона (экситонный механизм) и его последующей релаксацией в автолокализованное состояние. Второй механизм связан с формированием АЛЭ путем релаксации ЭВ при рекомбинации электронно-дырочных пар. Причины формирования разных конфигураций АЛЭ в сложных оксидах связаны со значительной неоднородностью электронной структуры валентной зоны. Известно, что в кристаллических полях низкой симметрии происходит полное расщепление $2p$ -состояний кислорода, образующих верхнее состояние валентной зоны [16]. При этом орбитали несвязывающего типа (π -орбитали) формируют потолок валентной зоны. В верхней узкой подзоне с малой дисперсией дырка характеризуется сравнительно большой трансляционной массой, что способствует автолокализации дырки. Возможность автолокализации дырки в сложных оксидах ведет к образованию АЛЭ по рекомбинационному механизму, когда электрон рекомбинирует с автолокализованной дыркой. Нижняя подзона валентной зоны имеет большую ширину и дисперсию, дырки в этой подзоне имеют малую трансляционную массу.

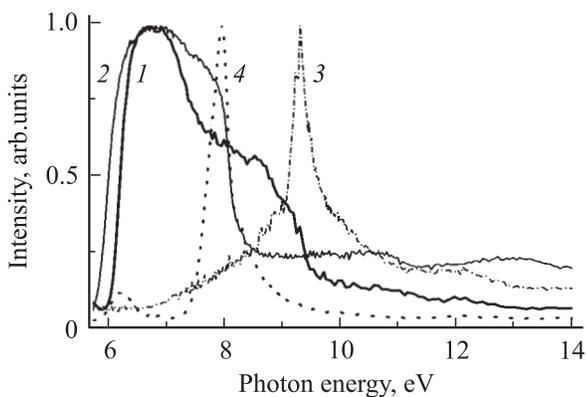


Рис. 10. Спектры возбуждения люминесценции $E_{em} = 1.82$ (1, 2) и 3.44 eV (3, 4) для кристаллов $\text{BeAl}_2\text{O}_4\text{-Cr}$ (1), $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}\text{-Cr}$ (2), BeAl_2O_4 (3), $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ (4).

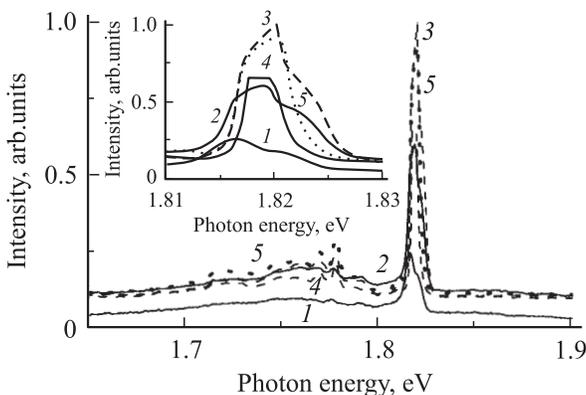


Рис. 11. Спектры люминесценции $\text{BeAl}_2\text{O}_4\text{-Cr}$ при $E_{exc} = 6.8$ eV при различных температурах T , К: 1 — 300, 2 — 200, 3 — 100, 4 — 17, 5 — 16.

Именно эта нижняя подзона действует при создании свободных экситонов, однако автолокализация дырочно-го компонента экситона маловероятна вследствие малой трансляционной массы. Согласно диаграмме состояний АЛЭ, предложенной Суми [17] и нашедшей экспериментальное подтверждение для ряда оксидов [1–4], если электрон или дырка отдельно не могут автолокализоваться, возникновение автолокализованного состояния все таки возможно при сложении деформаций решетки, создаваемых электроном и дыркой.

Вследствие большего по сравнению с ЩГК экситон-фононного взаимодействия в низкосимметричных широкощелевых оксидах свободные экситоны обычно не проявляются в оптических спектрах. Они характеризуются малым пробегом и локализуются непосредственно в месте образования. Таким образом, локальный фрагмент структуры кристалла играет важную роль в процессе автолокализации. Как отмечалось выше, кристаллические решетки сложных оксидов BeAl_2O_4 , Be_2SiO_4 , $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ и бинарных оксидов BeO , Al_2O_3 и SiO_2 содержат идентичные локальные фрагменты решетки, и поэтому процесс автолокализации экситонов в сложных и бинарных оксидах должен быть аналогичным. Это позволяет утверждать, что обнаруженные полосы собственной люминесценции сложных оксидов в коротковолновой части СЛ обусловлены излучательным распадом АЛЭ. Наличие двух полос такой люминесценции может, с одной стороны, соответствовать двум механизмам формирования локализованного состояния — экситонному или рекомбинационному, а с другой — быть связано с существованием в сложных кристаллах различающихся локальных фрагментов решетки. Для подтверждения сделанных выводов по механизму образования АЛЭ необходимо проведение дополнительных исследований СЛ, возбуждаемых как непосредственно в области КФП, так и в более коротковолновой области создания отдельных носителей заряда, а также спектров термостимулированной люминесценции.

2) В кристаллах с дефектами свечения, связанные с релаксацией ЭВ около дефектов, возбуждаются в области прозрачности кристалла. В бинарных оксидах при воздействии ионов и нейтронов формируются в основном анионные вакансии, так как энергия связи кислорода меньше по сравнению с энергией связи катионов. Поэтому основными полосами, которые наблюдаются в этих кристаллах с нарушенной стехиометрией и возбуждаются в области прозрачности кристалла, являются F -подобные центры (в частности, F^- и F^{+} -центры, а также их агрегаты). Исследование динамики ионнолюминесценции при воздействии ионов гелия показывает, что в сложных оксидах, вероятно, происходит образование таких же дефектов кристаллической решетки. С ними связаны возникновение и рост дополнительных полос в длинноволновой части спектра. Возникновение этих полос сопровождается появлением компонентов кинетики люминесценции с временем затухания в миллисекундном диапазоне. Такая ситуация характерна, в

частности, для процессов создания F -центров в BeO [5]. Таким образом, наблюдаемую ситуацию можно связать с образованием в исследованных кристаллах стабильных F -подобных дефектов решетки.

Результаты идентификации полос люминесценции дефектов и полос собственной люминесценции BeAl_2O_4 , Be_2SiO_4 , $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ обобщены в табл. 2.

3) В кристаллах с примесью хрома (кристаллах александрита и изумруда) наблюдается подобный характер возбуждения примесной люминесценции. На рис. 10 приведены для сравнения СВЛ чистых кристаллов и кристаллов, активированных хромом. Тот факт, что доминирующая в СВЛ обоих кристаллов полоса имеет одинаковое спектральное положение в ВУФ области и близкую полуширину, может свидетельствовать о связи ее с внутрицентровым возбуждением иона хрома, причем окружение примесного иона в обоих кристаллах совпадает. Особенности в СВЛ при 7.8 eV (для изумруда) и 9.0 eV (для александрита), расположенные ниже КФП на несколько десятых долей электрон-вольт, традиционно интерпретируются в широкощелевых кристаллах как проявление связанных на примеси экситонов большого радиуса. Наконец, определенная эффективность возбуждения R -линий хрома наблюдается и по рекомбинационному механизму при создании отдельных электронно-дырочных пар фотонами с $E_{\text{exc}} > E_g$. Это подтверждается также и измерением спектрального состава высокотемпературных ($T = 360$ и 550 К для BeAl_2O_4 и $T = 480$ К для $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$) пиков термостимулированной люминесценции (ТСЛ) рентгенизированных кристаллов. Спектр ТСЛ имеет максимум 1.8 eV в области люминесценции примесных ионов хрома.

Авторы благодарят Г. Циммерера и М. Кирма (Hamburg University) за помощь в некоторых экспериментах, а также В.А. Маслова и Л.А. Исаенко за предоставление образцов.

Список литературы

- [1] А.И. Кузнецов, В.Н. Абрамов, В.В. Мюрк, Б.Р. Намозов. ФТТ **33**, 7, 2000 (1991).
- [2] V. Mürk, V. Namozov, N. Yaroshevich. Radiation Measurements **24**, 4, 371 (1995).
- [3] В.А. Пустоваров, В.Ю. Иванов, М. Кирм, А.В. Коротаев, А.В. Кружалов, Г. Циммерер. ФТТ **43**, 7, 1189 (2001).
- [4] И.Н. Огородников, В.А. Пустоваров, А.В. Кружалов, М. Кирм, Л.И. Исаенко ФТТ **43**, 8, 1396 (2001).
- [5] O.V. Ryaboukhin, V.Yu. Ivanov, A.V. Korotaev, A.V. Kruzhalov, F.G. Neshov. Proc. of 1th Int. Congress on Radiation Physics. High Current Electronics and Modification of Materials. Tomsk (2000). P. 318.
- [6] А.Р. Силинь, А.Н. Трухин. Точечные дефекты и элементарные возбуждения в кристаллическом и стеклообразном SiO_2 . Зинатне, Рига (1985). 744 с.
- [7] В.Ю. Иванов, А.В. Кружалов, В.Л. Петров, Т.И. Полупанова, В.А. Пустоваров. Тр. VI Всесоюз. совещ. по использованию синхротронного излучения (СИ-84). ИЯФ СОРАН, Новосибирск (1984). С. 291.

- [8] A.V. Korotaev, V.Yu. Ivanov, D.V. Permyakov, V.A. Pustovarov. DESY, HASYLAB, Annual Report-2001, Hamburg, Germany (2002). P. 321.
- [9] A.V. Korotaev, V.Yu. Ivanov, V.A. Pustovarov, A.V. Kruzhalov, B.V. Shulgin. Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. A **486**, 417 (2002).
- [10] К. Херблат, К. Клейн. Минералогия по системе Дена. Недра, М. (1982). 728 с.
- [11] G. Zimmerer. Nucl. Instr. Methods in Phys. Res. A **308**, 178 (1991).
- [12] О.В. Рябухин, В.Ю. Иванов, А.В. Коротаев, А.В. Кружалов, Ф.Г. Нешов, С.Ю. Соковнин. Тр. Межнац. совещ. „Радиационная физика твердого тела“. Севастополь (1999). С. 343.
- [13] B.D. Evans, M. Stapelbroek. Phys. Rev. B **18**, 7089 (1978).
- [14] C.P. Powell, L. Xi, X. Gang, G.J. Quarles, J.C. Walling. Phys. Rev. B **32**, 5, 2788 (1985).
- [15] R.M. Fernandes Scalvi, M.S. Li, L.V.A. Scalvi. J. Phys. Condens. Matter **15**, 7437 (2003).
- [16] S. Ciraci, I.P. Batra. Phys. Rev. B **28**, 2, 982 (1983).
- [17] H. Sumi. J. Phys. Soc. Jpn. **43**, 4, 1286 (1977).