

05;07;12

©1994 г.

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ BeO В ОБЛАСТИ ТРАНСФОРМАЦИИ АВТОЛОКАЛИЗОВАННЫХ ЭКСИТОНОВ

И.Н.Огородников, А.В.Кружалов, А.В.Маслов

В рамках модели флуктуационной перестройки структуры рассмотрены особенности термостимулированной люминесценции в области трансформации автолокализованных экситонов оксида бериллия. Приведены результаты численного моделирования возмущающего воздействия флуктуационной перестройки на кинетику и параметры люминесценции. В температурной области трансформации экситонов BeO (150–250 К) экспериментально изучено перераспределение люминесценции в полосах экситонов, измерены температурные зависимости средней энергии термической активации $\langle E \rangle(T)$ для кристаллов BeO с различной степенью дефектности. Показано, что наблюдаемые особенности люминесценции BeO в области 150–180 К представляют собой результат проявления фундаментального свойства оксида бериллия — трансформации автолокализованных экситонов. Сделан вывод о том, что наблюдаемые особенности кинетики термостимулированной люминесценции следует ожидать также в других низкосимметричных широкозонных оксидных диэлектриках, для которых имеет место трансформация автолокализованных экситонов.

Введение

В работах [1,2] нами было исследовано влияние флуктуационной перестройки структуры, обусловленной пироэлектричеством и адсорбцией, изменяющей высоту потенциального барьера центров захвата, на спонтанную эмиссию электронов и фотонов BeO. Понятие флуктуационной перестройки оказалось перспективным для анализа достаточно широкого круга процессов на поверхности и в объеме твердого тела, поскольку позволяет с единых позиций рассматривать индуцированные ими особенности (“аномалии”) в различных релаксационных каналах. Как правило, наблюдаемые особенности весьма разнообразны по своим внешним проявлениям, что затрудняет их надежную интерпретацию в рамках традиционных представлений. В настоящей работе в рамках этой модели рассмотрены особенности термостимулированной люминесценции в области трансформации автолокализованных экситонов оксида бериллия.

Для ряда низкосимметричных широкозонных оксидных систем (BeO [3], Al_2O_3 [4], YAlO_3 [5] и др.) в последние годы установлен факт сосуществования двух типов автолокализованных экситонов, имеющих широкие полосы собственной люминесценции в областях спектра ультрафиолетовой и вакуумного ультрафиолета и претерпевающих термоактивированную трансформацию в определенном температурном диапазоне. Температурные зависимости квантового выхода люминесценции в этом диапазоне температур являются характерными: более коротковолновая полоса тушится, другая, менее коротковолновая, разгорается. Это приводит к отклонению кинетики рекомбинационных процессов от регулярной и возникновению особенностей в термоактивационных спектрах центров захвата. Реализация того или иного типа экситона сопровождается различной релаксацией окружения, следовательно, процесс их термоактивированной трансформации может быть рассмотрен как особый случай флуктуационной перестройки структуры. В качестве модельного объекта для изучения характерных особенностей кинетики термоактивационных процессов, в частности люминесценций, нами выбран оксид бериллия, для которого достигнута высокая степень изученности регулярных (невозмущенных) процессов релаксации электронных возбуждений.

Модельные представления

Анализ влияния ветвления электронных возбуждений между конкурирующими каналами релаксации на экспериментальный спектр центров захвата проведем в рамках простых представлений: пренебрежения повторным захватом делокализованных носителей заряда, моттовского закона тушения люминесценции в одном канале и антибатного разгорания в другом.

Основной измеряемой величиной в методе модуляционной термоактивационной спектроскопии является средняя энергия термической активации $\langle E \rangle$

$$\langle E \rangle = \frac{\sum E_i \cdot I_i}{\sum I_i}, \quad (1)$$

где E_i , I_i — энергия активации и вклад от i -го процесса.

Величина $\langle E \rangle$ представляет собой средневзвешенное значение по всем элементарным процессам, дающим вклад в общий термостимулированный процесс. Обычно в случае преимущественного опустошения центров i -го сорта $I_j \gg \sum_{i \neq j} I_i$, где I_j определяется соотношением

$$I_j(T) = \gamma_j(T) \cdot S_j \cdot n_j \cdot \exp\left(-\frac{E_j}{K_b \cdot T}\right), \quad (2)$$

где $\gamma_j(T)$ может иметь смысл квантового выхода рекомбинационной люминесценции; S_j , n_j — частотный фактор и концентрация носителей в центрах захвата j -го сорта; K_b — постоянная Больцмана.

Для регулярного (невозмущенного) термостимулированного процесса $\gamma_j(T) = \text{const}$ и не оказывает существенного влияния на энергетический спектр центров захвата. Это связано с тем, что для каждой

температурной осцилляции величина $\langle E \rangle$ рассчитывается методом начальных приращений в предположении, что за время одной осцилляции величина n_j не испытывает значительных изменений,

$$\langle E \rangle = -\frac{d \ln I}{d(1/K_b \cdot T)}. \quad (3)$$

Из (2) и (3) легко видеть, что $\langle E \rangle \sim E_j$. При нарушении приближений зонной модели в результате флуктуационной перестройки структуры, фазовых переходов, диффузионно контролируемых, туннельных процессов и т.п. температурная зависимость $\langle E \rangle(T)$ приобретает сложный характер [2,6]. Ветвление электронных возбуждений между конкурирующими каналами релаксации также обуславливает специфический вклад в энергетический спектр центров захвата.

В случае термического тушения люминесценции, подчиняющегося закону Мотта, интенсивность стационарной люминесценции определяется известным соотношением

$$J(T) = \frac{I_0}{1 + \omega \cdot \exp\left(-\frac{E_m}{K_b \cdot T}\right)}, \quad (4)$$

где I_0 — интенсивность стационарной люминесценции при низких температурах, когда процессы термического тушения заморожены; ω , E — частотный фактор и энергия активации моттовского тушения.

В предположении, что (4) отражает квантовый выход рекомбинационной люминесценции, интенсивность ТСЛ будет

$$J_{tsl}(T) = \frac{s \cdot n \cdot \exp\left(-\frac{E}{K_b \cdot T}\right)}{1 + \omega \cdot \exp\left(-\frac{E_m}{K_b \cdot T}\right)}. \quad (5)$$

Несложный анализ этого соотношения приводит к важным результатам. Так, условие максимума пика термовысвечивания изменяется от (6) (регулярные процессы) до (7)

$$E - A = 0; \quad (6)$$

$$E - A = \gamma_1(T_m), \quad (7)$$

где

$$A = \frac{s \cdot K_b \cdot T_m^2}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{K_b \cdot T_m}\right), \quad (8)$$

$$\gamma_1(T) = \frac{1}{1 + B}, \quad (9)$$

$$B = \omega^{-1} \exp\left(\frac{E_m}{K_b T}\right), \quad (10)$$

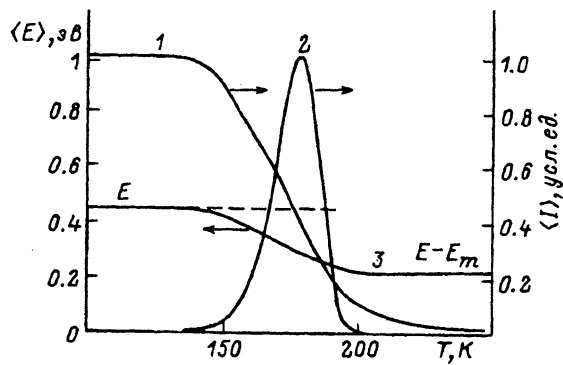


Рис. 1. Гермическое тушение стационарной люминесценции (1), кривая ТСЛ (2), расчетная температурная зависимость средней энергии активации $\langle E \rangle(T)$ (3).

что обуславливает сдвиг максимума пика T_m в сторону более низких температур. В этом случае средняя энергия термической активации будет определяться соотношением

$$\langle E \rangle = E - \gamma_1(T). \quad (11)$$

При низких температурах $\langle E \rangle \sim E$, при высоких ($B \gg 1$) $\langle E \rangle \sim E - E_m$. В промежуточной области температур величина $\langle E \rangle(T)$ плавно изменяется от E до $E - E_m$. Результаты численного моделирования фракционного термовысвечивания в условиях термического тушения люминесценции на рис. 1 иллюстрируют данный вывод.

Второй канал релаксации электронного возбуждения в данной области температур будет испытывать разгорание люминесценции. Примем, что в регулярных условиях доля первого канала в общем рекомбинационном процессе — α , второго — $(1 - \alpha)$, β — доля электронного возбуждения, испытывающих ветвление из первого канала во второй в результате флуктуационной перестройки, где $0 < \alpha, \beta < 1$. Тогда интенсивность люминесценции во втором канале

$$\mathcal{J}(T) = I_0 \cdot \left\{ 1 + \frac{a}{1 + B} \right\}, \quad (12)$$

где

$$a = \beta(1 - \alpha)/\alpha. \quad (13)$$

При $\beta \gg \alpha$ величина a может принимать значения, существенно превышающие единицу. Это соответствует относительно малой исходной интенсивности люминесценции в первом канале и значительной степени перераспределения электронов возбуждений из второго канала. Условие максимума пика люминесценции при этом приобретает вид

$$E - A = \gamma_2(T), \quad (14)$$

$$\gamma_2(T) = - \frac{1}{1 + B} \frac{B \cdot E_m}{1 + (1 + B)/a}. \quad (15)$$

Знак “минус” в правой части (15) указывает на сдвиг T_m в сторону более высоких температур по сравнению с невозмущенным процессом. Средняя энергия активации будет определяться соотношением

$$\langle E \rangle \approx E + \gamma_2(T). \quad (16)$$

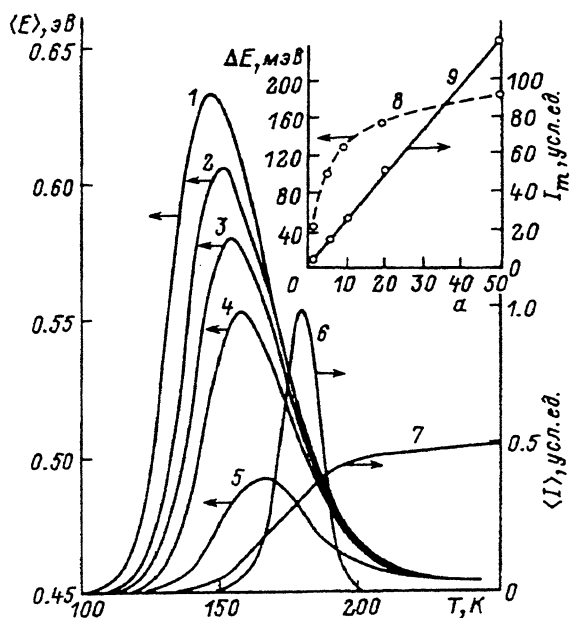


Рис. 2. Температурная зависимость средней энергии активации $\langle E \rangle$, рассчитанная при различных значениях параметра a : a : 1 — 50, 2 — 20, 3 — 10, 4 — 5, 5 — 1; 6 — кривая ТСЛ, 7 — температурная зависимость добавки к интенсивности стационарной люминесценции. 8 — прирост наблюдаемой энергии активации ΔE , 9 — амплитуды пика ТСЛ I_m в результате разгорания люминесценции для разных значений параметра a .

В области высоких и низких температур величина $\gamma_2(T) \rightarrow 0$ и не дает заметного вклада в (16). Однако в промежуточной области температур $\langle E \rangle$ получает положительную добавку, величина которой зависит от параметров a , E_m , ω , T . Результаты численного моделирования термостимулированного процесса (12) в условиях линейно-осциллирующего изменения температуры (рис. 2) показывают, что при изменении параметра a от 1 до 50 надтермический прирост $\langle E \rangle$ изменяется от 0.04 до 0.18 эВ. Из (15) также следует, что верхний предел надтермической добавки определяется значением E_m . Интенсивность ТСЛ в максимуме при этом изменяется более чем в 20 раз (рис. 2). Кроме того, имеет место почти линейная зависимость интенсивности I_m пика ТСЛ от параметра a , что возможно является следствием крайне слабой зависимости температурного положения пика T_m от параметра a (14). В таком случае $\dot{V}(\omega, E_m, T_m) \approx \text{const}$ и линейная зависимость очевидна

$$I_m(a) = \frac{\beta \cdot n(T_m)}{T_m^2 \cdot K_b} \left\{ E + \frac{a}{1+B} \left(E + \frac{B \cdot E_m}{1+B} \right) \right\}. \quad (17)$$

Кинетика $J_{tsl}(t)$ во время температурных осцилляций по фазе совпадает с больцмановской. Результаты численного моделирования показывают, что во всех случаях особенности в зависимости $\langle E \rangle(T)$ обусловлены надтермическими добавками в условиях термического тушения и разгорания люминесценции при перераспределении ЭВ между конкурирующими каналами релаксации.

Эксперимент

В работе использованы монокристаллы оксида бериллия оптического качества в виде плоскопараллельных пластинок, перпендикулярных полярной оси кристалла. Образцы BeO , номинально чистые и легированные гетеровалентной примесью бора, получены раствор-расплавным методом в вольфрамите натрия [7]. Люминесцентно-оптические измерения выполнены на автоматизированном комплексе [8], включающем монохроматор МДР-2, ФЭУ-106 в режиме счета фотонов, малоинерционный азотный криостат.

На рис. 3 представлены кривые термовысвечивания $\langle J \rangle(T)$, измеренные при линейно осциллирующем нагреве и температурные зависимости средней энергии термической активации¹ $\langle E \rangle(T)$. В области 77–300 К кривая $J(T)$ представлена двумя основными пиками. Пик при 290 К с энергией активации 0.87 эВ является типичным для BeO и связан с примесными дефектами [9]. Другой пик при 155 К также является типичным для BeO . Его температурное положение слабо зависит от примесного состава, но интенсивность определяется степенью “чистоты” и достигает максимального значения в нелегированных образцах (см. таблицу). Характерной чертой приведенных зависимостей

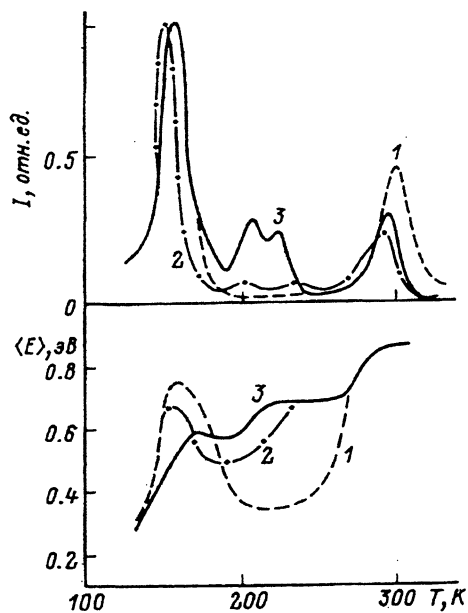


Рис. 3. Температурные зависимости экспериментальной средней энергии активации $\langle E \rangle(T)$ и кривые ТСЛ $I(T)$ кристаллов BeO N1 (1), BeO N2 (2) и BeO N3 (3).

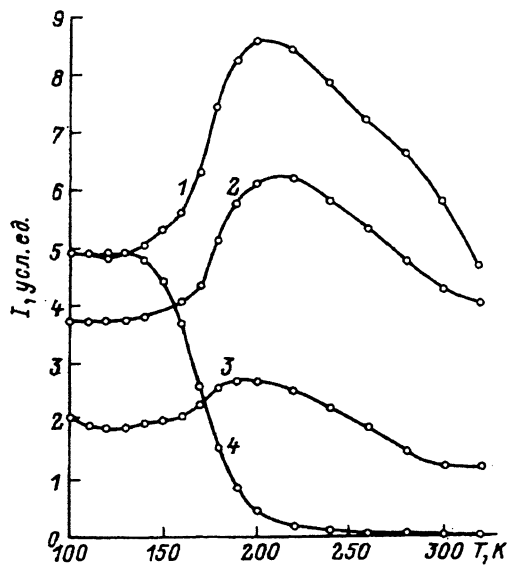


Рис. 4. Температурные зависимости интенсивности стационарной люминесценции кристаллов BeO N1 (1,4), BeO N2 (2) и BeO N3 (3) в полосе 4.9 (1–3) и 6.7 эВ (4) при возбуждении рентгеновским излучением.

¹ Измерение средней энергии термической активации методом фракционного термовысвечивания выполнено в НИИ ФТТ Латвии (г.Рига) совместно с А.А.Нагорным.

Параметр	BeO N1	BeO N2	BeO N3
Общая концентрация дефектов V^{2+} , V^- и V_B , усл.ед.	230	100	50
Интенсивность пика ТСЛ при 155 К, усл.ед.	3	10	15
$\langle E \rangle$, эВ	0.59	0.67	0.75

является наличие особенностей в температурной области 150–180 К. Средняя энергия активации в этой области температур (рис. 3) имеет повышенное значение, причем наблюдается тенденция ее возрастания в ряду кристаллов (BeO N1)–(BeO N2)–(BeO N3) (см. таблицу). Выше 250 К температурный ход $\langle E \rangle(T)$ приобретает классический вид.

Спектральный состав ТСЛ номинально чистых и легированных гермовалентными примесями кристаллов оксида бериллия представлен основной широкой полосой при 4.9 эВ, совпадающей с УФ полосой собственной люминесценции BeO. Ниже 250 К в спектре ТСЛ начинает проявляться свечение с максимумом при 6.7 эВ [10]. На рис. 4 представлены температурные зависимости стационарной люминесценции оксида бериллия в полосах собственной люминесценции 4.9 и 6.7 эВ. В области 150–250 К полоса 6.7 эВ испытывает мотовское тушение с энергией активации 0.24 эВ, а люминесценция в полосе 4.9 эВ разгорается по антибатному закону. Интенсивность и амплитуда разгорания УФ люминесценции возрастают с ростом степени чистоты кристалла BeO.

Обсуждение результатов

Из физики щелочно-галогидных кристаллов (ШГК) известно, что образование автолокализованных экситонов, излучательная аннигиляция которых обуславливает собственную широкополосную люминесценцию, может происходить двумя путями: 1) релаксацией свободного (резонансного) экситона, 2) рекомбинацией электрона с автолокализованной дыркой (“рекомбинационная сборка”) [11]. В обоих случаях в ШГК реализуется один и тот же экситон. Иная картина наблюдается в некубических широкозонных оксидах (BeO, Al₂O₃, YAlO₃, Y₃Al₅O₁₂ и др.). \mathcal{E}_1 , образованный при релаксации свободного экситона, и \mathcal{E}_2 — результат рекомбинационной сборки имеют различные характеристики, различную локальную релаксацию кристаллической решетки [5]. Ветвление электронных возбуждений между конкурирующими каналами образования экситонов приводит в конечном итоге к возбуждению собственной люминесценции в двух различных широких полосах, как правило, в ультрафиолетовом и вакуумно-ультрафиолетовом диапазонах спектра. В отсутствие активаторов данные полосы люминесценции обуславливают также спектральный состав люминесценции [5,10]. В определенной области температур происходит термодиссоциация \mathcal{E}_1 , а в результате последующей рекомбинационной сборки могут быть образованы \mathcal{E}_2 [3,5,12]. Поскольку локальная релаксация решетки для

\mathcal{E}_1 и \mathcal{E}_2 различна, то термостимулированный процесс трансформации $\mathcal{E}_1 \rightarrow \mathcal{E}_2$ может быть интерпретирован как особый случай флукуационной перестройки структуры. Перераспределение электронных возбуждений между конкурирующими каналами релаксации в результате ветвления и трансформации экситонов вызывает антибатное изменение квантового выхода их люминесценции: свечение \mathcal{E}_1 испытывает тушение, а \mathcal{E}_2 разгорается [³⁻⁵]. Для оксида бериллия такими полосами люминесценции являются полосы при 6.7 и 4.9 эВ, интенсивности которых перераспределяются в интервале 150–250 К (рис. 4). Данная температурная область является областью термостимулированной трансформации $\mathcal{E}_1 \rightarrow \mathcal{E}_2$, что показано спектрально-кинетическими исследованиями [¹³].

Известно, что гетеровалентные примеси в ВеО являются косвенными активаторами и не создают дополнительных полос люминесценции. Их роль двояка. С одной стороны, они обуславливают дополнительные каналы безызлучательной релаксации электронов возбуждений и приводят к снижению интенсивности собственной люминесценции. С другой стороны, приводят к отщеплению от дна зоны проводимости и потолка валентной зоны локальных уровней ВеО, на которых может происходить локализация электронов и дырок [¹⁴], что дает вклад в рекомбинационную сборку \mathcal{E}_2 . Поэтому с ростом степени чистоты ВеО интенсивность стационарной люминесценции возрастает (см. таблицу), тогда как люминесценция определяется концентрацией соответствующих примесей. Однако пик излучения при 155 К является исключением. До настоящего времени не удалось проследить связь пика люминесценции при 155 К в ВеО с тем или иным типом собственных или примесных дефектов. Его интенсивность, как и квантовый выход собственной ультрафиолетовой люминесценции ВеО (см. таблицу), возрастает при понижении концентрации гетеровалентных примесей. Поскольку его температурное положение попадает на область трансформации экситонов, а в спектре присутствуют полосы 4.9 и 6.7 эВ, то результаты расчета, проведенного в настоящей работе, и особенности энергетического спектра центров захвата в области 155–180 К могут быть объяснены трансформацией $\mathcal{E}_1 \rightarrow \mathcal{E}_2$.

Таким образом, особенности термостимулированной люминесценции ВеО в области 150–180 К представляют собой результат проявления фундаментального свойства ВеО — трансформации автолокализованных экситонов, обусловленной флукуационной перестройкой структуры. В таком случае подобные особенности ТСЛ следует ожидать и в других широкозонных оксидах, где обнаружена трансформация экситонов. Например, из анализа литературных данных можно заключить, что в Al_2O_3 в области трансформации экситонов имеет место пик люминесценции, интерпретированный в [¹⁵] как приобретение подвижности автолокализованной дыркой, для которого проявляются все особенности, характерные для пика люминесценции при 155 К в ВеО. В [¹²] возрастание величины $\langle E \rangle(T)$ в области трансформации экситонов приписано влиянию неконтролируемых примесей. В свете настоящей работы становится понятным механизм такого влияния.

Авторы признательны Б.В.Шульгину и В.Ю.Иванову за помощь в работе и полезные обсуждения.

Список литературы

- [1] *Огородников И.Н., Курпа В.И., Кружалов А.В.* // ЖТФ. 1991. Т. 61. Вып. 7. С. 67–75.
- [2] *Огородников И.Н., Курпа В.И., Кружалов А.В.* // ЖТФ. 1993. Т. 63. Вып. 5. С. 70–80.
- [3] *Горбунов С.В., Яковлев В.Ю., Кружалов А.В.* и др. // ФТТ. 1990. Т. 32. Вып. 10. С. 2942–2946.
- [4] *Кулис П.А., Рачко Э.А., Спрингис М.Е.* и др. // Тез. докл. VIII Всесоюз. конф. по физике вакуумного ультрафиолета и его взаимодействию с веществом. Рига, 1986. С. 53.
- [5] *Кузнецов А.И., Абрамов В.Н., Мюрк В.В., Намозов Б.Р.* // ФТТ. 1991. Т. 33. Вып. 7. С. 2000–2005.
- [6] *Тале И.А.* // Изв. АН СССР. Сер. физич. 1981. Т. 45. № 2. С. 245–252.
- [7] *Гиниятулин К.Н., Кружалов А.В., Маслов В.А.* // Изв. АН СССР. Сер. Неорг. матер. материалы. 1983. Т. 19. № 6. С. 1014–1015.
- [8] *Викторов Л.В., Волков А.Р., Ковшов А.Н.* и др. // Радиационно-стимулированные явления в твердых телах. Свердловск, 1985. С. 109–117.
- [9] *Огородников И.Н., Кружалов А.А., Нагорный А.А., Шульгин Б.В.* Термоактивационные и рекомбинационные процессы в легированных кристаллах оксида бериллия. Деп. в ВИНТИ. № 3546-B87. Свердловск, 1987. 18 с.
- [10] *Иванов В.Ю., Огородников И.Н., Горбунов С.В., Кружалов А.В.* // Тез. докл. VI Всесоюз. симп. по ЛППИ. Львов, 1988. С. 95.
- [11] *Лущик Ч.Б., Лущик А.Ч.* Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах. М.: Наука, 1989.
- [12] *Исмаилов К.М., Мюрк В.В.* // ФТТ. 1992. Т. 34. Вып. 1. С. 311–313.
- [13] *Иванов В.Ю., Фельдбах Э.Х., Горбунов С.В.* и др. // ФТТ. 1988. Т. 30. Вып. 9. С. 2728–2733.
- [14] *Кружалов А.В., Лобач В.А., Огородников И.Н., Рубин И.Р.* // ЖПС. 1989. Т. 51. № 6. С. 453–459.
- [15] *Кулис П.* // Термоактивационная спектроскопия дефектов в ионных кристаллах. Сб. науч. тр. Рига, 1983. С. 97–108.

Уральский государственный
технический университет
Екатеринбург

Поступило в Редакцию
15 апреля 1993 г.