

Возбуждение люминесценции автолокализованных экситонов при рекомбинации френкелевских дефектов в BeO

© С.В. Горбунов, В.Ю. Яковлев*

Уральский государственный технический университет,
620002 Екатеринбург, Россия

* Томский политехнический университет,
634034 Томск, Россия

E-mail: zats@dpt.ustu.ru

(Поступила в Редакцию 14 апреля 2004 г.

В окончательной редакции 6 августа 2004 г.)

Представлены данные по изучению поляризованной люминесценции и короткоживущего оптического поглощения (КОП), наводимых в кристаллах оксида бериллия при импульсном электронном облучении. Экспоненциальные стадии с временем затухания $\tau = 6.5$ ns обнаружены в полосах люминесценции при 4.0, 5.0 и 6.7 eV, совпадающих по спектральным и поляризационным свойствам с люминесценцией автолокализованных экситонов (АЛЭ) двух типов. Эффективность образования центров с временем распада 6.5 ns сопоставима с эффективностью образования триплетных АЛЭ. Характер кинетики и времен затухания КОП данных центров не зависит от флюенса электронов и обусловлен мономолекулярным процессом рекомбинации. Установлено, что спектры центров КОП с временем затухания 6.5 ns подобны спектрам дырочных центров V-типа и дырочных компонент АЛЭ. Обсуждается механизм процессов, в соответствии с которым рекомбинация близких пространственно-коррелированных френкелевских пар, Ve^+ - и V^- -центров проявляется в виде экспоненциального компонента с временем затухания 6.5 ns в люминесценции АЛЭ двух типов в BeO.

1. Введение

Существование в оксиде бериллия двух различных типов автолокализованных экситонов (АЛЭ) было обнаружено ранее с использованием люминесцентных методов исследования [1,2]. Проявление двух типов АЛЭ обусловлено наличием двух видов связей в шпритной решетке BeO: $Be-O_{axial}$ и $Be-O_{non-axial}$, направленных параллельно и под углом 109° относительно оптической оси C кристалла соответственно. Параметры люминесценции, времен затухания и поляризации позволили авторам [1,2] связать полосы при 6.7 и 4.0 eV с триплетными и синглетными „аксиальными“ АЛЭ (в дальнейшем АЛЭ I). Свечение при 4.9 eV было отнесено к триплетным „неаксиальным“ АЛЭ (в дальнейшем АЛЭ II).

Структура обоих типов триплетных АЛЭ в BeO была изучена в дальнейшем с помощью метода импульсной абсорбционной спектроскопии с временным разрешением при возбуждении электронными пучками наносекундной длительности [1,3]. В спектре короткоживущего оптического поглощения (КОП) АЛЭ I и АЛЭ II была обнаружена полоса при 1.7 eV, связанная с оптическими переходами в электронном компоненте экситона. По данным [3] было сделано заключение, что электронные компоненты обоих типов триплетных АЛЭ имеют одинаковую структуру. Как показали недавние исследования АЛЭ в BeO методом оптически детектируемого магнитного резонанса [4], электронный компонент АЛЭ частично локализован на s-состояниях бериллия. В области спектра КОП АЛЭ при $E > 2$ eV были обнаружены переходы в дырочном ядре, структура которого

для АЛЭ I и АЛЭ II различна. В кинетике затухания КОП в области дырочного компонента АЛЭ I, кроме стадии, обусловленной временем жизни АЛЭ I, наблюдалась экспоненциальная стадия с временем релаксации $\tau = 6.5$ ns. По данным [5], этот компонент связывался с образованием и распадом автолокализованных дырок. Тот же экспоненциальный компонент с $\tau = 6.5$ ns был обнаружен в кинетике затухания люминесценции в области 4.0 eV [6]. Он был интерпретирован как излучательные переходы из расщепленного в кристаллическом поле низкой симметрии триплетного состояния АЛЭ II. Таким образом, полученные в [5,6] противоречивые данные о центрах, связанных с компонентом 6.5 ns, не позволили достаточно точно установить их природу.

В настоящей работе проведен поиск компонента кинетики затухания с $\tau = 6.5$ ns в люминесценции АЛЭ. В результате анализа данных по люминесценции и КОП установлены закономерности возбуждения люминесценции двух типов АЛЭ, связанные с образованием и рекомбинацией близких, пространственно-коррелированных катионных френкелевских пар дефектов BeO.

2. Экспериментальная техника

Исследования выполнены на номинально чистых кристаллах BeO, выращенных методом Чохральского–Киропулоса из раствора оксида бериллия в расплаве вольфрамата натрия [7]. Уровень характерных примесей Li, B, Mg, Al, Zn не превышал 10 ppm. Оптические измерения в спектральной области 1.0–6.0 eV проведены при температурах 80–300 K на установке импульсной

абсорбционной и люминесцентной спектроскопии с наносекундным временным разрешением [8]. Для возбуждения использовался импульсный ускоритель электронов ГИН-600 с параметрами пучка: $E_e = 0.25$ MeV, $W = 0.02-0.5$ J/cm², $t_{\text{pulse}} = 10^{-8}$ s. Дополнительные исследования спектров оптического поглощения в поляризованном свете и поляризованной люминесценции выполнены с помощью призмы Рошона. Степень поляризации люминесценции определялась как

$$P = (I_{\parallel} - I_{\perp}) / (I_{\parallel} + I_{\perp}),$$

где I_{\parallel} и I_{\perp} — интенсивность люминесценции параллельно и перпендикулярно оптической оси C кристалла BeO соответственно.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

В кинетике затухания люминесценции в области 3.0–6.0 eV наряду с компонентами, обусловленными излучательной релаксацией двух типов АЛЭ (см. таблицу), обнаружена экспоненциальная стадия с временем затухания $\tau = 6.5$ ns. На рис. 1 представлен наведенный импульсом электронов при 80 K спектр катодоллюминесценции (КЛ) BeO, измеренный с временной задержкой $t_d = 15$ ns для исключения влияния на несколько порядков более интенсивной люминесценции АЛЭ. Как видно из результата разложения на гауссовы составляющие, спектр КЛ компонента с $\tau = 6.5$ ns состоит из трех полос. Полоса при 4.0 eV, имеющая степень поляризации $P = +0.64 \pm 0.03$, совпадает по спектральному и поляризационным параметрам с люминесценцией синглетных АЛЭ I (см. таблицу). В области спектра при $E > 5.5$ eV наблюдается резкий рост интенсивности люминесценции. Как видно из рис. 1, спектральное поведение в этом диапазоне „инерционной“ стадии люминесценции хорошо согласуется со спектральной зависимостью длинноволнового спада полосы 6.7 eV триплетных АЛЭ I. При этом степень поляризации свечения с временем релаксации 6.5 ns при 6.0 eV, равная -0.70 ± 0.05 , практически идентична таковой для люминесценции триплетных АЛЭ I (см. таблицу). Следует отметить, что интенсивность люминесценции медленного компонента, при гауссовой аппроксимации в область максимума полосы 6.7 eV на два порядка превышает интенсивность люминесценции при 4.0 eV.

Спектрально-кинетические и поляризационные свойства люминесценции АЛЭ в BeO

Тип АЛЭ	Максимум люминесценции E_m , eV	Время затухания τ , s	Степень поляризации P
Синглетный АЛЭ I	4.0	$2 \cdot 10^{-9}$	+0.67
Триплетный АЛЭ I	6.7	$340 \cdot 10^{-6}$	-0.75
Триплетный АЛЭ II	4.9	$36 \cdot 10^{-6}$	-0.60

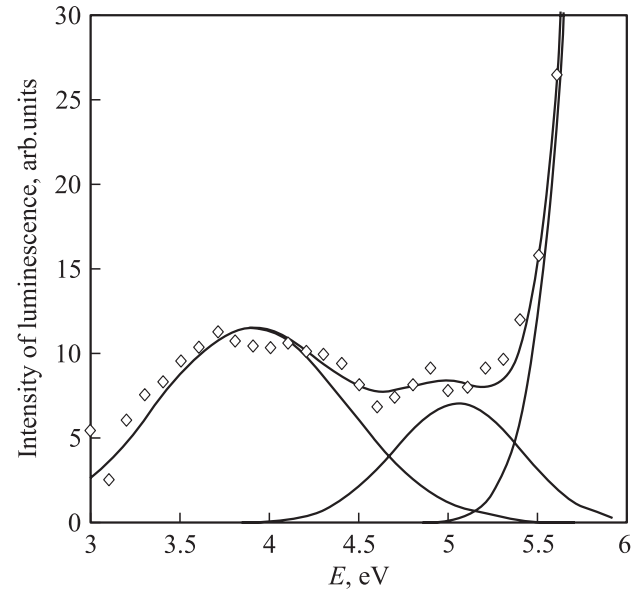


Рис. 1. Спектр люминесценции, измеренный при 80 K с задержкой 15 ns после окончания импульса электронного облучения.

Кроме полос люминесценции при 4.0 и 6.7 eV, отнесенных к синглетным и триплетным АЛЭ I, в спектре КЛ компонента с $\tau = 6.5$ ns наблюдается полоса с максимумом при 5.0 eV. Степень поляризации в области около 4.7 eV оказалась равной $P = -0.30 \pm 0.10$. Эта величина немного отличается от степени поляризации люминесценции триплетных АЛЭ II (см. таблицу) из-за вклада в этой области положительно поляризованной люминесценции при 4.0 eV. Спектральные и поляризационные характеристики полосы люминесценции при 5.0 eV с временем затухания 6.5 ns позволяют предположить связь этой полосы с люминесценцией триплетных АЛЭ II.

Подтверждением приведенных выше выводов являются полученные температурные зависимости времен релаксации и начальной интенсивности полос люминесценции компонента с $\tau = 6.5$ ns (рис. 2). Как видно, закономерности поведения данных зависимостей совпадают: при $T > 100$ K наблюдается укорочение времен затухания и одновременное увеличение начальной интенсивности с одинаковой энергией активации $E_a = 120 \pm 10$ meV. Данное температурное поведение предполагает, что вклад компонента с $\tau = 6.5$ ns в светосумму, высвечиваемую в полосах люминесценции при 4.0, 5.0 и 6.7 eV, является величиной постоянной. Таким образом, в люминесцентных исследованиях кристаллов BeO обнаружены центры, процесс разрушения которых с постоянной времени 6.5 ns приводит к образованию люминесцентных состояний обоих типов АЛЭ.

Для изучения природы этих центров проведено детальное исследование кинетики затухания и спектров КОП, наведенного импульсом электронов при 80 K. В области 3.6 eV процесс затухания оптического по-

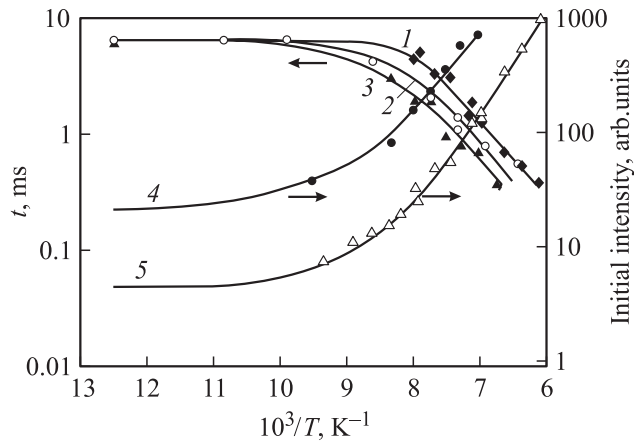


Рис. 2. Температурные зависимости времен затухания люминесценции (1, 3), КОП (2) и начальной интенсивности люминесценции (4, 5) в области при 4.0 eV (1, 5) и при 6.0 eV (3, 4).

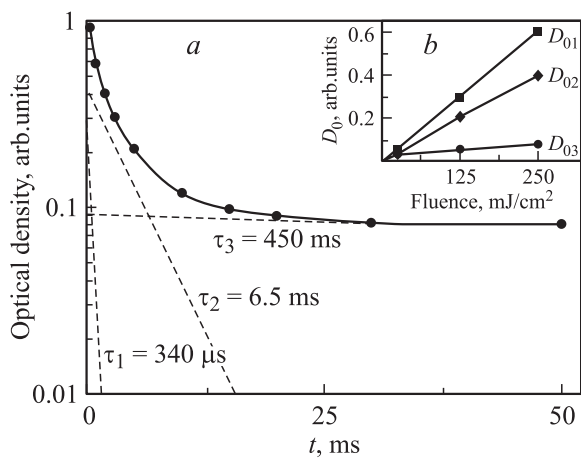


Рис. 3. *a* — кинетика релаксации короткоживущего оптического поглощения при 3.6 eV, наведенного при 80 K в кристаллах BeO импульсом электронного пучка. Штриховые кривые — результаты разложения кинетики на экспоненциальные функции. *b* — зависимости амплитудных значений оптической плотности компонент кинетики затухания оптического поглощения от флюенса электронов.

глощения может быть описан суммой трех экспоненциальных компонент с временами затухания $\tau_1 = 340 \mu\text{s}$, $\tau_2 = 6.5 \text{ ms}$, $\tau_3 = 450 \text{ ms}$ (рис. 3). Это свидетельствует о наличии трех различных центров неустойчивого поглощения, первым из которых с временем затухания $340 \mu\text{s}$ излучательно релаксирует триплетный АЛЭ I. Изучение температурных зависимостей времен затухания и начальной оптической плотности компонента с $\tau_2 = 6.5 \text{ ms}$ показало, что время разрушения ответственных за этот компонент центров укорачивается при $T > 100 \text{ K}$ с той же энергией активации $E_a = 120 \pm 10 \text{ meV}$, с которой убыстряются релаксационные процессы в компоненте с $\tau_2 = 6.5 \text{ ms}$ люминесценции АЛЭ I и АЛЭ II (рис. 2). При этом начальная амплитуда оптического поглощения данных центров не зависит от температуры. Оцененная

по величине начальной оптической плотности поглощения эффективность создания центров, ответственных за компонент с $\tau_2 = 6.5 \text{ ms}$, оказалась сравнимой (70–80% от начальной оптической плотности компонента с $\tau_1 = 340 \mu\text{s}$) с эффективностью образования триплетных АЛЭ I.

Для подробного анализа релаксационных процессов были исследованы зависимости кинетики затухания и начальной оптической плотности КОП от флюенса электронного пучка. Полученные результаты позволили установить следующие особенности центров метастабильного оптического поглощения.

1) Изменение величины наводимой импульсами электронов оптической плотности поглощения АЛЭ I и центров с характерным временем распада 6.5 ms линейно растет при увеличении флюенса электронов (рис. 3). Этот факт указывает на собственную природу последних.

2) Изменение амплитудного значения оптической плотности поглощения центров с характерным временем разрушения 450 ms от флюенса электронов описывается насыщающейся зависимостью (рис. 3). Это свидетельствует о том, что данными центрами являются дефекты решетки или примеси.

3) Увеличение флюенса электронов не приводит к изменению экспоненциального вида кинетики и величины времени затухания компонента с $\tau = 6.5 \text{ ms}$. Данный факт кинетического поведения обусловлен мономолекулярным процессом рекомбинации в генетических парах [9]. Примером этого может служить рекомбинация, вызванная кулоновским или упругим взаимодействием заряженных или нейтральных дефектов. В частности, такие релаксационные процессы известны для пространственно-коррелированных анионных френкелевских пар в щелочно-галлоидных кристаллах (α -I и $F-H$ центры) [10].

Особенностью гексагональной (вюрцитной) кристаллической решетки BeO можно считать плотнейшую упаковку ионов кислорода, половина тетраэдрических пустот которой занята ионами бериллия, а другая половина тетраэдрических ($r_t = 0.34 \text{ \AA}$) и все октаэдрические ($r_{\text{окт}} = 0.55 \text{ \AA}$) пустоты образуют междоузельное пространство [11]. Сравнивая эффективные радиусы иона O^{2-} (1.36 \AA) и иона Be^{2+} (0.34 \AA), мы предположили, что в BeO более вероятным может быть процесс образования „тесных“ катионных френкелевских пар дефектов (КФПД). Для подтверждения данной гипотезы были изучены спектры КОП при 80 K с различной временной задержкой относительно окончания импульса электронов (рис. 4). Сравнение спектров наведенного поглощения показывает, что для центров с временем релаксации 6.5 ms отсутствует полоса при 1.7 eV , обусловленная оптическими переходами в электронном компоненте АЛЭ. Поскольку электронный компонент представляет собой электрон, локализованный на s -состояниях бериллия [4], данный факт может быть связан со смещением иона Be^+ из узла кристаллической решетки в междоузельное пространство. Спектр

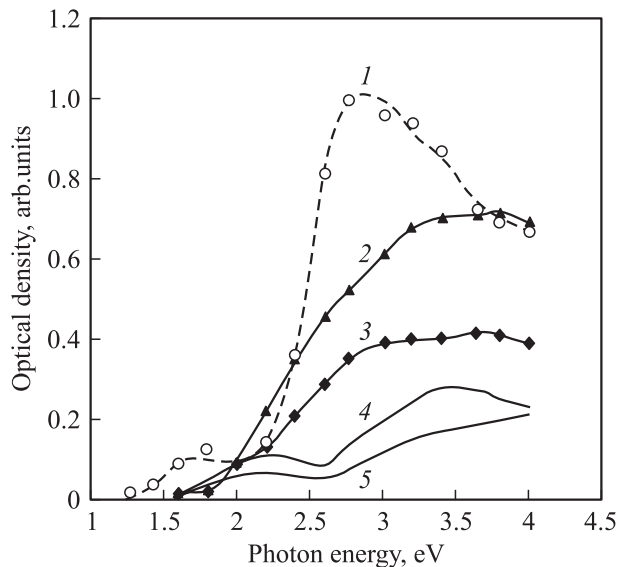


Рис. 4. Спектры КОП (1–3), измеренные в момент окончания электронного облучения (1) и с задержкой 5 ms (2, 3). Спектры стационарного оптического поглощения дырочных V_B -центров (4, 5). Для поляризованного света $E \perp C$ (1, 3, 5) и $E \parallel C$ (2, 4).

КОП при $E > 2$ eV центров с временем распада 6.5 ms находится в области оптических переходов в дырочном ядре АЛЭ в BeO. Кроме того, спектр данных центров хорошо согласуется со спектром поглощения V^- и V_B стабильных дырочных центров, представляющих собой дырку, захваченную на ионах кислорода (центр O^-) около изолированной катионной вакансии или около катионной вакансии, ассоциированной с ионом V^{2+} , выступающим зарядовым компенсатором (рис. 4).

На основе совокупности описанных результатов нами предложен следующий механизм образования центров, процессы рекомбинации которых сопровождаются люминесценцией обоих типов АЛЭ в BeO с временем затухания 6.5 ms.

1) На первом этапе под действием электронного пучка идут процессы образования и релаксации в автолокализованное состояние экситонов, сопровождаемые локализацией электрона на s -состояниях иона бериллия в виде Ve^+ -центра и дырки на p -состояниях иона кислорода в виде O^- -центра.

2) При быстрой колебательной релаксации электронной подсистемы АЛЭ в наименее люминесцентное состояние катион в виде иона Ve^+ получает энергию, достаточную для его смещения в междоузельную позицию с образованием заряженных пространственно-коррелированных КФПД: Ve^+ - и V^- -центров.

3) Кулоновское взаимодействие стимулирует процесс рекомбинации „тесных“ КФПД, происходящих с временем релаксации 6.5 ms при 80 К. Это приводит к восстановлению кристаллической решетки и образованию возбужденных состояний обоих типов АЛЭ в BeO. Излучательная релаксация из этих состояний

в полосах люминесценции синглетных и триплетных АЛЭ I при 4.0 и 6.7 eV, а также в полосе свечения при 5.0 eV триплетных АЛЭ II проявляется в виде экспоненциального компонента мономолекулярной кинетики затухания. При увеличении температуры наблюдается ускорение процессов рекомбинации близких КФПД с энергией активации 120 meV при постоянстве вклада этого механизма в светосумму люминесценции обоих типов АЛЭ в BeO.

Остается открытым вопрос о возможности пространственного разделения компонентов КФПД в BeO. В кинетике наведенного электронным импульсом поглощения наблюдается стадия с временем затухания $\tau_3 = 450$ ms (рис. 3). Приведенные выше характеристики ответственных за эту стадию центров позволяют связать их с дефектами. Мы предполагаем, что этими метастабильными дефектами могут являться пространственно-разделенные компоненты катионных френкелевских пар (Ve^+ - и V^- -центры), которые образуются при „диссоциации“ пространственно-коррелированных КФПД. Действительно, спектр КОП стадии с временем затухания 450 ms подобен спектру поглощения стабильных дырочных центров окраски V^- -типа. Медленные времена релаксации этих центров обусловлены процессами локализации и миграции интерстициалов (ионов Ve^+), удаленных от V^- -центров на значительные расстояния. При $T > 120$ К наблюдается термоактивированное ускорение данных процессов с энергией активации 190 ± 10 meV, приводящих к уменьшению времени затухания компонента с $\tau = 450$ ms при рекомбинации пространственно-разделенных $Ve^+ V^-$ френкелевских пар. Энергия активации (190 meV) термоактивированной рекомбинации пространственно-разделенных КФПД больше, чем энергия активации (120 meV) термоактивированной рекомбинации пространственно-коррелированных КФПД.

Энергия активации 190 meV близка к средней энергии активации ~ 200 meV в области пика термостимулированной люминесценции (ТСЛ) 100 К, присущего всем кристаллам BeO [12]. Найденный в [12] спектральный состав пика ТСЛ при 100 К, содержащий полосы при 4.9 и 6.7 eV люминесценции АЛЭ, может определяться рекомбинацией пространственно-разделенных компонентов КФПД.

Авторы благодарны А.Ф. Зацепину, С.О. Чолаху и А.И. Кухаренко за полезные дискуссии и помощь в работе.

Список литературы

- [1] S.V. Gorbunov, S.V. Kudryakov, B.V. Shulgin, V.Yu. Yakovlev. Radiation Effects and Defects in Solids **135**, 269 (1995).
- [2] В.А. Пустоваров, В.Ю. Иванов, М. Кирм, А.В. Кружалов, А.В. Коротаев, Г. Циммерер. ФТТ **43**, 7, 1189 (2001).
- [3] С.В. Горбунов, С.В. Кудряков, В.Ю. Яковлев, А.В. Кружалов. ФТТ **38**, 4, 1298 (1996).
- [4] U. Rogulis, S.V. Gorbunov, J.-M. Spaeth. Proc. of 12th Int. Conf. on Radiation Phys. and Chem. Inorg. Materials. Tomsk, Russia (2003). P. 38.

- [5] С.В. Горбунов, С.В. Кудяков, В.Ю. Яковлев, А.В. Кружалов. ФТТ **38**, 1, 214 (1996).
- [6] S.V. Gorbunov, K.V. Bautin, A.V. Kruzhalov, V.Yu. Yakovlev. Abstracts of the 5-th Int. Conf. on Inorg. Scint. and Their Applic. SCINT99. М. (1999). P. 73.
- [7] Yu.V. Shurupov, A.V. Kruzhalov, S.V. Gorbunov. Int. Union of Crystallography. Bordeaux, France (1990). PS – 13.03.22.
- [8] Б.П. Гриценко, В.Ю. Яковлев, Г.Д. Лях, Ю.Н. Сафонов. Тез. Всесоюз. конф. по метрологии быстропротекающих процессов. М. (1978). С. 61.
- [9] Ю.Р. Закис, Л.Н. Канторович, Е.А. Котомин, В.Н. Кузовков, И.А. Тале, А.Л. Шлюгер. Модели процессов в широкощелевых твердых телах с дефектами. Зинатне, Рига (1991). 382 с.
- [10] Ч.Б. Лущик, А.Ч. Лущик. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах. Наука, М. (1989). 264 с.
- [11] Р.А. Беляев. Окись бериллия. Атомиздат, М. (1980). 224 с.
- [12] И.Н. Огородников, В.Ю. Иванов, А.В. Кружалов. ФТТ **36**, 11, 3287 (1994).