

Электронные возбуждения в кристаллах LiB_3O_5 с дефектами

© И.Н. Огородников, В.А. Пустоваров, М. Кирм*, А.В. Кружалов, Л.И. Исаенко**

Уральский государственный технический университет,
620002 Екатеринбург, Россия

* II Institut für Experimentalphysik der Universität Hamburg,
D-22761 Hamburg, Germany

** Институт монокристаллов Сибирского отделения Российской академии наук,
630058 Новосибирск, Россия

E-mail: ogo@dpt.ustu.ru

(Поступила в Редакцию 15 декабря 2000 г.)

Представлены результаты исследования динамики электронных возбуждений и люминесценции в кристаллах LiB_3O_5 , полученных методом низкотемпературной люминесцентной спектроскопии вакуумного ультрафиолета с субнаносекундным временным разрешением при 7 и 290 К. Выделены полосы свечений, связанные с внутрицентровыми переходами в дефектах решетки (2.7 и 3.3 eV). Идентифицированы полосы собственной люминесценции при 3.6 и 4.2 eV, обусловленные излучательной аннигиляцией автолокализованных электронных возбуждений двух типов.

Работа поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований (02-16206), Минобразования РФ (992886), DAAD и DFG (ZI-159/4-1).

В кубических щелочно-галлоидных кристаллах (ЩГК) с существенно ионным типом связи известны автолокализованные экситоны (АЭЛ) нескольких типов [1,2]. Процесс автолокализации экситонов в низкосимметричных кристаллах со сложной кристаллографической структурой существенно отличается от автолокализации в ЩГК. Известно [2,3], что в ЩГК люминесценция АЛЭ возбуждается как при оптическом создании экситона, так и в области межзонных переходов при рекомбинации электрона с неподвижной автолокализованной дыркой. Энергетический спектр экситонных состояний в сложных оксидах может полностью или частично перекрываться с состояниями электронно-дырочного континуума (ЭДК). Это означает, что прямые экситоны в этих системах являются метастабильными в отношении температурно-независимой автоионизации, которая эффективно проявляется даже при низких температурах. Действительно, для кристаллов $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) и YAlO_3 экспериментально установлено [4], что значительная часть низкоэнергетических электронных возбуждений (ЭВ) обусловлена смешанными экситонными и электронно-дырочными уровнями, которые образуют исходное состояние для последующего ветвления между каналами формирования АЛЭ.

В ряде оксидных кристаллов обнаружены полосы собственных свечений со свойствами, присущими люминесценции АЛЭ (табл. 1). Большие полуширина и стоксов сдвиг полос свидетельствуют об их связи с аннигиляцией локализованных ЭВ, сформированных после достижения равновесного распределения центров свечения по колебательным состояниям. Различают два вида полос люминесценции. Полоса I (табл. 1) не проявляется в таких рекомбинационных процессах, как, например, термостимулированная люминесценция (ТСЛ), даже при низких температурах. В отличие от ЩГК в сложных оксидах

данный тип автолокализации экситона не сопровождается автолокализацией соответствующего дырочного компонента [4]. Относительно большая сила осциллятора (около 0.1 на электрон), высокий квантовый выход фотолюминесценции (ФЛ), отсутствие полос в спектре возбуждения ФЛ в области прозрачности кристалла и ряд других ее свойств исключают связь этих свечений с какими-либо примесными или собственными дефектами решетки [4,9]. Такая ФЛ не "замораживается" при охлаждении, ее спектр возбуждения полностью сосредоточен в полосе фундаментального поглощения (ФП) кристалла и коррелирует с областью экситонных особенностей в спектре отражения.

Наряду с упомянутым свечением в сложных оксидах идентифицирована полоса собственной люминесценции другого типа (полоса II в табл. 1), в возбуждении которой заметную роль играют рекомбинационные процессы. Полоса II наблюдается в спектрах ТСЛ, ФЛ, рентгено- и катодолуминесценции в широкой области темпера-

Таблица 1. Параметры полос собственной люминесценции в некоторых оксидах

Кристалл	Полоса I		Полоса II			Литературная ссылка
	E_m, eV	μ	E_m, eV	μ	T_m, K	
BeO	6.7	0.360	4.9	0.540	290	[5]
Al_2O_3	7.5	0.162	3.8	0.587	250	[6]
YAlO_3	5.9	0.263	4.2	0.447	245	[4]
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	4.9	0.300	4.2	0.373	220	[4]
KTiOPo_4	2.1	0.475	2.85	0.337	—	[7]
LiB_3O_5	3.6	0.550	4.2	0.533	240	[8]

Примечание. E_m — положение максимума люминесценции, $\mu = (E_{\text{ex}} - E_m)/E_{\text{ex}}$ — относительный стоксов сдвиг, где E_{ex} — положение максимума полосы фотовозбуждения, T_m — температура максимального квантового выхода люминесценции в полосе II.

тур, включая достаточно низкие температуры (5–10 К). В различных кристаллах свечения этого типа имеют не только сходные спектры возбуждения, расположенные в области ФП, но и похожие температурные зависимости. Это указывает на одинаковый механизм возбуждения ФЛ данного типа, связанный с формированием одних и тех же первичных ЭВ. Основное преобразование энергии при этом обусловлено рекомбинацией носителей заряда [10]. При возбуждении в области экситонного поглощения даже при 5 К совместно с накоплением носителей заряда на ловушках, обуславливающих ТСЛ, наблюдается перенос энергии. Иными словами, экситонное поглощение перекрывается с областью возбуждения других состояний, ответственных за люминесценцию рекомбинационного типа. Метод двухфотонной оптической спектроскопии эти состояния идентифицированы как состояния ЭДК [11]. Отметим, что экспериментально трудно отделить возбуждение такого свечения от процессов рекомбинации с участием собственных или примесных дефектов решетки, обуславливающих полосы люминесценции с близким спектральным составом [9,10]. Лишь совсем недавно были получены исчерпывающие экспериментальные доказательства существования рекомбинационного канала возбуждения собственной люминесценции Al_2O_3 [12].

Важные с практической точки зрения кристаллы боратов щелочных и щелочно-земельных металлов в этом отношении недостаточно изучены. Так, в кристаллах LiB_3O_5 (LBO), $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ нами были идентифицированы полосы люминесценции АЛЭ, которые сходны по своим свойствам, расположены в одной и той же энергетической области 3.4–3.7 eV, не проявляются в спектрах ТСЛ и возбуждаются на длинноволновом краю ФП в предполагаемой области фотосоздания нерелаксированных экситонов [8,13]. Это вполне совпадает с рассмотренными свойствами свечений АЛЭ (полоса I) в сложных оксидах. Помимо этого, в неактивированных кристаллах LiB_3O_5 обнаружены другие полосы люминесценции, которые частично перекрываются со спектром свечения АЛЭ, могут проявляться как в ТСЛ, так и при возбуждении в области ФП. Некоторые из этих полос характеризуются набором свойств, позволяющих отнести их также к собственной люминесценции кристалла.

Настоящая работа является продолжением исследования, начатого в [8,13], посвящена изучению динамики ЭВ и люминесценции в кристаллах LiB_3O_5 с использованием метода низкотемпературной оптической спектроскопии вакуумного ультрафиолета (ВУФ) с временным разрешением.

1. Детали эксперимента

В работе использованы неактивированные кристаллы трибората лития LiB_3O_5 , технология выращивания которых описана в [8,14]. Образцы размером $8 \times 8 \times 1$ mm имели полированные плоскопараллельные поверхности

лазерного качества. Плоскости образцов LBO были перпендикулярны кристаллографической оси Z.

Измерения были выполнены на станции SUPERLUMI лаборатории HASYLAB, DESY [15] при 7 и 290 К. Детальное описание техники, методики и условий эксперимента приведено в наших работах [8,13]. Отметим лишь некоторые параметры эксперимента, отличающиеся от описанных ранее в [8,13]. В настоящей работе период повторения возбуждающих импульсов синхронного излучения накопителя DORIS составлял 480 ns. Время-разрешенные спектры фотовозбуждения и время-разрешенные спектры ФЛ регистрировались одновременно в двух независимых временных окнах, параметры каждого из которых (ширина Δt и задержка относительно импульса возбуждения δt) оптимизировались для конкретных измерений с учетом кинетики затухания. Первичный монохроматор с дифракционной решеткой, покрытой платиной, имел спектральное разрешение 0.32 nm. Люминесценция в видимом и ультрафиолетовом диапазонах регистрировалась с помощью 0.5 m монохроматора (схема Черни–Тэрнера) и фотоэлектронного умножителя XP2020Q. Спектры возбуждения люминесценции были нормированы на равное число падающих фотонов с использованием салицилата натрия. Для анализа кинетики затухания люминесценции применялся метод интеграла свертки при учете аппаратного профиля импульса возбуждения ($\text{FWMN} \approx 350$ ps).

2. Результаты эксперимента

Возбуждение LBO в полосе прозрачности кристалла фотонами с энергией $E_{\text{ex}} = 6.3$ eV при низких температурах приводит к появлению широкополосной ФЛ в области 2.3–4.0 eV (рис. 1–3).

Кинетика ФЛ LBO при этих условиях представлена экспоненциальным компонентом с постоянной времени $\tau = 8.3$ ns, который при 7 К уверенно регистрируется в динамическом диапазоне интенсивностей около трех декад (рис. 1). Отметим, что при 290 К эта ФЛ не зарегистрирована. Никаких других компонентов кинетики затухания низкотемпературной ФЛ LBO в области времен затухания до 500 ns при возбуждении в полосе прозрачности кристалла обнаружено не было.

Для исследования время-разрешенных спектров ФЛ и время-разрешенных спектров возбуждения ФЛ были выбраны временные окна Δt_1 ($\delta t_1 = 2.1$ ns, $\Delta t_1 = 5.9$ ns) и Δt_2 ($\delta t_2 = 62$ ns, $\Delta t_2 = 332$ ns), как показано на рис. 1. В первое временное окно при этом попадает преимущественно быстрый компонент с $\tau = 8.3$ ns (вклад пьедестала (компоненты затухания с $\tau > 500$ ns) менее 0.3%), тогда как вклад во второе временное окно Δt_2 обусловлен главным образом пьедесталом.

На рис. 2 представлены спектры возбуждения ФЛ, измеренные в этих временных окнах. Как следует из рис. 2, при 290 К в области прозрачности кристалла

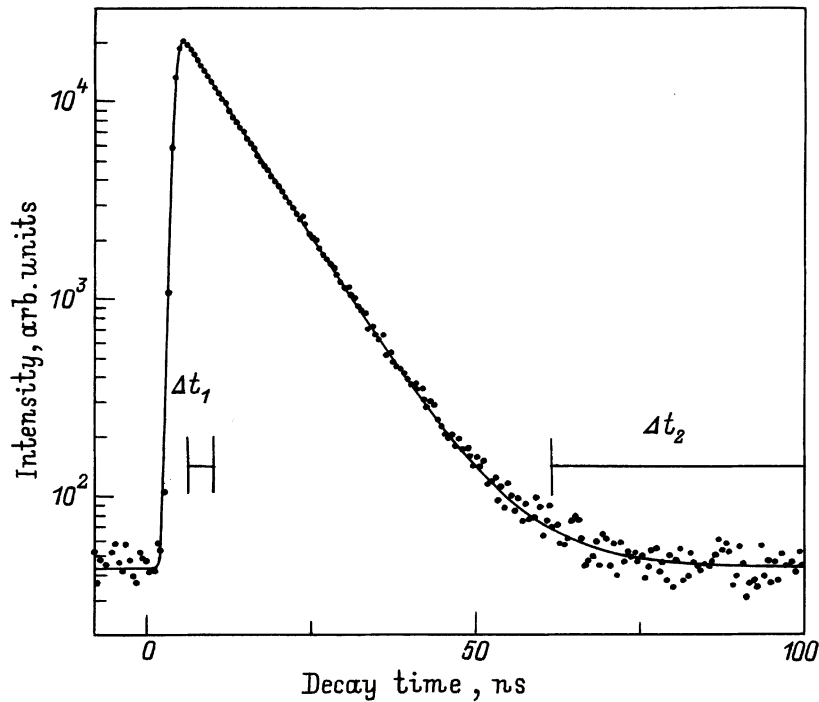


Рис. 1. Кинетика затухания ФЛ LBO при 7 К в полосе $E_m = 3.33$ eV при энергии возбуждающих фотонов $E_{ex} = 6.3$ eV. Указаны положения временных окон Δt_1 и Δt_2 .

LBO ($E_{ex} < 7.5$ eV) не обнаружено полос возбуждения ФЛ. В то же время при температуре 7 К в спектре возбуждения быстрого компонента (окно Δt_1) наблюдается широкая полоса (FWHM = 0.53 eV) с максимумом при 6.25 eV (рис. 2, c). По интенсивности данная полоса конкурирует с основной полосой возбуждения ФЛ LBO в экситонной области при 7.9–8.0 eV. Однако эффективность возбуждения медленного компонента (окно Δt_2) в области данной полосы незначительна (рис. 2).

На рис. 3 приведены спектры ФЛ при 7 К кристалла LBO, возбуждаемого фотонами с энергией 6.3 eV. Спектр ФЛ медленного компонента (пьедестала) представлен широкой полосой гауссовой формы с максимумом при 3.3 eV (табл. 2). Спектр ФЛ, измеренный во временном окне Δt_1 , представлен двумя полосами при 2.7 и 3.4 eV. При этом в полосе при 3.4 eV высвечивается около 40% светосуммы ФЛ (табл. 2), тогда как вклад пьедестала во временное окно Δt_1 не превышает 0.3%. Спектр ФЛ без временного разрешения состоит из двух полос при 2.7 и 3.3 eV, однако вклад коротковолновой полосы в этот спектр достигает 89% (табл. 2). Эти оценки показывают, что при 7 К спектр быстрого компонента ФЛ с $\tau = 8.3$ ns содержит обе полосы: при 2.7 и 3.4 eV, тогда как спектр пьедестала (медленные компоненты) представлен лишь одной полосой при 3.3 eV.

При возбуждении кристалла LBO при 7 К фотонами с энергией выше края ФП кинетика затухания ФЛ представлена двумя быстрыми компонентами с постоянными времени $\tau_1 < 1$ ns и $\tau_2 = 8.8$ ns. Однако большая часть

светосуммы (85–98%) сосредоточена в пьедестале. Составление время-разрешенных спектров ФЛ (рис. 4) и время-разрешенных спектров возбуждения ФЛ (рис. 2) показывает, что в каждом из них при этом присутствует не менее двух сильно перекрывающихся полос, обусловленных быстрыми компонентами затухания. Для выяснения вклада быстрых компонентов в эти полосы проведено измерение кинетики ФЛ в разных спектральных точках при различных энергиях возбуждающих фотонов. При измерении каждой кривой количество падающих на кристалл фотонов было одинаково. На основе анализа этих кривых построены спектральные зависимости параметров кинетики (рис. 4, 5). Как следует из рис. 4, при $E_{ex} = 8.8$ eV спектральная зависимость светосуммы медленных компонентов (пьедестала) имеет выраженный максимум при 3.7 eV и плечо при 4.2 eV. Такой же характер имеет спектр светосуммы быстрого компонента

Таблица 2. Параметры полос ФЛ дефектов LBO, измеренные при $T = 7$ К и $E_{ex} = 6.3$ eV

Параметр	Δt_1		Δt_2	Total	
E_m , eV	2.72	3.45	3.36	2.71	3.35
FWHM, eV	0.87	1.78	1.23	0.88	1.24
S, %	60	40	100	11	89

Примечание. E_m и FWHM — соответственно положение максимумов и ширины на полувысоте полос в спектрах люминесценции, измеренных во временных окнах Δt_1 , Δt_2 (положение окон показано на рис. 1, 2) или в спектрах ФЛ без временного разрешения (Total), S — вклад элементарных полос в спектр ФЛ.

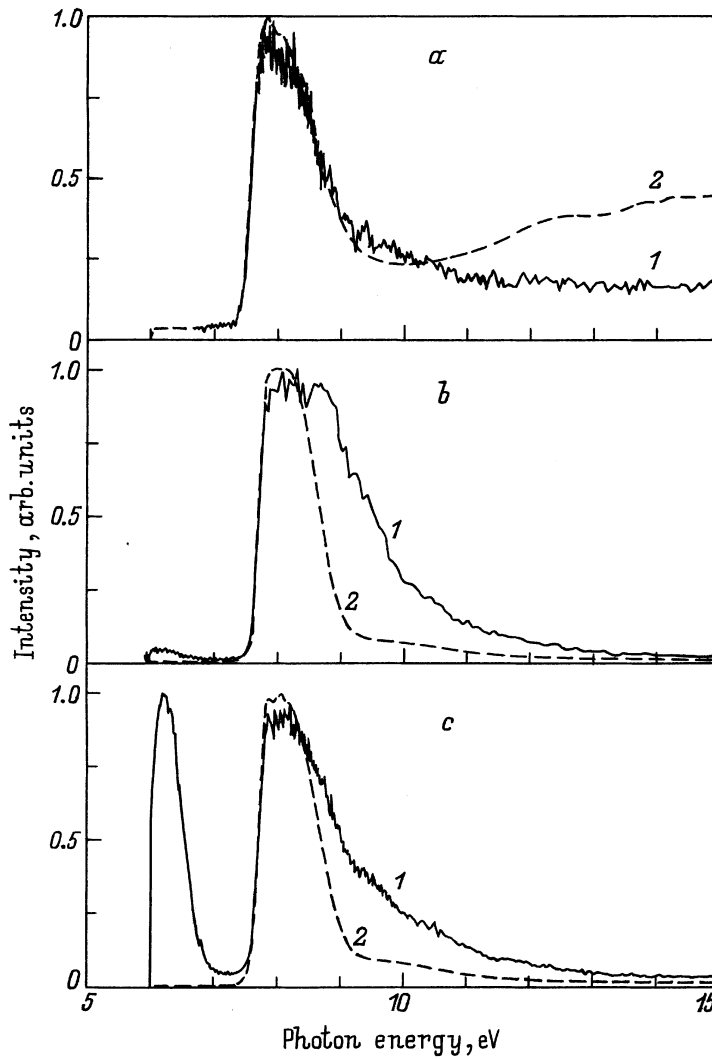


Рис. 2. Нормированные спектры возбуждения ФЛ кристалла LBO, измеренные при 290 (a) и 7 К (b, c) в полосах свечения при 3.5 eV (a, c), 4.2 eV (b) и во временных окнах $\delta t_1 = 2.1$ ns, $\Delta t_1 = 5.9$ ns (1) и $\delta t_2 = 62$ ns, $\Delta t_2 = 332$ ns (2).

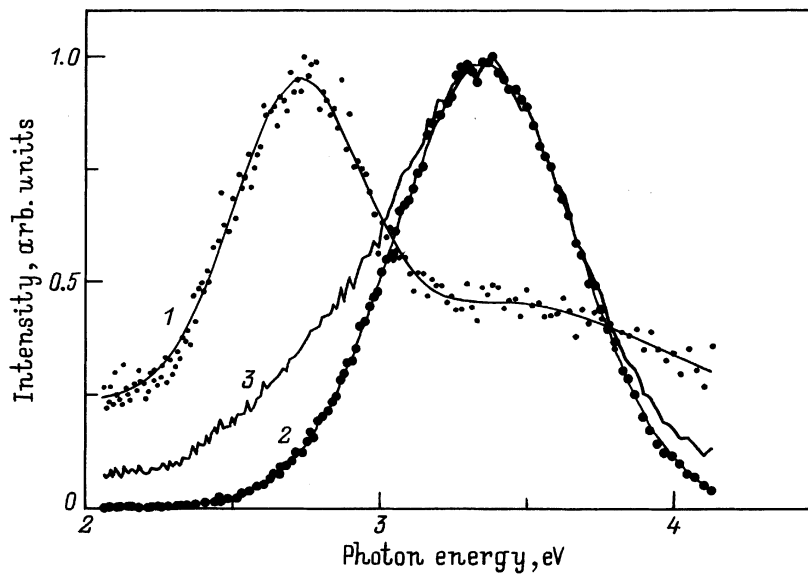


Рис. 3. Спектры ФЛ кристалла LBO при $T = 7$ К и $E_{\text{ex}} = 6.3$ eV, измеренные во временных окнах $\delta t_1 = 2.1$ ns, $\Delta t_1 = 5.9$ ns (1) и $\delta t_2 = 62$ ns, $\Delta t_2 = 332$ ns (2), и спектры ФЛ без временного разрешения (3).

$\tau_1 < 1$ ns, тогда как в спектре светосуммы второго быстрого компонента $\tau_2 = 8.8$ ns амплитуды обеих полос (при 3.7 и 4.2 eV) почти одинаковы. Это означает, что наблюдаемое монотонное уменьшение вклада пьедестала (медленные компоненты) в общую светосумму под кривой затухания ФЛ (рис. 4) обусловлено соответствующим возрастанием вклада второго быстрого компонента $\tau_2 = 8.8$ ns.

В области ФП LBO при 7 K спектр возбуждения ФЛ представлен двумя основными перекрывающимися полосами при 7.9–8.5 eV и 8.5–9.2 eV с наблюдаемыми максимумами при 7.9 и 8.75 eV соответственно (рис. 2, 5). Анализ вклада в эти полосы различных компонентов затухания (рис. 5) показал, что в спектре возбуждения ФЛ при $E_m = 4.2$ eV быстрый компонент $\tau_1 < 1$ ns и пьедестал вносят основной вклад в первую полосу возбуждения при 7.9 eV. Вторая полоса возбуждения при 8.75–9.2 eV обусловлена главным образом вторым быстрым компонентом $\tau_2 = 8.8$ ns. Как следует из время-разрешенных спектров возбуждения (рис. 5), второй быстрый компонент неэффективно возбуждается на краю ФП, но доминирует в области энергий

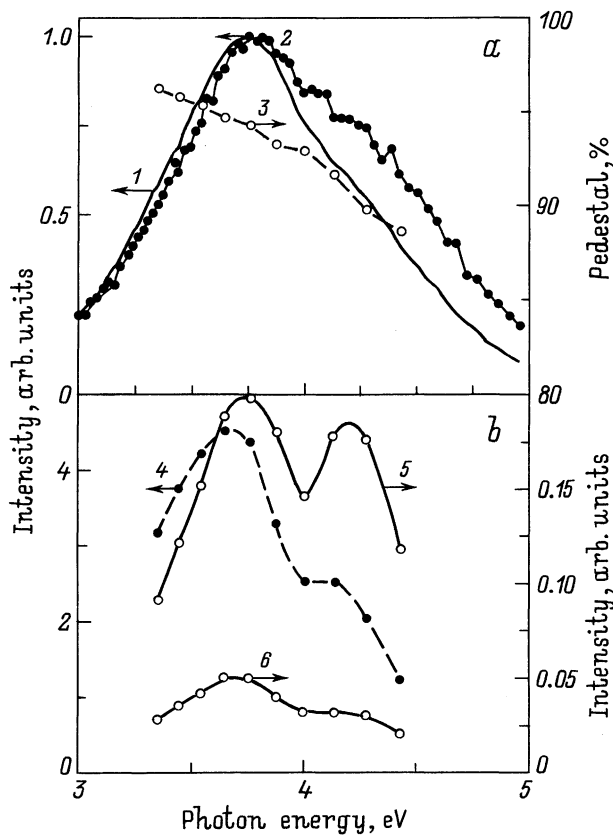


Рис. 4. Спектры ФЛ кристалла LBO при $T = 7$ K и $E_{ex} = 8.8$ eV, измеренные во временных окнах $\delta t_2 = 21.3$ ns, $\Delta t_2 = 111$ ns (1) и $\delta t_1 = 1.2$ ns, $\Delta t_1 = 5.6$ ns (2). Спектральные зависимости параметров кинетики ФЛ: 3 — процентный вклад пьедестала в общую светосумму, 4 — общая светосумма под кривой затухания ФЛ, 5 — световыход компонента с $\tau = 8.8$ ns, 6 — световыход компонента с $\tau < 1$ ns.

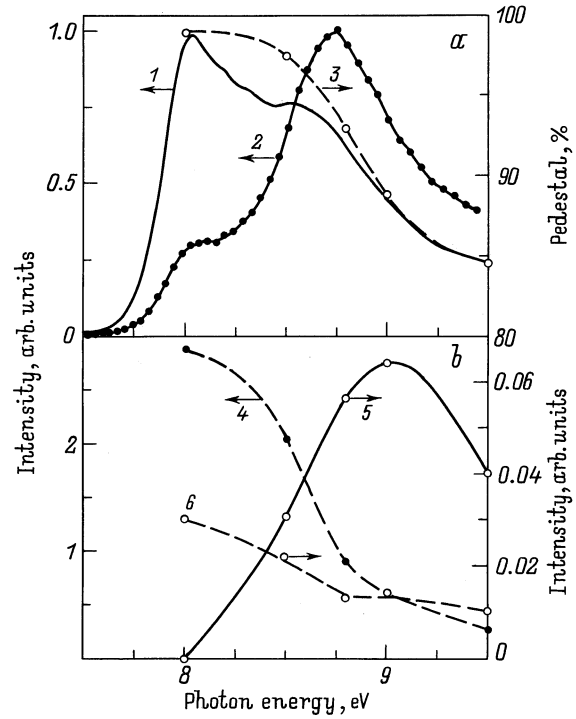


Рис. 5. Спектры возбуждения ФЛ кристалла LBO при $T = 7$ K и $E_{ex} = 4.2$ eV, измеренные во временных окнах $\delta t_2 = 21.3$ ns, $\Delta t_2 = 111$ ns (1) и $\delta t_1 = 1.2$ ns, $\Delta t_1 = 5.6$ ns (2). Спектральные зависимости параметров кинетики ФЛ: 3 — процентный вклад пьедестала в общую светосумму, 4 — общая светосумма под кривой затухания ФЛ, 5 — световыход компонента с $\tau = 8.8$ ns, 6 — световыход компонента с $\tau < 1$ ns.

$E_{ex} > 8.5$ eV и вносит максимальный вклад в светосумму при 9.0 eV. При дальнейшем повышении энергии E_{ex} его интенсивность уменьшается (рис. 2, 5). В области энергий 7.9–9.5 eV вклад пьедестала уменьшается, что обусловлено соответствующим возрастанием вклада второго быстрого компонента $\tau_2 = 8.8$ ns.

3. Обсуждение результатов

ФП кристалла LBO начинается при энергии фотонов выше 7.5 eV [14,16]. В связи с этим полосы ФЛ при 2.7 и 3.3 eV, эффективно возбуждаемые в полосе прозрачности кристалла фотонами с энергией около 6.3 eV, следует отнести к свечению собственных или примесных дефектов решетки LBO. Экспоненциальный закон затухания основного компонента кинетики ФЛ свидетельствует о внутрицентровом характере процесса люминесценции. Ранее нами была обнаружена широкая полоса оптического поглощения LBO при 6.2 eV, проявляющаяся при 80 K после облучения кристалла LBO пучком электронов с энергией 200 keV [17,18]. Стимуляция в эту полосу оптического поглощения излучением ArF-лазера при комнатной температуре приводит к возбуждению ФЛ при 3.3 eV [19].

Установление природы этих дефектов в LBO требует отдельного экспериментального исследования. На данном этапе можно высказать лишь общие соображения на этот счет. В [20] методами инфракрасной спектроскопии высокого разрешения установлено, что при термообработке кристаллов LBO в ближайшем окружении связей Li–O происходят изменения из-за миграции вакансий и междоузельных атомов. В расчетной работе [21] нами была проанализирована возможность захвата электронов в LBO на свободной (разорванной) орбитали бора, направленной в сторону кислородной вакансии. Полученные расчетные данные предсказывают возможность формирования в зоне запрещенных энергий LBO локальных уровней основного и возбужденного состояний дефекта. Его предполагаемые характеристики качественно подобны таковым для F^+ -центров окраски в некоторых оксидных кристаллах [22]. В связи с этим следует полагать, что ФЛ кристалла LBO при 3.3 eV обусловлена центрами окраски, характеризующимися полосой оптического поглощения при 6.2 eV. С другой стороны, нельзя исключить образование дефектов на основе неконтролируемых катионных примесей. Например, для парамагнитного O^- -центра в LBO до сих пор не решен вопрос о механизме стабилизации дырки на регулярном ионе кислорода [23]. Аналогичный центр в $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Sc}$ представляет собой дырку на ионе кислорода, стабилизированную примесью скандия [12,24]. Однако в любом случае установленные спектрально-кинетические и люминесцентно-оптические характеристики этого центра окраски в LBO позволяют использовать его в качестве люминесцентного зонда для изучения динамики ЭВ.

Возбуждение кристалла LBO при 7 K фотонами с энергией выше края ФП приводит к появлению собственной люминесценции в полосе при 3.6–3.7 eV, которая значительно перекрывается с полосой ФЛ дефектов. Это может быть одной из причин кажущегося эффективного возбуждения ФЛ при 3.3 eV в области края фундаментального поглощения LBO при низких температурах (рис. 2). На самом деле анализ спектров (рис. 2) и кинетики ФЛ свидетельствует о незначительном вкладе центров окраски в ФЛ LBO при возбуждении в области края ФП, что предполагает низкую эффективность экситонного механизма транспорта энергии к центрам окраски. Данная картина типична для кристаллов сложных оксидов (например, YAG [25]), в которых вклад экситонного механизма в передачу энергии становится актуальным лишь в случае высокой концентрации активаторов, когда возрастает вероятность формирования экситонов непосредственно в окрестности этих центров. В противном случае доминирует конкурирующий канал преобразования энергии, связанный с автолокализацией экситона. При дальнейшем повышении энергии возбуждающих фотонов в области межзонных переходов может происходить возбуждение центров окраски горячими фотозлектронами. Действительно, в спектре быстрого компонента ФЛ в области около 3.3 eV наблюдается

”горб”, интенсивность которого растет с увеличением возбуждающих фотонов [8].

Обсудим результаты, касающиеся полос собственной люминесценции LBO, возбуждаемых только в области ФП кристалла. Анализ время-разрешенных спектров возбуждения люминесценции LBO выявил тонкую структуру этих спектров в области края ФП (рис. 4, 5). Очевидно, что полосы возбуждения ФЛ имеют разную природу. Полоса при 7.9 eV была отнесена к фотосозданию в LBO экситонов молекулярного типа (МЭ) [8]. Автолокализация МЭ и последующая излучательная аннигиляция АЛЭ приводят к ФЛ при 3.6–3.8 eV. Эффективность возбуждения этой ФЛ наиболее высока именно в длинноволновой части предполагаемой области создания свободных экситонов в LBO (7.9–8.5 eV), где коэффициент оптического поглощения достигает $10\text{--}10^4\text{ cm}^{-1}$. В отличие от ЩГК в LBO в спектрах ТСЛ (15–300 K) полоса свечения данного АЛЭ не обнаружена. Эффективность ее возбуждения в области межзонных переходов в LBO примерно в 40 раз ниже, чем в экситонной области. Различие между свойствами этой люминесценции и свечения АЛЭ в ЩГК отражает фундаментальное отличие в процессах автолокализации в этих кристаллах.

В коротковолновой части предполагаемой области создания свободных экситонов в LBO (8.5–9.2 eV) при 7 K происходит эффективное возбуждение ФЛ при 4.2 eV. Эта ФЛ не возбуждается в полосе прозрачности кристалла, ее полоса возбуждения частично перекрывается с основной полосой возбуждения ФЛ LBO при 8.0 eV и сдвинута по отношению к ней в коротковолновую область примерно на 1 eV (рис. 5). В области создания электронно-дырочных пар эффективность возбуждения этой ФЛ при 7 K существенно ниже. По совокупности свойств полоса ФЛ при 4.2 eV может быть отнесена к собственному свечению LBO, обусловленному аннигиляцией локализованных ЭВ. Однако их природа, а также природа первичных ЭВ, формируемых фотонами с энергией 8.5–9.2 eV, отличаются от таковых для предыдущего случая.

В сложных оксидах 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 из нижних состояний ЭДК (рекомбинационный механизм) [4,9]. Во многих случаях эти механизмы могут приводить к существенно отличающимся финальным стадиям релаксации (различным конфигурациям АЛЭ), обуславливая появление различных полос люминесценции (полосы I и II в табл. 1). Причины формирования разных конфигураций АЛЭ в сложных оксидах связаны со значительной неоднородностью электронной структуры валентной зоны (ВЗ). Известно, что в кристаллических полях низкой симметрии происходит полное расщепление $2p$ -состояний кислорода, образующих верхние состояния ВЗ в оксидах [26]. При этом орбитали несвязывающего типа (π -орбитали) занимают

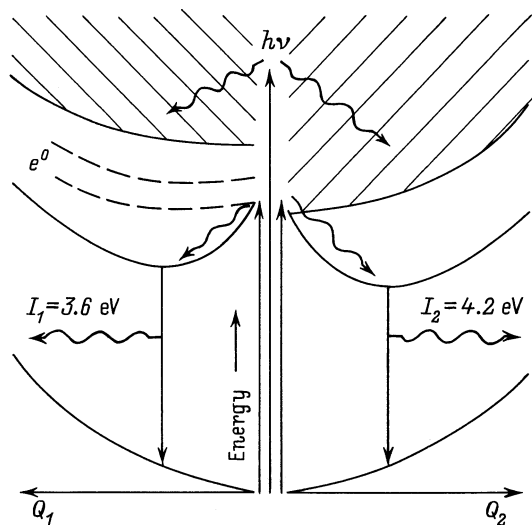


Рис. 6. Адиабатические кривые потенциальной энергии АЛЭ в кристаллах LBO.

самое верхнее положение, формируют потолок ВЗ и определяют динамику релаксированных дырок. В верхней, достаточно узкой, подзоне (ВВЗ) с малой дисперсией дырка характеризуется сравнительно большой трансляционной массой [9,27]. В результате ковалентных эффектов нижняя подзона ВЗ (НВЗ) имеет большую ширину и дисперсию, отличается значительным ковалентным вкладом в химическую связь кислород–металл. Методами двухфотонной спектроскопии показано [25], что в кристаллах YAG ситуация с двумя видами ЭВ напоминает в определенном смысле случай перекрытия энергетических состояний прямых экситонов с краем межзонных переходов (нижнее состояние ЭДК), как это имеет место, например, в кристаллах галогенидов серебра [2]. Подобное перекрытие состояний обуславливает, в частности, нестабильность экситонов в отношении автоионизации. Сопоставляя эти данные с экспериментальными результатами (рис. 2–5), можно предположить, что при 7 К фотоны с энергией 8.5–9.2 eV формируют в LBO электронные возбуждения, генеалогия которых тесно связана с нижними состояниями ЭДК. По нашему мнению, автолокализация этих ЭВ при 7 К приводит к формированию в LBO АЛЭ другой конфигурации. Излучательная аннигиляция этого АЛЭ обуславливает люминесценцию LBO при 4.2 eV.

На рис. 6 приведена упрощенная схема процессов возбуждения и релаксации ЭВ в LBO. Разные конфигурационные координаты (Q_1 и Q_2) на этом рисунке иллюстрируют различные пути релаксации решетки при формировании двух типов ЭВ. Как следует из рассматриваемой модели, МЭ e^0 , созданный фотовозбуждением непосредственно в области края ФП или в результате релаксации из более высоковозбужденных состояний, релаксирует далее в автолокализованное состояние (конфигурационная координата Q_1). В [8] показано,

что в формирование МЭ e^0 в LBO вовлечены состояния НВЗ. Автолокализация дырочного компонента МЭ маловероятна вследствие малой трансляционной массы дырки НВЗ. Однако теория Суми [28] предсказывает, что если электрон или дырка по отдельности не могут автолокализоваться, то для экситона как целого автолокализация все-таки возможна при сложении деформаций, создаваемых электроном и дыркой. Такой АЛЭ должен иметь малый радиус, большую трансляционную массу и называется "самосжавшимся экситоном" (ССЭ). Необходимость синхронного деформирования решетки электроном и дыркой в ходе образования ССЭ приводит к тому, что в рекомбинационных процессах ССЭ обычно не создается. Лишь недавно было показано, что при высокой плотности возбуждения (свыше 10^{18} cm^{-3}) в Al_2O_3 возможно образование ССЭ при рекомбинации зонных электрона и дырки [12]. Предполагается [12], что большинство наблюдаемых полос собственной люминесценции в сложных оксидах (полоса I в табл. 1) принадлежит ССЭ. В связи с этим разумно предположить, что МЭ e^0 в LBO (рис. 6) автолокализуется по данному механизму в состояние ССЭ, излучательная аннигиляция которого обуславливает люминесценцию при 3.6–3.8 eV.

Самые низкоэнергетические межзонные переходы должны происходить из состояний несвязывающих кислородных орбиталей ВВЗ, формирующих потолок ВЗ. Как показано на рис. 6, именно эти переходы обуславливают проявление рекомбинационных процессов в энергетической области фотосоздания МЭ. Дырка ВВЗ имеет сравнительно большую трансляционную массу и может переходить в состояние полярона малого радиуса, который вполне подходит на роль дырочного ядра АЛЭ. Колебательная релаксация из нижних состояний ЭДК, включающего дырки ВВЗ, может приводить к формированию автолокализованного ЭВ (конфигурационная координата Q_2), излучательная аннигиляция которого обуславливает люминесценцию LBO при 4.2 eV. Предполагается, что подобный механизм реализуется в некоторых других сложных оксидах (полоса II в табл. 1). При низких температурах интенсивность этой полосы сравнительно невелика, однако она не "замораживается" даже при 4 К. Методами одно- и двухфотонной оптической спектроскопии для некоторых сложных оксидов показано [11], что рассеяние между экситонными состояниями и самыми нижними состояниями ЭДК весьма слабое, поэтому возможно независимое формирование обоих видов ЭВ. Возможность одновременного наблюдения обеих ветвей релаксации обусловлена конкуренцией процессов быстрой автолокализации и сравнительно медленной автоионизации. В [29] показано, что для достаточно большой области диаграммы Суми может наблюдаться сосуществование двух типов автолокализации: ССЭ и АЛЭ с ядром в виде автолокализованной дырки, принадлежащей ВВЗ. Физические процессы, приводящие к созданию этих типов АЛЭ, существенно различны, что проявляется в сложном характере темпе-

ратурных зависимостей интенсивности люминесценции, в различных спектрах возбуждения и кинетики затухания.

В отличие от ШГК и SiO_2 в сложных оксидах (например, Al_2O_3 , BeO) многолетние поиски автолокализованной дырки не дали положительного результата. В плотноупакованной кислородной подрешетке таких соединений дырки в поляризованном состоянии могут мигрировать даже при 4 К, поскольку индуцируемая ими поляризация решетки, по-видимому, недостаточна для автолокализации. Более того, в кристаллах Al_2O_3 с дефектностью около 10 ppm дырки локализуются именно около различных примесных ионов и незначительных искажений решетки [12]. Можно предположить, что в сложных оксидах автолокализация дырки происходит только лишь в составе электронно-дырочной пары при рекомбинации электрона и релаксированной дырки ВВЗ. В отличие от ситуации с формированием ССЭ дырка ВВЗ имеет большую трансляционную массу и может выступать в роли ядра АЛЭ. Мы предполагаем, что излучательная аннигиляция именно такого АЛЭ в LBO обуславливает полосу свечения при 4.2 eV. Как установлено в работе [12], сечение рекомбинации подвижных электрона и дырки невелико, но в локальной области, где имеют место небольшие неоднородности (незначительные искажения решетки, точечные дефекты, не создающие электронных или дырочных ловушек), сечение рекомбинации может возрастать на несколько порядков. Так, в Al_2O_3 сечение рекомбинации в области дефекта Sc^{3+} , который не образует центров захвата, на три порядка выше соответствующего сечения для бездефектной области [12]. Совершенно очевидно, что если носители заряда одного знака локализованы на дефектах (например, в случае ТСЛ), то вероятность рекомбинации возрастает еще больше. Если при этом дефекты не имеют активаторных полос свечения, то возможно формирование локализованных ЭВ, параметры которых близки к таковым для АЛЭ рекомбинационного типа и весьма слабо зависят от параметров дефекта. Действительно, спектр основных пиков ТСЛ в LBO (130 и 240 К) сосредоточен в области полосы при 4.2 eV [30]. Аналогичное явление мы наблюдали ранее в BeO , где электронная и дырочная термостимулированная рекомбинация с участием различных дефектов, не имеющих активаторных полос ФЛ, приводит к люминесценции при 4.9 eV (полоса II в табл. 1) [5,31,32].

Кинетическая энергия компонентов электронно-дырочной пары, созданной при 7 К фотонами с энергией вблизи E_g , невелика. Это предполагает большую вероятность рекомбинации в генетических парах с последующим формированием АЛЭ по описанному механизму. Повышение энергии возбуждающих фотонов приводит к тому, что компоненты электронно-дырочной пары приобретают кинетическую энергию, достаточную для их разлета. Образовавшиеся в результате разлета зонные электрон и дырка при 7 К мгновенно локализуются на центрах захвата. Поэтому лишь самые низкоэнергетические межзонные переходы с уровней ВВЗ (потолок ВЗ)

в LBO могут приводить к формированию ЭВ, автолокализация которых дает АЛЭ рекомбинационного типа. Именно этот механизм обуславливает, на наш взгляд, полосу возбуждения при 9.0 eV (рис. 5).

При повышении температуры в кристалле LBO выше 240 К происходит термостимулированная делокализация носителей заряда с центров захвата, которые вносят дополнительный вклад в рекомбинационный процесс. Естественными следствиями являются возрастание интенсивности полосы ФЛ при 4.2 eV и повышение эффективности ее возбуждения фотонами с энергией выше E_g (рис. 2). Кинетика затухания ФЛ при этих условиях определяется процессами термостимулированной делокализации носителей заряда и характеризуется постоянной времени микро- и миллисекундного диапазона [33,34].

Анализ спектральных зависимостей параметров кинетики ФЛ (рис. 4) показывает, что компонент затухания $\tau = 8.8$ ns проявляется в обеих полосах собственной ФЛ LBO. Изменяется только его относительный вклад в эти полосы. Поскольку интерференция состояний АЛЭ и ССЭ маловероятна [29], этот компонент может быть связан с процессом ветвления между состояниями первичных ЭВ, обуславливающих соответствующие АЛЭ и ССЭ. Известно [11], что рассеяние между экситонным состоянием МЭ и самыми нижними состояниями ЭДК весьма слабое, но при повышении энергии возбуждения их взаимодействие резко усиливается. В нашем случае энергия возбуждения фотонов $E_{ex} = 8.8$ eV лежит в области максимума коротковолновой полосы возбуждения (рис. 5). Согласно развинутой модели, этот максимум должен лежать гораздо выше начала межзонных переходов в состоянии ЭДК, включающего дырки ВВЗ. В связи с этим разумно связать компонент затухания ФЛ при 4.2 eV $\tau = 8.8$ ns с процессом взаимодействия (рассеяния) состояний молекулярного экситона и электронно-дырочного континуума ВВЗ.

Таким образом, анализ результатов ВУФ люминесцентной низкотемпературной спектроскопии с временным разрешением позволил выделить полосы ФЛ LBO, связанные с дефектами (2.7 и 3.3 eV), и полосы собственной люминесценции кристалла LBO, обусловленные излучательной аннигиляцией АЛЭ двух типов. Полоса свечения при 3.6 eV (полоса I) связана с аннигиляцией ССЭ, который является результатом автолокализации МЭ с дырочным компонентом в НВЗ. АЛЭ другого типа формируется при автолокализации первичных ЭВ, созданных путем рекомбинации подвижных электрона и тяжелой дырки ВВЗ. Вероятность такого процесса крайне низка, но при определенных обстоятельствах она может повышаться на несколько порядков: а) в случае генетически связанной электронно-дырочной пары, созданной фотонами непосредственно вблизи порога начала межзонных переходов; б) при наличии небольших неоднородностей (малые искажения решетки, дефекты, не создающие центров захвата); в) в термостимулированных рекомбинационных процессах с участием дефектов,

не имеющих активаторных полос ФЛ. Излучательная аннигиляция АЛЭ рекомбинационного типа в ЛВО приводит к ФЛ при 4.2 eV (полоса II). Компонент затухания этой ФЛ $\tau = 8.8$ ns отнесен к процессу взаимодействия (рассеяния) состояний молекулярного экситона и состояний ЭДК, включающего дырки ВВЗ.

Авторы признательны Г. Циммереру (Гамбургский университет) за постоянное внимание к работе и помощь.

Список литературы

- [1] Ch. Lushchik. In: Excitons / Ed. E.I. Rashba, M.D. Sturge. North-Holland Publ. Conf., Amsterdam (1982). V. 2. P. 505.
- [2] A.S. Song, R.T. Williams. Self-Trapped Excitons. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-N. Y. (1996). 410 p.
- [3] Ч.Б. Лушик, А.Ч. Лушик. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов. Наука, М. (1989). 264 с.
- [4] V. Mürk. Mater. Sci. Forum **239–241**, 537 (1997).
- [5] I. Ogorodnikov, A. Kruzhalov. Mater. Sci. Forum **239–241**, 51 (1997).
- [6] А.И. Кузнецов, Б.Р. Намозов, В.В. Мюрк. Изв. АН ЭССР. Физика. Математика **36**, 2, 193 (1987).
- [7] P.-P. Proulx, V. Denks, A. Dudelzak, V. Mürk, V. Nagirnyi. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. **B141**, 477 (1998).
- [8] И.Н. Огородников, В.А. Пустоваров, А.В. Кружалов, Л.И. Исаенко, М. Кирм, Г. Циммерер. ФТТ **42**, 3, 454 (2000).
- [9] А.И. Кузнецов, В.Н. Абрамов, В.В. Мюрк, Б.Р. Намозов. Тр. ИФ АН ЭССР **63**, 19 (1989).
- [10] V. Mürk, V. Namozov, N. Yaroshevich. Rad. Measur. **24**, 4, 371 (1995).
- [11] V. Mürk, A. Kuznetsov, V. Namozov, K. Ismailov. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. **B91**, 327 (1994).
- [12] М. Кирм, Г. Циммерер, Е. Фелдбах, А. Лущик, Ч. Лушик, Ф. Савихин. Phys. Rev. B: Cond. Matter. **60**, 1, 502 (1999).
- [13] И.Н. Огородников, В.А. Пустоваров, А.В. Кружалов, Л.И. Исаенко, М. Кирм, Г. Циммерер. ФТТ **42**, 10, 1800 (2000).
- [14] И.Н. Огородников, Е.А. Раджабов, Л.И. Исаенко, А.В. Кружалов. ФТТ **41**, 2, 223 (1999).
- [15] G. Zimmerer. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. **A308**, 1–2, 178 (1991).
- [16] I. Ogorodnikov, E. Radzhabov, L. Isaenko, A. Kruzhalov. In: Excitonic Processes in Condensed Matter / Ed. R.T. Williams, W.M. Yen. The Electrochemical Society Proceedings Series. Pennington, NJ (1998). **PV98–25**, P. 426–431.
- [17] И.Н. Огородников, А.В. Поротников, С.В. Кудяков, А.В. Кружалов, В.Ю. Яковлев. ФТТ **39**, 9, 1535 (1997).
- [18] I. Ogorodnikov, A. Kruzhalov, A. Porotnikov, V. Yakovlev. J. Lumin. **76–77**, 464 (1998).
- [19] R. Kink, M. Kink, I. Kink, J. Maksimov, I. Martinson. In: Max-Lab activity report. Max-Lab, Lund (1998). P. 134.
- [20] А.А. Ходяков, М.Х. Джафаров, Л.Н. Куриленко, Е.И. Саунин, В.А. Дьяков. ЖФХ **9**, 2561 (1991).
- [21] А.Ю. Кузнецов, А.Б. Соболев, И.Н. Огородников, А.В. Кружалов. ФТТ **36**, 12, 3530 (1994).
- [22] А.Б. Соболев. ФТТ **36**, 10, 2926 (1994).
- [23] А.В. Поротников, И.Н. Огородников, С.В. Кудяков, А.В. Кружалов, С.Л. Вотяков. ФТТ **39**, 8, 1380 (1997).
- [24] Б.Р. Намозов, В.В. Мюрк, Р.И. Захарченя, М.П. Коробков. ФТТ **40**, 4, 653 (1998).
- [25] V. Mürk, N. Yaroshevich. Phys. Stat. Sol. (b) **181**, K37 (1994).
- [26] R. Evarestov, A. Ermoshkin, V. Lovchikov. Phys. Stat. Sol. (b) **99**, 387 (1980).
- [27] В.Г. Кронгауз, О.Я. Манаширов, В.Б. Михитарьян. Письма в ЖТФ **15**, 12, 79 (1989).
- [28] A. Sumi. J. Phys. Soc. Jap. **43**, 4, 1286 (1977).
- [29] А.И. Кузнецов, В.Н. Абрамов, В.В. Мюрк, Б.Р. Намозов. ФТТ **33**, 7, 2000 (1991).
- [30] I. Ogorodnikov, L. Isaenko, A. Kruzhalov, A. Porotnikov. Rad. Measur., in press (2001).
- [31] И.Н. Огородников, В.Ю. Иванов, А.В. Кружалов. ФТТ **36**, 11, 3287 (1994).
- [32] I. Ogorodnikov, V. Ivanov, A. Kruzhalov. Rad. Measur. **24**, 4, 417 (1995).
- [33] И.Н. Огородников, А.В. Поротников, А.В. Кружалов, В.Б. Яковлев. ФТТ **40**, 11, 2008 (1998).
- [34] I. Ogorodnikov, A. Kruzhalov, A. Porotnikov, V. Yakovlev. Rad. Eff. Defect. Sol. **150**, 1–4, 299 (1999).