

Собственная ультрафиолетовая люминесценция кристаллов трибората лития LiB_3O_5 при селективном возбуждении в области остовных переходов

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

Уральский государственный технический университет,
620002 Екатеринбург, Россия
E-mail: ogo@dpt.ustu.ru

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

(Поступила в Редакцию 28 июля 2003 г.)

Представлены результаты исследования ультрафиолетовой фотолюминесценции (ФЛ) кристаллов трибората лития LiB_3O_5 при селективном возбуждении фотонами в вакуумной ультрафиолетовой и ультрамягкой рентгеновской областях спектра, включая области K -краев поглощения катионов (Li, B) и аниона (O). Установлено, что основным каналом возбуждения собственной ФЛ при 4.2 eV является излучательная рекомбинация электронно-дырочных пар. Обнаружены особенности в спектрах возбуждения ФЛ в областях K -краев поглощения лития и бора, обусловленные возбуждением остовных $1s$ катионных экситонов. Получены экспериментальные свидетельства процесса размножения $1s$ Li-экситонов в LBO. Показано, что возбуждение остовных $1s$ O-экситонов не оказывает заметного влияния на выход ФЛ. Обсуждаются различия в проявлении $1s$ -экситонов Li, B и O в спектрах возбуждения ультрафиолетовой ФЛ LBO.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 02-02-16322), Минобрзаования РФ (грант № E02-3.4-362) и частично Deutsche Bundesministerium für Bildung und Forschung (грант N 05 KS8GUD 1).

В настоящее время уделяется значительное внимание исследованиям релаксации и размножения собственных электронных возбуждений в различных оптических материалах с использованием синхротронного излучения при селективном фотовозбуждении фотонами в вакуумной ультрафиолетовой (ВУФ) области спектра. С использованием высокочувствительных люминесцентных методов выполнены исследования процессов генерации вторичных анионных экситонов и электронно-дырочных пар после поглощения ВУФ-фотонов в щелочно-галлоидных кристаллах [1], широкозонных оксидах [2–4], включая кристаллы для нелинейной оптики [5–7], и других системах. Вторичные электронные возбуждения могут быть сформированы также горячими фотоэлектронами и в некоторых случаях горячими фотодырками, возникающими при возбуждении остовных состояний [8–10]. Формирование вторичных катионных возбуждений и электронно-дырочных пар в широкозонных оксидах происходит, как правило, при более высоких энергиях возбуждения в ультрамягкой рентгеновской области спектра. Это обуславливает существенные технические трудности в проведении экспериментальных исследований.

Возможность проведения экспериментов по время-разрешенной люминесцентной спектроскопии на канале BW3 (HASYLAB, DESY) [11] стимулировала исследования катионных и анионных остовных возбуждений в широкозонных кристаллах, включая оксиды [2,12], фториды [12,13], кристаллы благородных газов [14] и другие соединения. Однако важные с практической точки зрения нелинейно-оптические кристаллы в этой области

энергий возбуждения до сих пор не изучены. Поэтому в качестве объектов исследования настоящей работы выбраны нелинейно-оптические кристаллы трибората лития LiB_3O_5 (LBO), для которых ранее были получены обширные экспериментальные данные по динамике электронных возбуждений в ВУФ-области спектра [5,7]. Положения K -краев поглощения для атомов, входящих в состав LBO, составляют 54.99 (Li), 187.99 (B) и 537.00 eV (O). Соответствующие пики в рентгеновских фотоэлектронных спектрах LBO наблюдаются при 55.5, 192.0 и 531.6 eV [15].

Цель настоящей работы — изучение процессов формирования первичных и вторичных катионных и анионных возбуждений, а также каналов их распада в кристаллах трибората лития с использованием метода люминесцентной спектроскопии с временным разрешением при селективном возбуждении синхротронным излучением в ВУФ и ультрамягкой рентгеновской областях спектра.

1. Эксперимент

Времяразрешенные спектры фотолюминесценции (ФЛ) в спектральной области 2.5–8.3 eV, время-разрешенные спектры возбуждения ФЛ (40–200 eV, 520–610 eV) и кинетика затухания ФЛ были измерены при селективном фотовозбуждении синхротронным излучением на канале BW3 лаборатории HASYLAB, DESY. Для возбуждения использовали ондуляторное излучение и монохроматор Zeiss SX700, обеспечивающие поток фотонов $I_{\text{max}} \leq 5 \times 10^{12} \text{ ph} \cdot \text{s}^{-1}$ в области энергий от 40 до 2000 eV [11]. Типичное спектральное разрешение

монохроматора Zeiss SX700 было 50 и 900 meV в областях K -края поглощения лития и кислорода соответственно. Спектры возбуждения нормировали на величину потока падающих фотонов при помощи фотодиода AXUV-100 (International Radiation Detector Inc). Люминесценцию регистрировали с использованием вакуумного монохроматора (0.4 m, схема Сейя–Намиока) и микроканального фотоумножителя (MCP 1645 U-09, Hamamatsu). Времяразрешенные спектры регистрировали во временном окне шириной Δt , задержанном относительно возбуждающего импульса синхротронного излучения на время δt . В настоящей работе регистрация проводилась в трех независимых окнах с параметрами: $\delta t_1 = 0.2$ ns, $\Delta t_1 = 6.4$ ns; $\delta t_2 = 19.5$ ns, $\Delta t_2 = 20.5$ ns; $\delta t_3 = 43$ ns, $\Delta t_3 = 107$ ns. Одновременно осуществлялась регистрация спектров без временного разрешения — так называемые времяинтегрированные спектры. Спектры ФЛ приведены без коррекции на спектральную чувствительность тракта регистрации. Эффективное временное разрешение системы регистрации составляло около 250 ps (FWHM).

Спектральные и кинетические измерения при энергии возбуждающих фотонов 4–35 eV были выполнены при селективном фотовозбуждении синхротронным излучением на экспериментальной станции SUPERLUMI [16] лаборатории HASYLAB, DESY. Аппаратура и методика измерений описаны в наших предыдущих работах [5,6].

Использованы неактивированные кристаллы трибората лития LiB_3O_5 высокого оптического качества, выращенные в Конструкторско-технологическом институте монокристаллов СО РАН (г. Новосибирск). Технология выращивания кристаллов описана в [5,17]. Образцы $8 \times 8 \times 1$ mm имели полированные плоскопараллельные поверхности лазерного качества. Плоскости образцов LBO были перпендикулярны направлению [001] (кристаллографическая ось 2_1). Образец монтировался на кристаллодержателе продувного гелиевого криостата, обеспечивающего безмасляный вакуум порядка 10^{-9} mbar.

Воздействие фотонов с энергией E_{ex} , лежащей в области межзонных переходов, приводит к появлению различных полос в спектре ФЛ LBO в области 2.5–5.5 eV (рис. 1 и 2). Основное внимание в настоящей работе уделено исследованию механизмов возбуждения ультрафиолетовой (УФ) полосы собственной ФЛ LBO при 4.2 eV (далее УФ-полоса). При комнатной температуре эта полоса доминирует в спектре ФЛ, поэтому все измерения выполнены при 290 К. Времяразрешенные и времяинтегрированные спектры ФЛ кристалла LBO измерены при селективном возбуждении фотонами различных энергий. Из анализа спектров следует, что с увеличением энергии возбуждающих фотонов в ВУФ-области спектра растет относительный выход УФ-полосы ФЛ (рис. 1 и 2). Следует отметить, что данное изменение наблюдаемого спектрального профиля ФЛ обусловлено инструментальными причинами, а связано с перераспределением интенсивности между длинноволновой и УФ-полосами ФЛ LBO. Длинноволновая

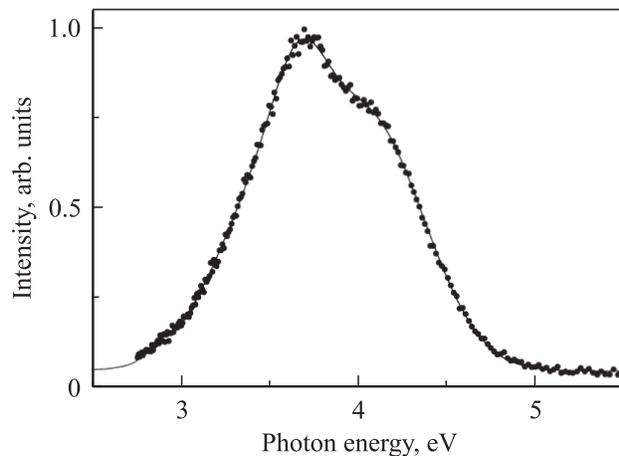


Рис. 1. Нормированные спектры ФЛ кристалла LBO при 290 К при селективном возбуждении фотонами с энергией 25 eV.

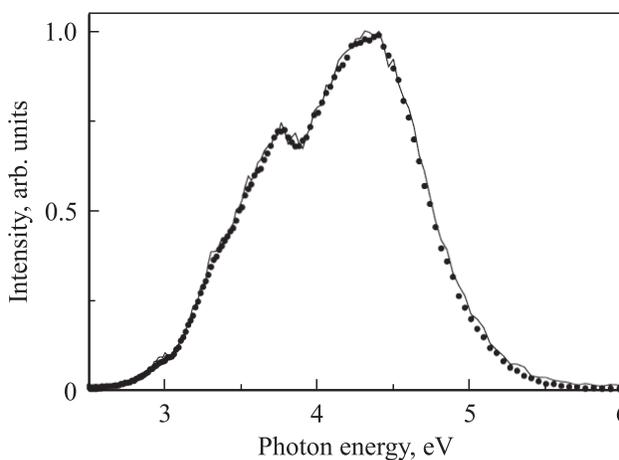


Рис. 2. Нормированные спектры ФЛ кристалла LBO при 290 К при селективном возбуждении фотонами с энергией 140 (точки) и 600 eV (сплошная линия).

полоса ФЛ при 290 К была приписана нами ранее люминесценции дефектов кислородной подрешетки LBO, локализованных преимущественно в приповерхностной области [7]. С увеличением энергии возбуждения выше 25 eV уменьшается коэффициент поглощения LBO, возрастает глубина проникновения фотонов в образец и, следовательно, растет эффективность возбуждения „объемной“ УФ-полосы. При возбуждении в области ультрамягкого рентгеновского излучения не были выявлены различия между профилями времяразрешенных и времяинтегрированных спектров ФЛ, а также не были установлены их зависимости от энергии возбуждающих фотонов (рис. 2). В этой связи на рис. 2 представлены лишь времяинтегрированные спектры ФЛ LBO, измеренные при двух различных энергиях возбуждения.

Кинетика затухания люминесценции при селективном возбуждении фотонами различных энергий измерена в различных полосах ФЛ, имеет одинаковый вид и состоит из быстрого экспоненциального компонента субнаносе-

кундного диапазона и медленных компонентов микро- и миллисекундного диапазона, представленных в наших измерениях в виде пьедестала (рис. 3). Относительный вклад пьедестала возрастает при переходе от длинноволновой части спектра ФЛ в коротковолновую область. В максимуме УФ-полосы ФЛ при увеличении энергии возбуждающих фотонов до 35 eV соотношение амплитуд пьедестала и быстрого компонента возрастает. Однако при дальнейшем увеличении энергии возбуждения это соотношение остается постоянным и составляет 1 : 0.38 (рис. 3). С использованием метода интеграла свертки при учете гауссовой формы (FWHM = 400 ps) импульса возбуждения дана оценка постоянной времени быстрого компонента 350–450 ps.

На рис. 4 представлены спектры возбуждения УФ-полосы ФЛ кристалла LBO при 290 K в диапазонах энергий возбуждения 4–35 и 40–200 eV. Общей тенденцией является монотонный линейный рост выхода ФЛ с увеличением энергии возбуждения выше 18 eV, на фоне которого наблюдается ряд особенностей. Так, при $E_{ex} \approx 60$ eV в спектре возбуждения ФЛ имеет место „ступенька“. При дальнейшем росте энергии возбуждения в спектре возбуждения ФЛ можно выделить периодическую структуру с периодом повторения около 60 eV. На рис. 4 стрелками указаны значения энергий, соответствующие трем периодам этой структуры. В промежутках между этими позициями расположены

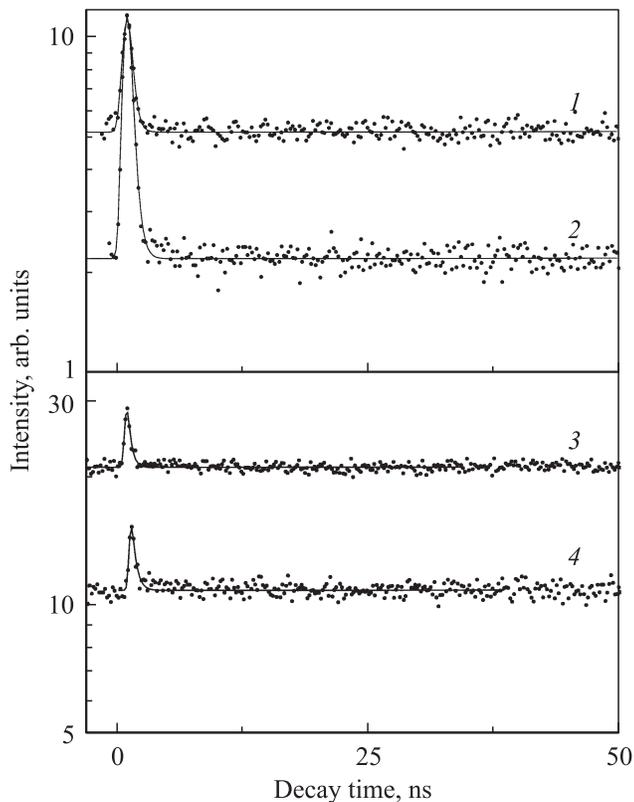


Рис. 3. Кинетика затухания ФЛ в полосе при 3.4 (2) и 4.3 eV (1, 3, 4) кристалла LBO при 290 K при селективном возбуждении фотонами с энергией 25 (1, 2), 140 (3) и 600 eV (4).

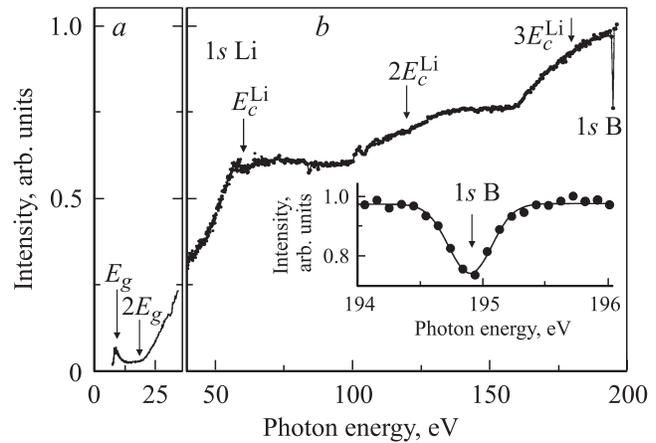


Рис. 4. Спектры возбуждения ФЛ при 4.3 eV кристалла LBO при 290 K в области энергий: 4–35 (a) и 40–200 eV (b). На вставке приведен спектр возбуждения ФЛ в области К-края поглощения бора.

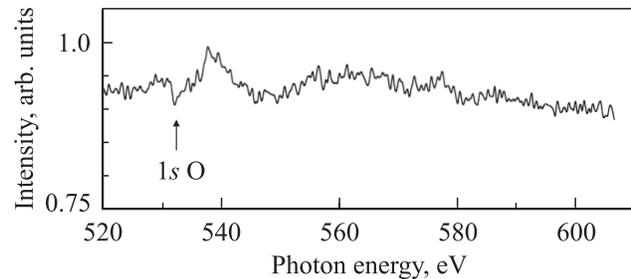


Рис. 5. Спектры возбуждения ФЛ при 4.3 eV кристалла LBO при 290 K в области энергий около К-края поглощения кислорода.

две почти горизонтальные „полочки“. Другая особенность имеет вид узкого (FWHM = 0.41 eV) провала в спектре возбуждения ФЛ в области К-края поглощения бора (рис. 4).

На рис. 5 представлен спектр возбуждения ФЛ LBO в области К-края поглощения кислорода. Спектр слабо-структурирован, отметим лишь небольшой (3%) провал при 532 eV и горб высотой около 6% при 540 eV.

2. Обсуждение результатов

Результаты наших предыдущих исследований собственной люминесценции LBO [5,7,17,18] свидетельствуют, что УФ-полоса ФЛ в этом кристалле обусловлена излучательной аннигиляцией автолокализованного экситона рекомбинационного типа с дырочным ядром в виде 2p-дырки, находящейся на уровнях кислорода вблизи потолка валентной зоны. При низких температурах интенсивность ФЛ сравнительно невелика и обусловлена преимущественно рекомбинацией генетических электронно-дырочных пар, созданных фотонами с энергией, незначительно превышающей порог межзонных переходов ($E_g \approx 9$ eV). При нагреве выше тем-

пературы делокализации основных дефектов решетки, электронного V^{2+} и дырочного O^- центров, не имеющих активаторных полос люминесценции, интенсивность УФ-полосы возрастает на 1.5–2 порядка. Это обусловлено увеличением вероятности рекомбинации с участием данных дефектов. При комнатной температуре УФ-полоса является основной, она доминирует в спектре ФЛ LBO. Длинноволновая граница спектра возбуждения ФЛ совпадает с длинноволновым краем фундаментального поглощения около 8 eV (рис. 4). Повышение эффективности возбуждения рекомбинационной ФЛ в экситонной области ниже E_g , наблюдаемое при комнатной температуре (рис. 4), обусловлено термической диссоциацией экситона.

При дальнейшем повышении энергии возбуждающих фотонов выход ФЛ сравнительно невелик и остается без существенных изменений вплоть до энергии $2E_g \approx 18$ eV. Выше 18 eV происходит увеличение выхода ФЛ с ростом энергии возбуждения, на фоне которого наблюдается ряд особенностей (рис. 4). Монотонный характер увеличения выхода ФЛ свидетельствует, что в механизме возбуждения ФЛ решающую роль играет размножение электронных возбуждений вследствие неупругого рассеяния горячих фотоэлектронов, как это имеет место в щелочно-галогидных кристаллах [1,8], а также горячих фотодырок. В результате такого рассеяния происходит образование вторичных низкоэнергетических электронно-дырочных пар, вносящих вклад в возбуждение ФЛ.

Непрерывный рост выхода ФЛ продолжает вплоть до энергий возбуждения, соответствующих K -краю поглощения лития. Для атома лития энергия ионизации $1s$ -электрона составляет 54.9 eV [19]. Из-за взаимодействия с кристаллическим полем обычно имеет место сдвиг энергетического положения пика поглощения [20]. Например, для LiF энергия фотоионизации $1s$ Li составляет 62.0 eV [21]. Нам не известны прямые экспериментальные измерения этой величины для LBO. Однако в [22] при 290 K измерены спектры отражения кристалла LBO в области энергий 55–71 eV и на их основе рассчитаны спектры поглощения. По данным [22], основной пик в области K -края поглощения Li расположен при $E_c^{\text{Li}} = 60$ eV (FWHM = 0.3 eV). Еще несколько перекрывающихся слабых пиков наблюдаются в области 62–67 eV. По нашему мнению, именно эти пики поглощения обуславливают неглубокий провал в спектре возбуждения ФЛ LBO в области при 59–67 eV (рис. 4). Сравнительно небольшая величина перепада коэффициента поглощения в области пика $(0.6-1) \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1}$ [22] обуславливает соответственно небольшую (около 3%) глубину провала в спектрах возбуждения (рис. 4).

Во многих соединениях при возбуждении рентгеновскими фотонами с энергией в области остовных переходов была обнаружена корреляция провалов в спектрах возбуждения ФЛ и пиков в спектрах рентгеновского поглощения. Величина провалов, наблюдаемых в спектрах возбуждения ФЛ при возбуждении в области

$1s$ -переходов соответствующих атомов, достигает 5% для Ca в CaF_2 [9], 5% для C в $\text{NaC}_7\text{H}_5\text{O}_3$ [23], 16 и 35% для K в KCl и KBr [24] и 46% для Cl в KCl [24]. Принято считать, что модуляция спектров возбуждения ФЛ обусловлена главным образом поверхностными потерями энергии. Селективное отражение в этой области спектра не играет значительной роли ввиду малости коэффициента отражения. Для сравнения отметим, что в области K -края Li в LBO коэффициент отражения составляет 0.3–0.6% [22]. Поэтому наблюдаемое в разных кристаллах антибатное поведение спектров возбуждения ФЛ и поглощения обусловлено одними и теми же причинами. Это объясняет также одинаковый профиль спектров возбуждения ФЛ.

При энергии возбуждающих фотонов выше энергии возбуждения $1s$ Li-экситона $E_c^{\text{Li}} = 60$ eV происходит рассеяние горячих фотоэлектронов на электронах остовных $1s$ -уровней Li. Однако, после рассеяния энергия фотоэлектрона уже недостаточна для последующего образования автолокализованного экситона, излучательная аннигиляция которого обуславливает наблюдаемую ФЛ. Остовная дырка гибнет (т.е. дырочное состояние заселяется электроном) либо безызлучательно вследствие Оже-процесса, либо имеет место рентгеновская флуоресценция. В щелочно-галогидных кристаллах это приводит к прекращению роста выхода собственной ФЛ с увеличением энергии возбуждения и обеспечивает постоянный выход ФЛ до энергии $E_c + \Delta E$, где $\Delta E \approx E_g$ или $2E_g$ [8]. Согласно [8], при увеличении энергии возбуждения до $E_c + \Delta E$ энергия рассеянного фотоэлектрона вновь становится достаточной для формирования вторичных электронных возбуждений, вносящих в конечном итоге вклад в наблюдаемую ФЛ. Это вновь приводит к росту выхода ФЛ с увеличением энергии возбуждения. В случае кристалла LBO $E_c^{\text{Li}} + 2E_g = 78$ eV. В то же время из рис. 4 следует, что постоянный уровень выхода ФЛ в LBO простирается по крайней мере до 100 eV, т.е. для кристалла LBO величина ΔE достигает 40 eV. С одной стороны, это значение формально сопоставимо с энергетическим положением квазиостовных $2s$ -уровней кислорода в кристалле LBO. Согласно нашим данным [15], они расположены на 25 eV ниже уровня Ферми, что соответствует 34 eV ниже дна зоны проводимости. В соответствии с правилами отбора O $2s$ -состояния обычно не проявляются в оптических спектрах, однако нельзя исключить возможность рассеяния горячих фотоэлектронов и фотодырок на электронах квазиостовных $2s$ -уровней кислорода.

Другой вероятной причиной наблюдаемых особенностей в спектре возбуждения УФ-полосы является сравнительно изолированное положение иона лития в кристаллической решетке LBO и отсутствие в атоме Li внешних электронных оболочек, которые могли бы экранировать остовную дырку. При энергии возбуждающих фотонов выше E_c^{Li} кулоновское поле остовной дырки препятствует разлету компонентов пары: остовная дырка ($1s$ Li)-электрон проводимости. В результате происходит безызлучательная релаксация на нижний возбужденный уровень E_c^{Li} . Далее возможен излучательный или

безызлучательный распад остоного возбуждения, как это имеет место при энергии возбуждения E_c^{Li} . Излучательный распад катионного $1s$ Li K -экситона исследован во многих материалах (LiF [25–27], LiCl и LiBr [28]). Интенсивность экситонного пика рентгеновской эмиссии является фундаментальной характеристикой атома в соединении [29]. Во всех случаях отмечена значительная роль фононной релаксации. В рамках этого предположения порог при $E_c^{\text{Li}} + \Delta E \approx 100$ eV (рис. 4) следует трактовать как энергию возбуждения, выше которой электронный компонент пары имеет достаточную кинетическую энергию для преодоления кулоновского поля остоной $1s$ Li дырки. Особо отметим, что численное значение ΔE при этом не сопоставляется с высотой потенциального барьера данного процесса, а служит лишь для обозначения энергетического интервала в спектре возбуждения, выше которого вновь начинается монотонный рост эффективности выхода ФЛ (рис. 4).

Выше $2E_c^{\text{Li}} = 120$ eV энергия фотоэлектрона, рассеянного на электронах остоных $1s$ -уровней Li, достаточна для возбуждения еще одного $1s$ Li-электрона. Это обуславливает наблюдаемую в спектре возбуждения структуру с периодом $E_c^{\text{Li}} = 60$ eV (рис. 4). Несмотря на размытый характер проявления порога $2E_c^{\text{Li}}$ в спектре возбуждения ФЛ, выше 130 eV вновь наблюдается постоянный уровень выхода ФЛ. Этот уровень простирается точно до энергии $2E_c^{\text{Li}} + \Delta E = 160$ eV. При дальнейшем повышении энергии возбуждающих фотонов вновь начинается монотонный рост выхода ФЛ, который в рамках разиваемых представлений должен выйти на постоянный уровень при $3E_c^{\text{Li}} + \Delta E = 220$ eV.

При анализе экспериментальных данных обращает на себя внимание узкий, хорошо разрешенный провал в спектре возбуждения ФЛ, проявляющийся вблизи K -края поглощения бора (рис. 4). В области провала спектр возбуждения ФЛ может быть аппроксимирован гауссовой зависимостью

$$I(E) = I_0 - A \cdot \exp(-(E - E_0)^2/2\sigma^2), \quad (1)$$

где I_0 — интенсивность ФЛ вне области провала. Параметры аппроксимации составили $E_0 = 194.9$ eV, $\sigma = 170$ meV, глубина провала A — 24% от уровня I_0 .

В K -спектрах поглощения бора во многих соединениях наблюдаются узкие селективные линии. Эти линии имеют экситонную природу и сопоставляются с переходами электронов K -оболочки бора на уровни вблизи дна зоны проводимости, генетически связанные с атомной $2p$ -орбиталью бора [30–32]. Нам не известны данные по спектрам рентгеновского поглощения кристалла LBO в этой области. Однако в пленочных образцах V_2O_3 в области K -края поглощения бора при 290 К наблюдается острый, хорошо разрешенный интенсивный пик гауссовой формы ($\sigma = 190$ meV) с максимумом при 194.7 eV, обусловленный поглощением катионных $1s$ В-экситонов [33]. Параметры этого пика хорошо сопоставимы с нашими данными для провала в спектре возбуждения ФЛ кристалла LBO (рис. 4).

В этой связи мы полагаем, что наблюдаемый провал при 194.9 eV в спектре возбуждения ФЛ кристалла LBO обусловлен модуляцией спектров возбуждения ФЛ пиком поглощения катионных $1s$ В-экситонов.

Гауссова форма линии поглощения обусловлена уширением в результате взаимодействия с фононами, а параметр σ определяется выражением [33]

$$\sigma^2 = S(\hbar\omega)^2 \coth(\hbar\omega/k_bT), \quad (2)$$

где S — среднее количество фононов, испускаемых при переходе. Для хорошо локализованного остоного перехода ω близка к частоте продольных акустических колебаний. Для известного значения $\hbar\omega_{\text{LA}} = 90$ meV и значения $\sigma = 170$ meV (рис. 4) можно оценить величину $S = 4.5$.

Следующая ожидаемая особенность в спектре возбуждения ФЛ соответствует энергетической области вблизи K -края поглощения кислорода около 532 eV. Энергия возбуждающих фотонов достаточна для фотоионизации $1s$ -оболочки кислорода, что приводит к формированию короткоживущего остоного возбуждения: электрон проводимости и $1s$ O-остоная дырка. Распад такого остоного экситона ведет к эффективному созданию обычных анионных экситонов и электронно-дырочных пар с дыркой в валентной зоне кислорода. Основными каналами заселения дырочного $1s$ O-состояния являются рентгеновская эмиссия и каскады Оже, приводящие в итоге к формированию $2p$ -дырок в валентной зоне, которые служат ядром для последующего формирования анионных экситонов. Отметим, что при комнатной температуре другие каналы возбуждения данной ФЛ в LBO термически потушены. Отсутствие сколько-нибудь значимых конкурирующих каналов возбуждения ФЛ является, на наш взгляд, основной причиной слабого проявления K -края поглощения кислорода в спектрах возбуждения ФЛ LBO. С этим согласуются выводы теоретической работы [34], согласно которой, наличие конкурирующих каналов возбуждения ФЛ является принципиально важным фактором, определяющим характер и величину проявления K -края поглощения в спектрах возбуждения ФЛ. Аналогичная ситуация в области $1s$ O-переходов была обнаружена ранее экспериментально при возбуждении собственной ФЛ в кристаллах Al_2O_3 и MgO [2].

3. Заключение

Впервые исследована ультрафиолетовая ФЛ кристаллов трибората лития LiB_3O_5 при селективном возбуждении фотонами в ВУФ и ультрамягкой рентгеновской областях спектра. Полученные экспериментальные результаты свидетельствуют, что рекомбинационный процесс является основным каналом возбуждения собственной ФЛ при 4.2 eV. Так, непрерывный монотонный рост выхода ФЛ при увеличении энергии возбуждающих фотонов от $2E_g$ до K -края поглощения лития обусловлен рассеянием горячих фотоэлектронов и фотодырок на электронах валентной зоны, приводящим к формированию

вторичных низкоэнергетических электронно-дырочных пар, вносящих вклад в возбуждение рекомбинационной ФЛ. В областях K -краев поглощения лития и бора обнаружены особенности в спектрах возбуждения ФЛ, обусловленные возбуждением остовных $1s$ катионных экситонов. Получены экспериментальные свидетельства процесса размножения $1s$ Li-экситонов. Наблюдаемые различия в проявлении $1s$ Li и $1s$ B катионных экситонов в спектрах возбуждения ФЛ объясняются особенностями кристаллографической и электронной структуры LBO: катионы лития, расположенные в пустотах борокислородного каркаса, занимают изолированное положение в решетке LBO и не вносят вклада в электронные состояния вблизи дна зоны проводимости. Остовные $1s$ Li-возбуждения носят практически внутриаомный характер, поэтому в большом диапазоне энергий возбуждения выше K -края поглощения лития ($\Delta E \approx 40$ eV) релаксация электрона с высоковозбужденных состояний в низшее возбужденное состояние $1s$ Li-экситона происходит безызлучательно. Напротив, катион бора входит в состав непрерывного борокислородного каркаса LBO, орбитали бора вносят вклад в формирование электронной структуры валентной зоны и дна зоны проводимости, что обеспечивает условия миграции электронного компонента пары: „электрон на уровне зоны проводимости, генетически связанном с атомной $2p$ -орбиталью бора-остовная $1s$ В-дырка“. Это резко ограничивает энергетическую область наблюдаемого проявления $1s$ В-экситона в спектрах возбуждения ФЛ. Еще более благоприятные условия для миграции электронного компонента имеют место при возбуждении остовного $1s$ O-перехода, поскольку $2p$ -орбитали кислорода в кристалле LBO вносят определяющий вклад не только в формирование состояний валентной зоны, но и входят в состав борокислородных орбиталей, образующих дно зоны проводимости. При отсутствии конкурирующих каналов возбуждения УФ-полосы ФЛ при комнатной температуре это приводит к весьма слабым проявлениям остовных $1s$ O-переходов в спектрах возбуждения ФЛ.

Авторы признательны Л.И. Исаенко за предоставленные кристаллы для исследования, профессору Г. Циммереру — за постоянное внимание к работе и помощь.

Список литературы

- [1] A. Lushchik, E. Feldbach, R. Kink, C. Lushchik, M. Kirm, I. Martinson. *Phys. Rev. B: Cond. Matter.* **53**, 9, 5379 (1996).
- [2] M. Kirm, A. Lushchik, C. Lushchik, S. Vielhauer, G. Zimmerer, *J. Luminesc.* **102–103**, 307 (2003).
- [3] В.А. Пустоваров, В.Л. Петров, Э.И. Зинин, М. Кирм, Г. Циммерер, Б.В. Шульгин. *ФТТ* **42**, 2, 246 (2000).
- [4] В.А. Пустоваров, В.Ю. Иванов, М. Кирм, А.В. Кружалов, А.В. Коротаев, Г. Циммерер. *ФТТ* **43**, 7, 1189 (2001).
- [5] И.Н. Огородников, В.А. Пустоваров, А.В. Кружалов, Л.И. Исаенко, М. Кирм, Г. Циммерер. *ФТТ* **42**, 3, 454 (2000).
- [6] И.Н. Огородников, В.А. Пустоваров, А.В. Кружалов, Л.И. Исаенко, М. Кирм, Г. Циммерер. *ФТТ* **42**, 10, 1800 (2000).
- [7] И.Н. Огородников, В.А. Пустоваров, М. Кирм, А.В. Кружалов, Л.И. Исаенко. *ФТТ* **43**, 8, 1396 (2001).
- [8] J.H. Beaumont, A.J. Bourdillon, M.N. Kabler. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **9**, 15, 2961 (1976).
- [9] A. Bianconi, D. Jackson, K. Monahan. *Phys. Rev. B: Cond. Matter.* **17**, 4, 2021 (1978).
- [10] H. Mizouchi. *Phys. Rev. B: Cond. Matter.* **58**, 23, 15557 (1998).
- [11] C.U.S. Larsson, A. Beutler, O. Björneholm, F. Federmann, U. Hahn, A. Rieck, S. Verbin, T. Möller. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **337**, 2–3, 603 (1994).
- [12] M. Kirm, A. Lushchik, C. Lushchik, V. Makhov, E. Negodin, S. Vielhauer, G. Zimmerer. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **486**, 1–2, 422 (2002).
- [13] M. Kirm, S. Vielhauer, G. Zimmerer, A. Lushchik, C. Lushchik. *Sufr. Rev. Lett.* **9**, 2, 1363 (2002).
- [14] S. Vielhauer, M. Kirm, V. Kisand, E. Negodin, E. Sombrowski, B. Steeg, G. Zimmerer. *Surf. Rev. Lett.* **9**, 2, 1333 (2002).
- [15] А.Ю. Кузнецов, М.В. Кузнецов, И.Н. Огородников, А.В. Кружалов, В.А. Маслов. *ФТТ* **36**, 3, 845 (1994).
- [16] G. Zimmerer. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **308**, 1–2, 178 (1991).
- [17] И.Н. Огородников, Е.А. Раджабов, Л.И. Исаенко, А.В. Кружалов. *ФТТ* **41**, 2, 223 (1999).
- [18] I.N. Ogorodnikov, L.I. Isaenko, A.V. Kruzhalov, A.V. Porotnikov. *Radiat. Measurements* **33**, 5, 577 (2001).
- [19] T.A. Callcott, E.T. Arakawa, D.L. Ederer. *Phys. Rev. B: Cond. Matter.* **16**, 12, 5185 (1977).
- [20] М.А. Блохин, Е.Г. Орлова, И.Г. Швейцер. *ЖСХ* **18**, 4, 667 (1977).
- [21] F. Bassani. *Appl. Opt.* **19**, 23, 4093 (1980).
- [22] T.-J. Chen, R.N. Zitter, R. Tao, W.R. Hunter, J.C. Rife. *Phys. Rev. B: Cond. Matter.* **52**, 19, 13703 (1995).
- [23] D.B.M. Klaassen. *Phys. Rev. B: Cond. Matter.* **38**, 14, 9974 (1988).
- [24] M. Yanagihara, Y. Kondo, T. Hanyu, S. Yamaguchi, *Sol. State Commun.* **68**, 3, 345 (1988).
- [25] E.T. Arakawa, M.W. Williams. *Phys. Rev. Lett.* **36**, 6, 333 (1976).
- [26] А.А. Майсте, А.М.-Э. Саар, М.А. Эланго. *Письма в ЖЭТФ* **18**, 3, 167 (1973).
- [27] А.А. Майсте, А.М.-Э. Саар, М.А. Эланго. *ФТТ* **16**, 6, 1720 (1974).
- [28] K.E. Miyano, D.L. Ederer, T.A. Callcott, Q.-Y. Dong, J.J. Jia, L. Zhou, D.R. Mueller. *Phys. Rev. B: Cond. Matter.* **49**, 9, 5929 (1994).
- [29] R.D. Carson, S.E. Schnatterly. *Phys. Rev. Lett.* **59**, 3, 319 (1987).
- [30] Т.М. Зимкина, В.А. Фомичев. *Ультрамягкая рентгеновская спектроскопия*. Изд-во ЛГУ, Л. (1971). 132 с.
- [31] V.M. Davies, F. Bassani, F.C. Brown, C.G. Olson. *Phys. Rev. B: Cond. Matter.* **24**, 6, 3537 (1981).
- [32] В.А. Фомичев. *ФТТ* **13**, 3, 907 (1971).
- [33] A. Mansour, S.E. Schnatterly. *Phys. Rev. Lett.* **59**, 5, 567 (1987).
- [34] S. Emura, T. Moriga, J. Takuzawa, M. Nomura, K.R. Bauchspies, T. Murata, K. Harada, H. Maeda. *Phys. Rev. B: Cond. Matter.* **47**, 12, 6918 (1993).