

08,04,09

Низкотемпературная люминесценция и термостимулированная люминесценция монокристаллов BeO:Mg

© И.Н. Огородников, М.Д. Петренко[¶], В.Ю. ИвановУральский федеральный университет,
Екатеринбург, Россия[¶] E-mail: md.petrenko@urfu.ru

(Поступила в Редакцию 25 мая 2017 г.)

В окончательной редакции 28 июня 2017 г.)

Люминесценция и термостимулированная люминесценция (ТСЛ) кристаллов BeO:Mg исследованы при $T = 6\text{--}380\text{ К}$. Получены кривые ТСЛ, а также спектры люминесценции (1.2–6.5 eV), возбуждения и отражения (3.7–20 eV). Установлено, что внедрение изовалентной примеси магния в BeO приводит к появлению трех новых широких полос люминесценции при 6.2–6.3, 4.3–4.4 и 1.9–2.6 eV. Первые две отнесены к излучательной аннигиляции релаксированного околопримесного (Mg) экситона, возбужденное состояние которого формируется в результате переноса энергии свободными экситонами. Примесные ВУФ- и УФ-полосы сопоставлены с таковыми для собственной люминесценции BeO, обусловленной излучательной аннигиляцией автолокализованных экситонов (АЛЭ) двух типов: в BeO:Mg полоса при 6.2–6.3 eV сопоставлена с полосой BeO при 6.7 eV (АЛЭ₁), а полоса при 4.3–4.4 eV — с полосой BeO при 4.9 eV (АЛЭ₂). В видимой области спектр люминесценции обусловлен суперпозицией внутрицентровых переходов в примесном комплексе, включающем ион магния. Проявление полос рентгенолюминесценции BeO:Mg при $T = 6\text{ К}$ свидетельствует об их возбуждении при переходах зона–зона и в рекомбинационных процессах. Определены энергетические характеристики примесных состояний в BeO:Mg, выявлено влияние изовалентной примеси на флуктуационную перестройку структуры BeO:Mg в области термической трансформации АЛЭ₁ → АЛЭ₂.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке постановления № 211 Правительства Российской Федерации (контракт № 02.А03.21.0006, ключевой центр превосходства „Радиационные и ядерные технологии“) и Министерства образования и науки Российской Федерации (базовая часть госзадания на выполнение НИР для УрФУ им. Б.Н. Ельцина).

DOI: 10.21883/FTT.2018.01.45300.171

1. Введение

Впечатляющие успехи в изучении процессов излучательного и безызлучательного распада низкоэнергетических электронных возбуждений в щелочно-галогидных кристаллах (ЩГК) [1,2] послужили мощным стимулом для многочисленных исследований других кристаллических систем. В их числе следует выделить класс широкощелевых оксидов, отличающихся как уникальными физико-химическими и оптическими свойствами, так и радиационно-оптической устойчивостью. Однако даже ближайший аналог ЩГК — кубический MgO — продемонстрировал существенные отличия в процессах релаксации низкоэнергетических электронных возбуждений [3–5]. Еще больше отличий от ЩГК было выявлено в ходе исследований кристаллических систем с пониженной симметрией.

Так, исследование люминесценции гексагонального оксида бериллия имеет продолжительную историю. Еще в 1881 г. В. Крукс (Crookes) первым наблюдал и описал яркую радиолуминесценцию порошка BeO [6]. Однако лишь спустя семьдесят лет были выполнены первые спектроскопические исследования широкополосной ультрафиолетовой (УФ) люминесценции BeO при комнатной температуре [7,8] и температуре жидкого

воздуха [9]. Появление объемных монокристаллов BeO оптического качества [10,11] стимулировало детальные исследования кристаллографической структуры, люминесценции и электронных возбуждений в BeO.

Кристаллы оксида бериллия относятся к гексагональной сингонии (пространственная группа $P6_3mc$) и кристаллизуются в структуре типа вюрцит, которая представляет собой две взаимопроникающие гексагональные подрешетки ионов кислорода и бериллия. Анионы при этом образуют почти плотнейшую гексагональную упаковку. Основу структуры составляют кластеры $[\text{BeO}_4]^{6-}$, представляющие собой четыре аниона, расположенные по вершинам тетраэдра и окружающие катион. Важно отметить нецентральное положение катиона в тетраэдре и понижение точечной группы симметрии регулярных узлов решетки до C_{3v} . Параметры решетки, Å: $a = 2.69773 \pm 0.00007$ и $c = 4.37767 \pm 0.00008$ [12].

Усилиями многих научных коллективов было установлено, в частности, что низкоэнергетический край фундаментального поглощения BeO расположен в энергетической области выше 9.0 eV [13]. В спектрах отражения нелегированных монокристаллов BeO при $T = 77\text{ К}$ была обнаружена развитая краевая экситонная структура, которая включает самые низкоэнергетические пики $E_{n=1} = 10.455$ и $E_{n=2} = 10.585\text{ eV}$ [14]. Эти пики были

отнесены к созданию экситонов в Γ -точке зоны Бриллюэна и на основании этих данных было определено, что величина энергетической щели нелегированного монокристалла BeO при $T = 77$ К составляет $E_g = 10.63$ eV [12]. В дальнейшем спектры нерелаксированных экситонов были подробно исследованы с привлечением техники синхротронной спектроскопии с использованием ориентированных образцов монокристаллов BeO [15–17]. В результате было показано, что энергетическое положение экситонных пиков поглощения в различных кристаллах BeO может варьироваться в небольших пределах в зависимости от ориентации кристалла относительно поляризации возбуждающего излучения. Широкие полосы при 4.9 и 6.7 eV в спектре собственной люминесценции BeO интерпретированы как излучательный распад двух типов автолокализованных экситонов (АЛЭ₁ и АЛЭ₂) [18], отличающихся конфигурацией дырочного ядра — полярона малого радиуса типа O⁻-иона в локальном фрагменте кристаллической решетки. Спектроскопические свойства этих полос собственной люминесценции нелегированных монокристаллов BeO подробно изучены в [19].

Возможности практического применения оксида бериллия чаще рассматривают в связи с разработкой радиационных детекторов. В частности, нелегированные монокристаллы BeO изучали в качестве рабочего вещества для быстрого неорганического сцинтиллятора [20,21]. Однако наибольшее внимание для практического применения привлекает не кристаллический BeO, а керамика, порошки, тонкие пленки и т.п. Имеется огромное количество разнообразной литературы по практическим аспектам применения BeO. Не имея возможности процитировать (вследствие большого объема) эту литературу, из всего многообразия опубликованных результатов упомянем в качестве примера лишь классическую коллективную монографию [22]. В настоящей работе мы сфокусируем внимание на монокристаллах BeO.

Для монокристаллов BeO имеет место ряд обзорных работ по точечным дефектам [23,24] и релаксации низкоэнергетических электронных возбуждений [25–27]. В частности, показано, что ввиду кристаллографической и кристаллохимической специфики оксид бериллия имеет малую изоморфную емкость по отношению к примесным ионам замещения, уровень вхождения наиболее вероятных примесей замещения (Li, B, Al) при преднамеренном легировании монокристаллов BeO едва превышает фоновый уровень, тем не менее даже такие концентрации примесей существенно изменяют оптические и люминесцентные свойства BeO [12].

Результаты ранних исследований, выполненных методами люминесцентной спектроскопии [28–30] и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [28,31], свидетельствуют о влиянии изовалентных катионов, вводимых в процессе выращивания, на оптические и люминесцентные свойства BeO. Являясь изовалентной примесью, ион Zn²⁺ при внедрении в решетку BeO должен создавать неглубокие локальные уровни в запрещенной

зоне и активно проявлять себя в рекомбинационных процессах. Однако в связи с тем, что Be²⁺ и Zn²⁺ имеют почти одинаковые значения вторых потенциалов ионизации (18.21 и 17.96 eV), трудно однозначно предсказать, какие носители заряда будут захвачены на этих неглубоких уровнях.

В недавней работе [32] представлены результаты низкотемпературного спектроскопического исследования проявлений неглубоких примесных состояний, обусловленных примесью цинка, в кристаллах BeO:Zn. Нам не известны какие-либо данные, касающиеся аналогичного исследования примесных состояний ионов магния в монокристаллах BeO:Mg. В то же время для „зеркальной“ кристаллической системы — кубический кристалл MgO, легированный изовалентными ионами Be²⁺, уже давно получены обширные данные по люминесценции [33,34], центрам окраски [35] и парамагнитным центрам [36–38].

Целью настоящей работы является изучение люминесцентных и термолюминесцентных свойств монокристаллов BeO:Mg в широком температурном диапазоне от 6 до 380 К и энергетических интервалах 1.2–6.5 eV (спектры люминесценции) и 3.7–20 eV (спектры отражения и возбуждения люминесценции).

2. Объект исследования и методы эксперимента

В работе исследованы монокристаллы оксида бериллия двух видов: исходные нелегированные кристаллы (BeO) и кристаллы оксида бериллия, преднамеренно легированные (0.05 ат.%) изовалентной примесью магния (BeO:Mg). Уровень концентрации легирующей примеси выбирали исходя из двух условий. С одной стороны, он выбран достаточно низким, чтобы избежать влияния легирующей примеси на параметры решетки и ширину запрещенной зоны кристалла. С другой стороны, он достаточно высок для исследования оптических и люминесцентных свойств примесных состояний в BeO:Mg.

Все исследованные в работе монокристаллы оксида бериллия были выращены в Институте геологии и минералогии СО РАН (Новосибирск, Россия). При выращивании кристаллов BeO и BeO:Mg применялся раствор-расплавный метод, в котором в качестве флюса использовался вольфрамат натрия. Другие детали технологии выращивания соответствуют ранее опубликованным данным [12]. Легирование примесью магния осуществлялось в процессе выращивания кристалла путем добавления в шихту соответствующего количества оксида магния. Образцы для спектроскопического исследования были приготовлены в виде плоско-параллельных пластинок с размерами $7 \times 7 \times 2$ mm. Большая плоскость образцов представляла собой естественную ростовую грань для нелегированных кристаллов BeO и полированную грань для кристаллов BeO:Mg.

Низкотемпературная люминесценция при возбуждении рентгеновским излучением (рентгенолюминес-

ценция, РЛ) и термостимулированная люминесценция (ТСЛ) были исследованы в Лаборатории физики твердого тела Уральского федерального университета (Екатеринбург, Россия). Образец помещали в камеру малоинерционного вакуумного криостата с оптическими кварцевыми окнами. Давление остаточных газов после откачки криостата не превосходило 10^{-4} Па. Спектры РЛ регистрировали при возбуждении нефльтрованным рентгеновским излучением лабораторного источника типа УРС-0.02 (Cu-антикатод, анодное напряжение $U_a = 40$ kV, ток трубки $I_a = 0.4$ mA) при температурах $T = 6$ и 293 К. В качестве системы регистрации использовали светосильный решеточный монохроматор типа МДР-23 и фотоэлектронный умножитель (ФЭУ) типа R6356 (Hamamatsu). Обратная линейная дисперсия монохроматора составляла 0.3 nm/mm, регистрацию спектров осуществляли с шагом 1 nm. Перед регистрацией кривой ТСЛ образец помещали в измерительную камеру, вакуумный криостат откачивали до 10^{-4} Па, затем образец охлаждали до температуры $T_0 = 6$ К и в течение 20 min подвергали облучению рентгеновским излучением лабораторного источника. После завершения облучения образец выдерживали несколько минут при температуре T_0 , а затем регистрировали кривые ТСЛ в температурном интервале от 6 до 380 К при линейном нагреве со скоростью 0.1 K/s. Система регистрации ТСЛ состояла из ФЭУ-130, работающего в спектрально-интегральном режиме (1.2 – 6.2 eV). При графическом представлении каждую экспериментальную кривую (спектр РЛ или кривая ТСЛ) нормировали по интенсивности на единицу в наблюдаемом максимуме. В случае представления нескольких кривых на одной диаграмме для всех кривых использовали один и тот же постоянный нормировочный множитель, соответствующий нормировке одной из кривых на единицу. Исключение составляет только диаграмма с обзорной кривой ТСЛ, в которой для лучшего обозрения использован полулогарифмический масштаб по интенсивности.

Спектры фотолюминесценции (ФЛ), возбуждения фотолюминесценции (ВФЛ), отражения были исследованы при селективном фотовозбуждении синхротронным излучением на экспериментальной станции SUPERLUMI лаборатории HASYLAB (DESY, Гамбург, Германия) [39]. В качестве камеры для образца использовали продувной гелиевый криостат, обеспечивающий степень вакуума не хуже 5×10^{-8} Па. Образцы помещали на кристаллодержатель криостата и после откачки охлаждали до температуры $T = 10$ К. Первичный монохроматор с покрытой алюминием дифракционной решеткой (4 – 20 eV) обеспечивал спектральное разрешение 0.32 nm. Люминесценцию в видимом и ультрафиолетовом (УФ) диапазонах регистрировали при помощи светосильного решеточного монохроматора (схема Чэрни–Тэрнера с плечом 0.5 m) и ФЭУ типа R2059 (Hamamatsu). В области вакуумного УФ (ВУФ) люминесценцию регистрировали при помощи ВУФ-монохроматора (схема Сейя–Намиока с плечом 0.5 m) и ФЭУ типа R1460 PM. Одновременно с регистрацией спектра ВФЛ осуществляли измерение

спектра отражения (угол падения 17.5°) от образца. Для нормировки спектров ВФЛ на равное количество возбуждающих фотонов в каждой точке спектра использовали салицилат натрия — люминофор, имеющий постоянный квантовый выход в исследуемой области спектра.

3. Результаты эксперимента

3.1. Низкотемпературная люминесценция. На рис. 1 приведены спектры РЛ кристалла BeO:Mg, измеренные при 6 и 293 К. Спектры нормированы на условную единицу интенсивности, зарегистрированной при 293 К в наблюдаемом максимуме при 4.6 eV. В спектре выделены три группы полос люминесценции, которые различаются по своей природе и спектральным свойствам. Для удобства обсуждения все наблюдаемые полосы люминесценции на рис. 1 условно пронумерованы римскими цифрами от I до VI.

В спектре РЛ доминируют две частично перекрывающиеся широкие полосы ФЛ при 4.6 (IV) и 4.9 eV (V), расположенные в УФ-области спектра. Общая ширина на полувысоте (FWHM) для наблюдаемой УФ-полосы составляет 1.27 eV при комнатной температуре и 1.31 eV при $T = 6$ К. Интенсивность УФ-полосы при $T = 6$ К составляет около $3/4$ от таковой, зарегистрированной при комнатной температуре. Эти факты косвенным образом свидетельствуют, во-первых, о комплексной природе доминирующей УФ-полосы (IV) + (V), во-вторых, о наличии термостимулированных стадий в процессе возбуждения УФ-люминесценции.

В видимой области спектра наблюдаются три сравнительно малоинтенсивных частично-перекрывающихся полосы ФЛ при 2.0 – 2.1 eV (I), 2.4 – 2.5 eV (II) и 2.6 – 2.7 eV (III). Полоса II при 2.4 – 2.5 eV доминирует в этой группе по интенсивности. Вклад полосы при

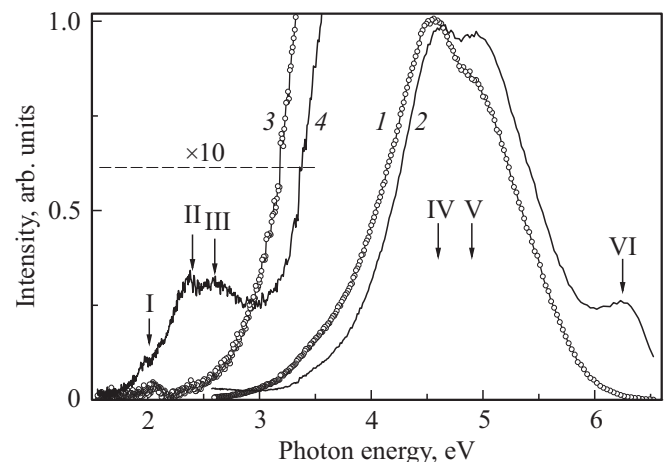


Рис. 1. Спектры люминесценции кристалла BeO:Mg при 6 (2, 4) и 293 К (1, 3), измеренные при возбуждении нефльтрованным рентгеновским излучением лабораторного источника. Фрагменты спектров в видимой области (3, 4) соответствуют спектрам (1, 2) в увеличенном ($\times 10$) масштабе.

2.0–2.1 eV является сравнительно небольшим. Полосы I–III расположены на низкоэнергетическом скате доминирующей УФ-полосы, поэтому параметры полос могут быть оценены лишь приближенно. Люминесценция в видимой области является низкотемпературной, т. е. наибольшей интенсивности люминесценция достигает при низких температурах. При комнатной температуре люминесценция практически полностью потушена, рис. 1.

В энергетической области 6.0–6.5 eV наблюдается ВУФ-полоса при 6.25 eV (VI). Люминесценция является низкотемпературной, поскольку при комнатной температуре эта полоса практически полностью потушена. При использовании обычного спектроскопического тракта регистрации для видимой и УФ областей спектра полоса при 6.25 eV оказывается на высокоэнергетическом краю рабочего диапазона тракта регистрации и ее характеристики не могут быть определены сколько-нибудь надежно. Для более детального изучения этой полосы люминесценции необходимо использование ВУФ-тракта регистрации.

ВУФ-тракт регистрации имеет нижний рабочий предел около 3.7 eV, что позволяет изучить УФ-ВУФ спектры люминесценции монокристаллов BeO:Mg. Однако вследствие технических ограничений ВУФ-тракт регистрации не может быть использован для изучения ФЛ в видимой области спектра, т. е. ВУФ-тракт не применим к исследованию полос ФЛ I–III.

На рис. 2 приведены спектры ФЛ кристаллов BeO и BeO:Mg, измеренные с помощью ВУФ-тракта регистрации при энергии возбуждения $E_{ex} = 9.7$ и 10.7 eV. Выбор энергий фотовозбуждения осуществляли на основании анализа спектров возбуждения и отражения, которые обсуждаются ниже.

Энергия возбуждения $E_{ex} = 10.7$ eV соответствует низкоэнергетическим электронным переходам зона–зона, т. е. между состояниями вершины валентной зоны и дна зоны проводимости BeO. При этих условиях во всех кристаллах BeO и BeO:Mg эффективно возбуждаются полосы собственной люминесценции при 4.9 и 6.7 eV. Наиболее отчетливо эти полосы можно наблюдать в нелегированных кристаллах BeO при $T = 10$ K (рис. 2, a): в спектре ФЛ доминирует низкотемпературная ВУФ-полоса при 6.7 eV (FWHM = 0.81 eV), а интенсивность УФ-полосы при 4.9 eV достигает только 10% от уровня доминирующей ВУФ-полосы.

Энергия возбуждения $E_{ex} = 9.7$ eV расположена ниже энергетических порогов эффективного фотовозбуждения собственной люминесценции BeO при 4.9 и 6.7 eV [15,19]. При данных условиях возбуждения спектры ФЛ BeO:Mg (рис. 2, b) сосредоточены в области 2.5–6 eV и представляют собой широкую неэлементарную полосу, параметры которой зависят от температуры. Так, при изменении температуры от 10 до 293 K положение наблюдаемого максимума изменяется от 4.3 до 4.4 eV, а полная ширина на полувысоте (FWHM) — от 1.75 eV до 1.56 eV. Это позволяет выделить полосу при 4.3–4.4 eV в спектрах ФЛ BeO:Mg, тогда как в

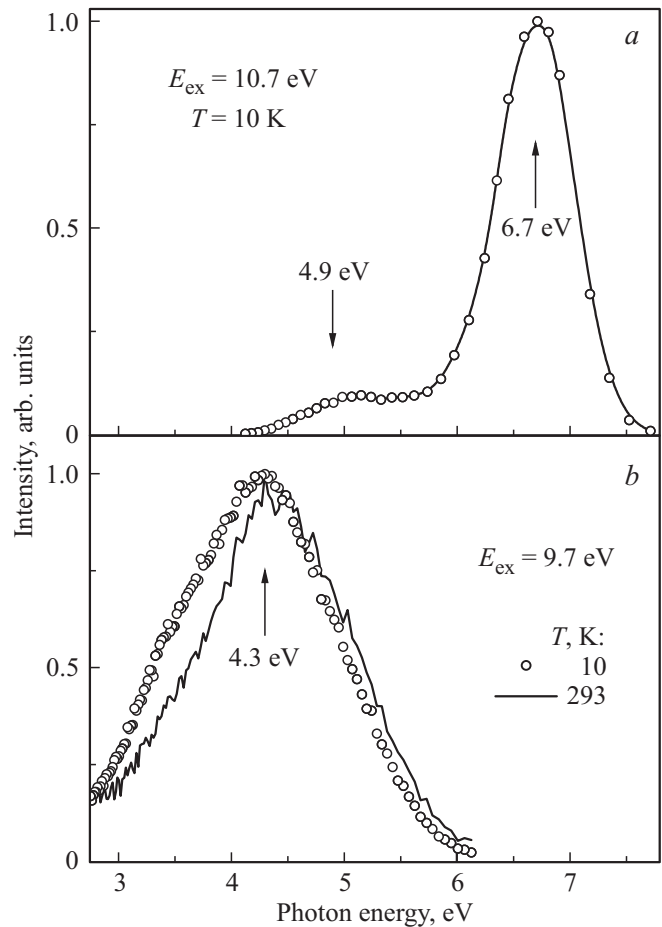


Рис. 2. Спектры ФЛ кристаллов BeO — (a) и BeO:Mg — (b), измеренные при $T = 10$ и 293 K, $E_{ex} = 9.7$ и 10.7 eV.

спектрах РЛ наблюдается суперпозиция из нескольких частично-перекрывающихся полос. Отметим два важных экспериментальных факта. Во-первых, возбуждение при $E_{ex} = 9.7$ eV интенсивной люминесценции BeO:Mg однозначно свидетельствует об обусловленности полосы ФЛ при 4.3–4.4 eV наличием в этом кристалле каких-то дефектов, формирующих соответствующие центры свечения. Во-вторых, наблюдение этой полосы ФЛ только лишь в кристаллах BeO, легированных примесью магния, дает основания обсуждать ее возможную связь с наличием в решетке BeO изовалентных примесных ионов магния.

На рис. 3 приведены фрагменты низкотемпературных спектров отражения и возбуждения ФЛ при 6.7 eV для нелегированного кристалла BeO и спектры возбуждения ФЛ при 4.2 eV для кристалла BeO:Mg. Отметим, что все ВУФ-спектры ВФЛ и спектры отражения были зарегистрированы во всем исследованном диапазоне энергий от 3.7 до 20 eV. Однако на рис. 3 представлены и обсуждаются лишь фрагменты этих спектров (8.5–12.1 eV), где были обнаружены проявления примесных состояний BeO:Mg. Все спектры приведены в условных единицах по Y-шкале.

На рис. 3, *a* показан низкотемпературный ($T = 10$ К) спектр отражения нелегированного кристалла BeO , который был зарегистрирован одновременно с измерением спектра возбуждения доминирующей низкотемпературной полосы собственной люминесценции BeO при 6.7 eV. Эти спектры были зарегистрированы в тех же условиях, что и спектры $\text{BeO}:\text{Mg}$, они будут подробно обсуждаться ниже в п. 4 (Обсуждение результатов) при интерпретации спектров возбуждения примесной люминесценции в $\text{BeO}:\text{Mg}$. Отметим, что все ВУФ-полосы люминесценции в кристаллах BeO и $\text{BeO}:\text{Mg}$ являются низкотемпературными, они не наблюдаются при комнатной температуре.

На рис. 3, *b* приведены спектры возбуждения ФЛ кристалла $\text{BeO}:\text{Mg}$, измеренные при $T = 10$ и 293 К, мониторируя люминесценцию при 6.0 и 4.3 eV (для краткости — спектры ВФЛ (6.0) и ВФЛ (4.3)).

Спектр ВФЛ (6.0) кристалла $\text{BeO}:\text{Mg}$ при $T = 10$ К расположен в энергетической области $E_{\text{ex}} > 9.0$ eV, рис. 3, *b*. Низкоэнергетический скат этого спектра (9.0 – 9.3 eV) имеет вид круто возрастающей кривой, которая достигает максимума при 9.60 eV. На высокоэнергетическом скате этого спектра после локального минимума при E_0 наблюдается сравнительно неширокий локальный максимум при 10.25 eV. В энергетической области около 10.5 eV наблюдается абсолютный минимум интенсивности, после которого имеет место небольшой монотонный рост интенсивности и выход на насыщение (8% от максимума) при $E_{\text{ex}} > 10.8$ eV.

Спектр ВФЛ (4.3) кристалла $\text{BeO}:\text{Mg}$ измерен при $T = 10$ и 293 К, т.к. УФ-полосы люминесценции в BeO и $\text{BeO}:\text{Mg}$ наблюдаются в широкой области температур.

При $T = 293$ К спектр ВФЛ (4.3) кристалла $\text{BeO}:\text{Mg}$ в значительной мере повторяет таковой для ВФЛ (6.0), рис. 3, *b*. Стрелки E_{m1} и E_{m2} соответствуют максимумам спектра ВФЛ (4.3). Принципиальное отличие заключается в уширении низкоэнергетического края спектра ВФЛ (4.3) в область прозрачности кристалла BeO : эффективное возбуждение УФ-полосы $\text{BeO}:\text{Mg}$ начинается при $E_{\text{ex}} > 8.5$ eV, рис. 3, *b*. Это косвенным образом может свидетельствовать о формировании в $\text{BeO}:\text{Mg}$ мелких примесных состояний, обуславливающих полосы поглощения вблизи (ниже) края фундаментального поглощения BeO .

При $T = 10$ К низкоэнергетическая (8.5 – 10 eV) часть спектра ВФЛ (4.3) практически идентична по форме спектру для комнатной температуры. Однако высокоэнергетическая ($E_{\text{ex}} > 10$ eV) часть низкотемпературного спектра ВФЛ (4.3) принципиально иная по форме (рис. 3, *b*): во-первых, максимум E_{m2} смещен на 0.17 eV в высокоэнергетическую область и при низкой температуре наблюдается при 10.39 eV; во-вторых, УФ-полоса люминесценции эффективно (85% от максимума) возбуждается в экситонной области и в области создания разделенных электронов и дырок. Глубокие узкие провалы E'_1 и E'_2 в низкотемпературном ВФЛ (4.3) спектре (рис. 3, *b*) сопоставимы с особенностями E_1 и E_2 в

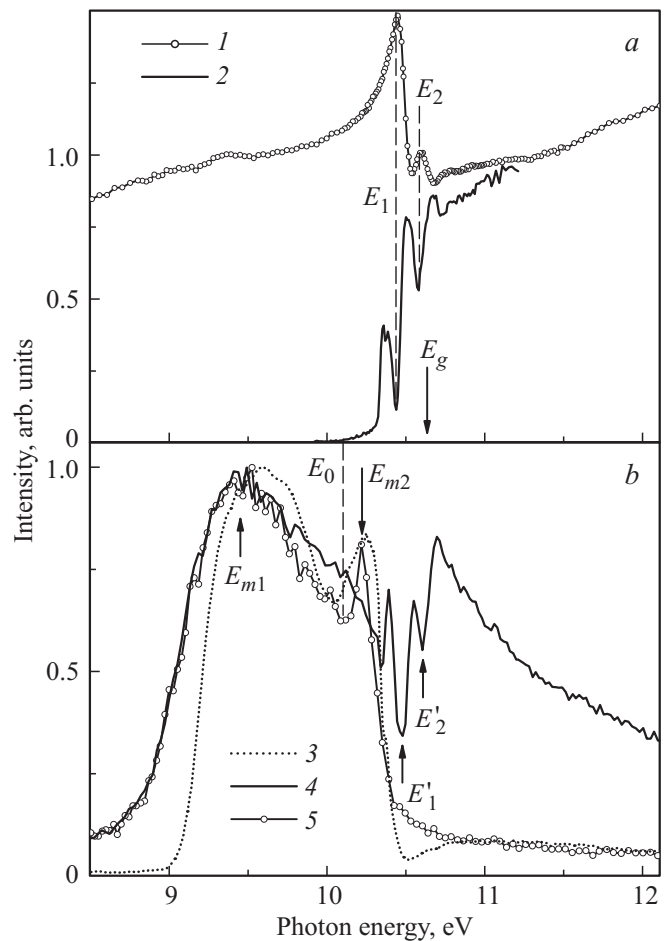


Рис. 3. Фрагменты спектров отражения (1) и возбуждения ФЛ (2–5) кристаллов BeO — (*a*) и $\text{BeO}:\text{Mg}$ — (*b*) при $T = 10$ (1–4) и 293 К (5), измеренные мониторируя люминесценцию при $E_m = 6.7$ (2) 6.0 (3) и 4.3 eV (4, 5). Все спектры возбуждения ФЛ нормированы на единицу в максимуме интенсивности, спектр отражения показан в условных единицах для лучшего обозрения. Стрелка (E_g) показывает значение ширины запрещенной зоны для кристалла BeO при $T = 77$ К по данным [12].

спектрах отражения и возбуждения низкотемпературной ФЛ при 6.7 eV (рис. 3, *a*). Факт эффективного возбуждения УФ-полосы люминесценции $\text{BeO}:\text{Mg}$ в области переходов зона–зона дает основания обсуждать возможность проявления этой полосы в рекомбинационных процессах.

3.2. Температурная зависимость люминесценции. На рис. 4 приведены спектры РЛ кристалла $\text{BeO}:\text{Mg}$, измеренные при фиксированных температурах в интервале от 6 до 300 К. Изучение температурных зависимостей интенсивностей люминесценции полос стационарной РЛ осложняется тем фактом, что сравнительно малоинтенсивные полосы видимого (I–III) и ВУФ (VI) диапазонов спектра расположены на скатах доминирующих полос (IV и V) УФ-люминесценции. Поэтому анализ кривых температурной зависимости (ТЗ) интен-

сивности люминесценции предваряется рассмотрением изменения формы спектров при изменении температуры от 8 до 300 К. Из рис. 4 видно, что в видимой области спектра полоса РЛ (I) не обнаруживает заметной температурной зависимости, тогда как полосы (II) и (III), сохраняя форму, медленно и равномерно по температуре затухают по интенсивности до уровня, соответствующего интенсивности длинноволнового скала доминирующих УФ-полос при $T = 300$ К. В ВУФ-области спектра полоса (VI) также затухает по интенсивности, сохраняя форму, но затухание интенсивности происходит неравномерно по температуре: при $T = 8-150$ К наблюдается лишь незначительное уменьшение интенсивности, при $T = 150-200$ К интенсивность РЛ резко уменьшается, при $T = 200-300$ К интенсивность РЛ уменьшается лишь в небольших пределах до уровня, соответствующего интенсивности коротковолнового скала доминирующих УФ-полос при $T = 300$ К.

Доминирующие частично-перекрывающиеся УФ-полосы (IV) и (V) при изменении температуры от 8 до 300 К сохраняют форму, но по интенсивности изменяются немонотонно (рис. 5). На вставке к рис. 5 показана кривая температурной зависимости интенсивности РЛ, измеренная мониторируя люминесценцию при 4.6 eV — ТЗ (4.6 eV): стабильная интенсивность при $T = 8-150$ К, возрастание интенсивности в полтора раза („разгорание“) при $T = 150-215$ К, плавное уменьшение интенсивности до уровня 3/4 от исходного при $T = 215-300$ К. Не представляется возможным разделить вклады полос (IV) и (V) в регистрируемую кривую ТЗ (4.6 eV), но очевидно, что температурное тушение обеих полос будет происходить при температурах много выше комнатной.

На рис. 5 приведены кривые температурной зависимости интенсивности стационарной РЛ, измеренные в полосах при 6.25 и 2.4 eV — ТЗ (6.25 eV) и ТЗ (2.4 eV). Температурная зависимость ТЗ (6.25 eV) в области $T > 150$ К аппроксимируется формулой (1), математическое выражение которой формально соответствует известному закону Мотта для температурного тушения люминесценции.

$$I(T) = I_m [1 + \omega \exp(-E/k_B T)]^{-1}, \quad (1)$$

где I_m — максимальное значение интенсивности низкотемпературной стационарной РЛ (усл. ед.), ω — безразмерный предэкспоненциальный множитель, E — энергия активации температурного тушения (eV), k_B — постоянная Больцмана (eV/K), T — температура (К). Обозначим через $T_{1/2}$ характеристическую температуру процесса температурного тушения при которой $I(T_{1/2}) = I_m/2$. Из выражения (1) можно видеть, что

$$T_{1/2} = \frac{E}{k_B \ln(\omega)}. \quad (2)$$

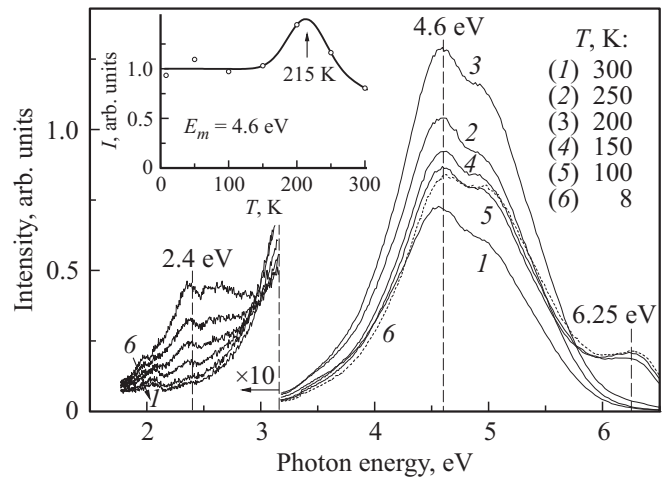


Рис. 4. Спектры РЛ кристалла BeO:Mg, измеренные при фиксированных температурах в интервале от 6 до 300 К. Фрагменты спектров в видимой области (1–6) соответствуют спектрам (1–6) в увеличенном ($\times 10$) масштабе. На вставке показана кривая температурной зависимости интенсивности РЛ при 4.6 eV.

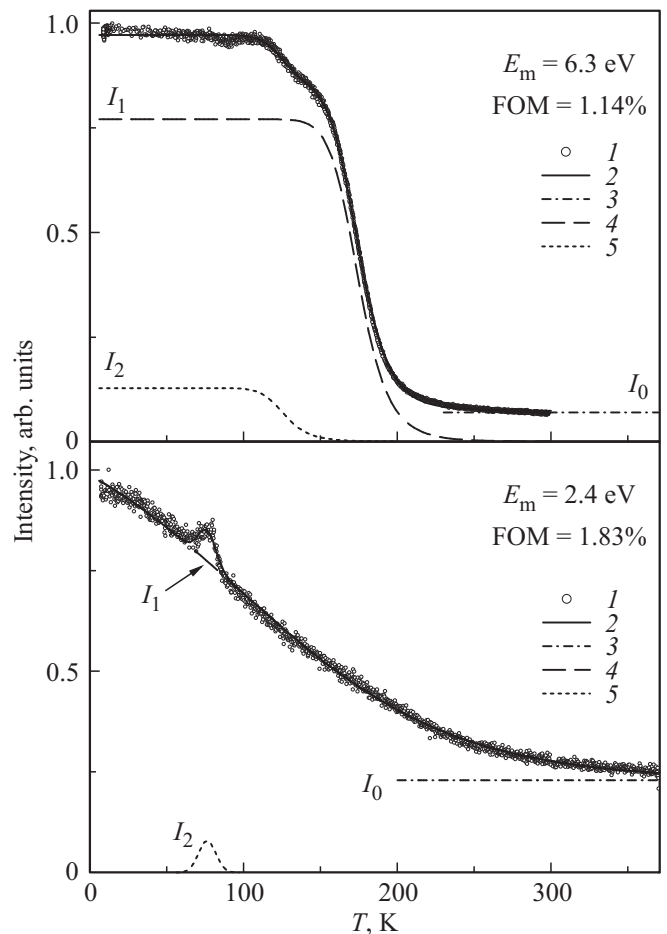


Рис. 5. Кривые температурной зависимости интенсивности стационарной РЛ, измеренные в полосах при 6.25 и 2.4 eV — (1), расчетная кривая $I(T)$ для аппроксимации — (2) и элементарные составляющие кривой аппроксимации: I_0 — (3), $I_1(T)$ — (4), $I_2(T)$ — (5).

С учетом обозначения (2) выражение (1) может быть представлено следующим образом:

$$I(T) = I_m \left[1 + \exp \left(-\frac{E}{k_B T} (1 - T/T_{1/2}) \right) \right]^{-1}. \quad (3)$$

Температурная зависимость ТЗ (2.4 eV) для широкой области температур (6–300 К) аппроксимируется формулой (4), математическое выражение которой формально соответствует известному закону Стрита для температурного тушения люминесценции.

$$I(T) = I_m [1 + \omega \exp(T/T_0)]^{-1}, \quad (4)$$

где I_m — максимальное значение интенсивности низкотемпературной стационарной РЛ (усл. ед.), ω — безразмерный предэкспоненциальный множитель, T_0 — константа (К), T — температура (К). Обозначим через $T_{1/2}$ характеристическую температуру процесса температурного тушения при которой $I(T_{1/2}) = I_m/2$. Из выражения (4) можно получить, что

$$T_{1/2} = -T_0 \ln(\omega). \quad (5)$$

С учетом обозначения (5) выражение (4) может быть записано в рационализованном виде, удобном для численного анализа экспериментальных данных

$$I(T) = I_m \left[1 + \exp \left(\frac{T}{T_0} (1 - T_{1/2}/T) \right) \right]^{-1}. \quad (6)$$

Температурные зависимости ТЗ (6.25 eV) и ТЗ (2.40 eV) для всей исследованной области температур (6–300 К) были аппроксимированы суммой трех компонентов

$$I(T) = I_0 + I_1(T) + I_2(T), \quad (7)$$

где I_0 — константа, уровень постоянного температурно-независимого фона; $I_1(T)$ — основной процесс, описывающий температурное тушение стационарной РЛ, который задан формулами (3) для ТЗ (6.25 eV) и (6) для ТЗ (2.40 eV); $I_2(T)$ — дополнительное слагаемое, введенное по математическим соображениям для улучшения сходимости результатов в ограниченной области температур, которое задано формулами (3) для ТЗ (6.25 eV) и гауссовой функцией (8) для ТЗ (2.40 eV)

$$I_2(T) = I_m \exp \left(-\left(\frac{T - T_0}{D} \right)^2 \right), \quad (8)$$

где параметры гауссовой функции: I_m — амплитуда, T_0 — температурное положение максимума, $D = \text{FWHM}/\sqrt{2 \ln 2}$.

Качество аппроксимации оценивали с помощью критерия FOM (Figure Of Merit)

$$\text{FOM} = \frac{\sum_k |I(T_k) - I_k|}{\sum_k I_k} \times 100\%, \quad (9)$$

где I_k — экспериментальные значения интенсивности стационарной РЛ, измеренные в температурных точ-

Таблица 1. Параметры наилучшей аппроксимации для ТЗ (E_m)

Параметр	Процесс		
	I_0	$I_1(T)$	$I_2(T)$
$E_m = 6.25 \text{ eV}$ (FOM = 1.14%)			
Формула	$I_0 = I_m$	(3)	(3)
I_m	0.074	0.771	0.128
$E, \text{ eV}$	—	0.273	0.173
$\ln \omega$	—	18.161	15.861
$T_{1/2}, \text{ K}$	—	174.7	126.6
$E_m = 2.40 \text{ eV}$ (FOM = 1.83%)			
Формула	$I_0 = I_m$	(6)	(8)
I_m	0.230	0.939	0.079
$-\ln \omega$	—	1.423	—
$T_{1/2}, \text{ K}$	—	98.03	—
$T_0, \text{ K}$	—	68.90	76.18
FWHM, K	—	—	13.1

Примечание. I_0 — постоянный уровень температурно-независимого фона.

ках T_k ; $I(T_k)$ — значения аппроксимирующей кривой в температурных точках T_k . Параметры наилучшей аппроксимации (табл. 1) были получены при FOM = 1.14% для ТЗ (6.25 eV) и 1.83% для ТЗ (2.40 eV).

3.3. Низкотемпературная ТСЛ. На рис. 6 приведена обзорная кривая низкотемпературной ТСЛ кристалла BeO:Mg, зарегистрированная в спектрально-интегральном режиме (1.2–6.2 eV) при скорости линейного нагрева 0.1 K/s после предварительного облучения рентгеновским излучением при $T_0 = 6 \text{ K}$. Отметим два важных обстоятельства. Во-первых, при регистрации использован чувствительный тракт регистрации, позволяю-

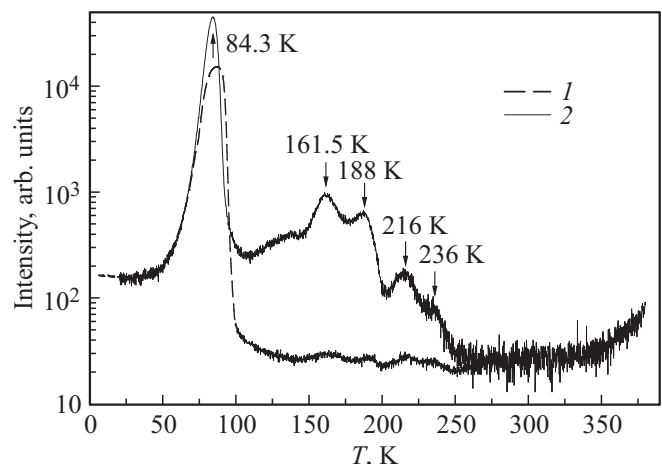


Рис. 6. Обзорные кривые термостимулированной люминесценции кристаллов BeO — (1) и BeO:Mg — (2), измеренные при скорости линейного нагрева 0.1 K/s после предварительного облучения рентгеновским излучением при $T_0 = 6 \text{ K}$.

ший регистрировать кривые ТСЛ в динамическом диапазоне до шести десятичных порядков (декад) изменения интенсивности. Поэтому обзорные кривые представлены в полулогарифмическом (по оси ординат) масштабе, что позволяет наблюдать не только доминирующие, но также малоинтенсивные пики. Во-вторых, ТСЛ нелегированных кристаллов BeO ранее исследовали в [40,41], где для низкотемпературного пика при 84–85.1 К были определены первый порядок кинетики и энергия активации $E = 0.11$ eV. В нашей работе кривая ТСЛ нелегированного BeO была воспроизведена в тех же условиях, в которых изучали ТСЛ кристаллов BeO:Mg. На рис. 6 кривая ТСЛ для нелегированного BeO приведена только лишь для сравнения: она была измерена в тех же самых условиях, в которых измеряли ТСЛ для BeO:Mg, а затем произвольно нормирована по интенсивности для лучшего обзора при сопоставлении с кривой ТСЛ BeO:Mg.

На обеих кривых ТСЛ (BeO и BeO:Mg) доминирует пик в области температур 84–86 К. При переходе от BeO к BeO:Mg положение максимума (T_m) этого пика изменяется незначительно: от 85.1 К (BeO) до 84.3 К (BeO:Mg), поэтому для краткости будем условно обозначать его как „пик ТСЛ при 85 К“. Однако форма этого пика ТСЛ при переходе к BeO:Mg изменяется весьма существенно: амплитуда возрастает в 2–3 раза, полная ширина на полувысоте (Δ) уменьшается от 12.6 К (BeO) до 7.86 К (BeO:Mg).

Термоактивационные параметры доминирующего пика ТСЛ при 85 К для кристаллов BeO и BeO:Mg были рассчитаны методом анализа формы пика. Полагая рассматриваемый пик ТСЛ элементарным, в рамках этого анализа определен параметр асимметрии пика (форм-фактор) $\mu_g = \delta/\Delta$, где δ — высокотемпературная полуширина на полувысоте пика ТСЛ. В наших измерениях для обоих кристаллов было получено $\mu_g \approx 0.42$, что соответствует кинетике первого порядка [42]. Для этого случая энергия активации E может быть определена по формуле [43,44]

$$E = 2.52 k_B T_m^2 / \Delta - 2 k_B T_m. \quad (10)$$

В табл. 2 представлены термоактивационные параметры доминирующего пика ТСЛ, определенные по формуле (10), в сравнении с аналогичными данными для Be:Zn из работы [32]. Из табл. 2 следует, что легирование оксида бериллия изовалентными примесями (Zn и Mg) приводит к качественно одинаковому изменению параметров пика ТСЛ при 85 К: уменьшению полной ширины (Δ) пика на полувысоте и увеличению энергии активации (E). Дополнительно заметим, что сужение пика ТСЛ во всех рассмотренных случаях сопровождается соответствующим возрастанием его амплитуды. Однако количественные изменения при этом различны и для обоих параметров (Δ и E) имеет место тенденция BeO–BeO:Mg–BeO:Zn. Иными словами, количественные изменения этих параметров в кристаллах BeO:Mg несколько меньше таковых, наблюдаемых для кристалла BeO:Zn.

Таблица 2. Параметры пика ТСЛ при 85 К в BeO, BeO:Mg и BeO:Zn

Кристалл	Параметр		
	T_m , К	Δ , К	E , eV
BeO	85.1	12.6	0.11
BeO:Mg	84.3	7.86	0.18
BeO:Zn*	85.6	7.3	0.20

Примечание. * Параметры для BeO:Zn взяты из [32].

Четыре сравнительно малоинтенсивных пика ТСЛ при 161.5, 188, 216 и 236 К наблюдаются как в BeO, так и в BeO:Mg, однако при переходе к BeO:Mg интенсивность этих пиков возрастает в несколько раз: $\times 3$ (236 К), $\times 5.9$ (216 К), $\times 24$ (188 К) и $\times 32.5$ (161.5 К). Все четыре малоинтенсивных пика ТСЛ являются частично-перекрывающимися и мало пригодными для определения их термоактивационных параметров.

Характерной чертой экспериментальных данных для BeO:Mg (рис. 6) является наличие заметного фонового уровня люминесценции, интенсивность которого мало изменяется в температурной области 6–150 К, примерно вдвое уменьшается в температурной области 150–250 К и снижается более чем на порядок величины при температурах выше 250 К, рис. 6.

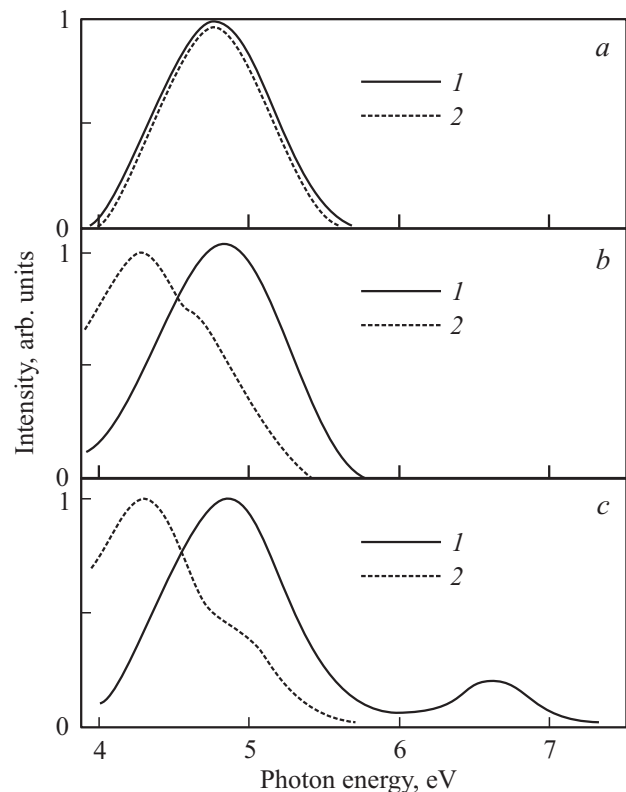


Рис. 7. Нормированные спектры ТСЛ кристаллов оксида бериллия: BeO — (1) и BeO:Mg — (2), зарегистрированные при температурах (К): 520 — (a), 300 — (b) и 100 — (c).

На рис. 7 показаны спектры ТСЛ нелегированного кристалла BeO и кристалла BeO:Mg. Из рис. 7 видно, что спектральный состав ТСЛ BeO сосредоточен преимущественно в УФ-полосе BeO при 4.9 eV, совпадающей с таковой для собственной люминесценции оксида бериллия при стационарном возбуждении. Следует отметить, что при температуре ниже 150 K в спектрах ТСЛ BeO присутствует относительно небольшая полоса 6.7 eV, что предполагает некоторую вероятность образования автолокализованного экситона, обуславливающего полосу собственной люминесценции при 6.7 eV, в рекомбинационных процессах. Такая же картина характерна для спектра ТСЛ BeO:Mg. Однако при более низких температурах в спектре ТСЛ доминирует полоса люминесценции при 4.3 eV, обусловленная наличием в решетке BeO примесных ионов магния.

4. Обсуждение результатов

Низкоэнергетические электронные возбуждения и люминесценция. Оптические спектры нелегированных монокристаллов BeO подробно изучены ранее (см., например, ссылки на работы, упомянутые во Введении) и могут быть использованы в качестве опорных данных для анализа экспериментальных результатов, полученных для легированных кристаллов BeO. Стоит отметить, что в исследованном диапазоне энергий (3.7–20 eV) низкотемпературные ($T = 10$ K) спектры отражения нелегированных кристаллов BeO и кристаллов BeO:Mg практически идентичны по структуре. Однако спектры отражения наилучшего качества были получены на нелегированных кристаллах BeO, имеющих естественную ростовую грань. На рис. 3 приведен фрагмент такого спектра, зарегистрированный при $T = 10$ K. Самые низкоэнергетические пики отражения, соответствующие энергиям E_1 и E_2 (рис. 3), по энергетическому положению сопоставимы с максимумами экситонного поглощения $E_{n=1}$ и $E_{n=2}$, зарегистрированными ранее для нелегированного кристалла BeO [14].

При возбуждении выше энергетического порога создания свободных экситонов в BeO (10 eV [15,19]) или возбуждении зона–зона ($E_g = 10.63$ eV при $T = 77$ K [14]) в спектре люминесценции BeO:Mg при $T = 10$ K проявляются обе известные полосы собственной люминесценции (4.9 и 6.7 eV), характерные для нелегированного BeO. Эти полосы собственной люминесценции BeO, обусловленные излучательной аннигиляцией автолокализованных экситонов двух типов, многократно обсуждались ранее для нелегированного BeO [15,19], BeO с гетеровалентными примесями [45] и BeO:Zn [32]. Наряду с ними в спектре низкотемпературной люминесценции BeO:Mg наблюдаются три группы полос, которые не являются характерными для нелегированных кристаллов BeO, кристаллов BeO с гетеровалентными примесями или собственными дефектами решетки BeO.

ВУФ-полоса люминесценции (6.0–6.25 eV) наблюдается только в BeO с изовалентными примесями: полоса при 6.25 eV (VI) в кристаллах BeO:Mg (рис. 1) и полоса при 6.0 eV в кристаллах BeO:Zn [32]. Она не встречается в нелегированных кристаллах BeO, кристаллах BeO с гетеровалентными примесями или центрами окраски. Спектр возбуждения ФЛ при 6.25 eV в BeO:Mg по своим свойствам похож на спектр ВФЛ полосы при 6.0 eV в кристаллах BeO:Zn [32]: имеет ясно выраженный низкоэнергетический порог, соответствующий длинноволновому краю фундаментального поглощения кристалла; повышение энергии возбуждающих фотонов выше этого порога возбуждения приводит к резкому возрастанию интенсивности люминесценции при 6.25 eV; сосредоточен в области фундаментального поглощения ниже первого экситонного максимума оксида бериллия, т.е. в энергетической области от 9.0 до 10.4 eV.

УФ-полоса люминесценции при 4.3–4.4 eV (IV) обнаружена только в кристаллах BeO:Mg (рис. 1, 2). Хотя многие ее свойства похожи на таковые для ВУФ-полосы при 6.25 eV, но УФ-полоса при 4.3 eV в BeO:Mg имеет принципиальные отличия.

Наши измерения УФ-люминесценции при 4.3 eV в BeO:Mg были выполнены для области температур 6–300 K, но очевидно, что эта люминесценция должна наблюдаться за пределами изученного температурного интервала в более широкой области температур.

Во всей исследованной температурной области 5–300 K низкоэнергетический край спектра ВФЛ (4.3) уширен в область прозрачности кристалла BeO так, что эффективное возбуждение УФ-полосы BeO:Mg начинается при $E_{ex} > 8.5$ eV, рис. 4, б. Это косвенным образом свидетельствует о формировании в BeO:Mg мелких примесных состояний, обуславливающих полосы поглощения вблизи (ниже) края фундаментального поглощения BeO.

Максимум E_{m2} в спектре ВФЛ (4.3 eV) является более узким и обостренным, он смещен в высокоэнергетическую область на 0.03 eV при комнатной температуре и 0.17 eV при 10 K.

При $T = 10$ K УФ-полоса люминесценции эффективно (85% от максимума) возбуждается в экситонной области и в области создания разделенных электронов и дырок. Глубокие узкие провалы E'_1 и E'_2 в низкотемпературном ВФЛ (4.3 eV) спектре (рис. 3, б) сопоставимы с особенностями E_1 и E_2 в спектрах отражения и возбуждения низкотемпературной ФЛ при 6.7 eV (рис. 3, а). Факт эффективного возбуждения УФ-полосы люминесценции BeO:Mg в области переходов зона–зона дает основания обсуждать возможность проявления этой полосы в рекомбинационных процессах.

Профиль спектра возбуждения в области 9.0–10.4 eV (рис. 3, б) соответствует экситонному механизму возбуждения ФЛ, который предполагает участие свободных экситонов в процессе переноса энергии электронных возбуждений от матрицы к изовалентными примесным центрам. Сопоставление профилей низкотемпературных

спектров ВФЛ (4.3 eV) и ВФЛ (6.7 eV) (рис. 4) дает основания обсуждать перенос энергии электронных возбуждений от матрицы к примесным ионам магния посредством миграции свободных экситонов. Здесь речь идет о примесных ионах магния, занимающих регулярные позиции в кристаллической решетке BeO, в окрестности которых происходит излучательная релаксация электронных возбуждений. Общность спектрально-люминесцентных свойств полосы при 6.0–6.25 eV в кристаллах BeO, легированных изовалентными примесями, позволяет говорить об общей природе этой люминесценции в BeO:Mg и BeO:Zn: полоса люминесценции при 6.0 eV в BeO:Zn ранее была интерпретирована как люминесценция релаксированных экситоноподобных состояний около изовалентной примеси [32]. Интересно отметить, что в „зеркальной“ системе MgO:Be были обнаружены связанные с примесью Be люминесцентные центры ($E_m \approx 6.2$ eV [34]), характеристики которых весьма близки к таковым для полосы люминесценции при 6.25 eV в BeO:Mg.

На основании приведенных данных возможна уверенная интерпретация профиля спектра возбуждения примесной УФ- и ВУФ-люминесценции кристаллов BeO:Mg в области низкоэнергетического края фундаментального поглощения (рис. 3, b). Низкоэнергетический скат обеих полос ВФЛ (4.3 eV) и ВФЛ (6.0 eV) обусловлен главным образом возрастанием фундаментального поглощения кристалла выше 9.0 eV. Однако при дальнейшем повышении энергии возбуждающих фотонов происходит возрастание коэффициента поглощения, что приводит в конечном итоге к уменьшению толщины области кристалла, где происходит возбуждение нерелаксированных экситонов. При $E_{m1} = 9.45$ eV имеет место максимум в спектре возбуждения люминесценции, рис. 3, b. Когда толщина этой области становится соизмеримой с длиной свободного пробега экситонов, происходит возрастание безызлучательных потерь энергии на поверхности кристалла. Это обуславливает высокоэнергетический скат полосы возбуждения при энергии выше $E_{m1} = 9.45$ eV. При $E_0 = 10.1$ eV в спектре возбуждения люминесценции наблюдается минимум. Уширение низкоэнергетического края спектра ВФЛ (4.3 eV) в область прозрачности кристалла следует отнести к формированию в BeO:Mg мелких примесных состояний, обуславливающих полосы поглощения вблизи (ниже) края фундаментального поглощения.

Происхождение второго максимума ($E_{m2} = 10.22$ eV, рис. 3, b) в спектре возбуждения ФЛ при 4.2 и 6.0 eV обусловлено иной причиной. Полученные экспериментальные результаты для BeO:Mg в совокупности с известными литературными данными для BeO позволяют в качестве наиболее вероятных причин обсуждать две причины: инструментальную причину и возбуждение связанных с примесью магния нерелаксированных экситонов.

Первая причина. Известно [19], что собственная люминесценция при 6.7 eV в кристалле BeO обусловлена излучательной аннигиляцией автолокализованных

экситонов, основным каналом создания которых является автолокализация свободных экситонов. Полоса при 6.7 eV возбуждается в области фундаментального поглощения BeO, но с меньшей эффективностью в экситонной полосе поглощения по сравнению с областью, соответствующей переходом зона–зона, т.е. в области 10–10.6 eV спектр возбуждения полосы ФЛ при 6.7 eV представляет собой монотонно возрастающую кривую (рис. 3). Именно возрастанием интенсивности широкополосной люминесценции при 6.7 eV при $E_{ex} > 10$ eV обусловлено, на наш взгляд, появление дополнительного максимума $E_{ex} = 10.25$ eV в спектре возбуждения ФЛ, зарегистрированном мониторируя люминесценцию при 4.2 и 6.0 eV, рис. 3, b. Действительно, спектр люминесценции BeO:Mg в энергетической области 3.0–6.0 eV является суперпозицией нескольких частично-перекрывающихся полос: полос собственной люминесценции BeO при 4.9 и 6.7 eV и полос люминесценции при 4.3–4.4 и 6.0–6.25 eV, обусловленных изовалентной примесью в решетке BeO (рис. 1, 2). Экспериментальный спектр возбуждения, зарегистрированный мониторируя люминесценцию при 6.0 eV (рис. 3, b), является суперпозицией спектров возбуждения полос ФЛ при 6.0 и 6.7 eV. Кроме того, известно [19], что между полосами собственной люминесценции BeO имеет место тесная связь, обусловленная их общей природой: возбуждение доминирующей полосы при 6.7 eV приводит также к возбуждению полосы при 4.9 eV. В свою очередь, полоса собственной люминесценции при 4.9 eV характеризуется существенным перекрыванием с примесной полосой при 4.3–4.4 eV так, что экспериментальный спектр возбуждения, зарегистрированный мониторируя люминесценцию при 4.2 eV в кристаллах BeO:Mg, является суперпозицией спектров возбуждения полос ФЛ при 4.2 и 4.9 eV.

Вторая причина. Если энергия возбуждения превышает некоторое пороговое значение E_{tr} , то возможно возбуждение нерелаксированных околопримесных экситонов, т.е. нерелаксированных экситонов, связанных с примесью магния. Основной вклад в данный механизм возбуждения дает перенос энергии электронных возбуждений путем миграции свободных экситонов с энергией $E_{ex} > E_{tr}$, поскольку прямое создание околопримесных экситонов маловероятно вследствие низкой концентрации примеси. Возбуждение околопримесного экситона может рассматриваться в качестве вероятной причины появления второго максимума $E_{m2} = 10.39$ eV в низкотемпературном спектре ВФЛ (4.3 eV) кристалла BeO:Mg. В работе [25] ранее был предсказан вероятный энергетический порог $E_{tr} = 10.21–10.45$ eV фотовозбуждения околопримесного экситона в кристаллах BeO. Полученное в нашей работе значение $E_{m2} = 10.39$ eV вполне соответствует ожидаемому значению E_{tr} .

Полосы люминесценции в видимой области при 1.9–2.6 eV (I–III) наблюдаются в кристаллах BeO:Mg (рис. 1). Центры длинноволновой люминесценции также следует отнести к наличию примеси магния в решетке

BeO: полосы люминесценции при 1.9–2.6 eV отсутствуют в нелегированных кристаллах BeO. Спектры возбуждения ФЛ при 2.4 eV в кристаллах BeO:Mg при $T = 77$ K были изучены ранее [29], они оказались сосредоточены в энергетической области 5.5–6.5 eV. Стоит отметить, что именно в этой энергетической области обычно сосредоточены спектры возбуждения люминесценции F-подобных центров, основой которых является наличие в их составе анионной вакансии (см., например, обзор и ссылки в нем [26]). Установление микроскопической природы этого центра люминесценции требует дальнейших теоретических исследований. Однако полученные экспериментальные данные позволяют в качестве одной из возможных моделей обсуждать примесный комплекс, состоящий из примесного иона магния в окрестности анионной вакансии. Совокупность экспериментальных фактов свидетельствует о том, что люминесценцию BeO:Mg в видимой области следует отнести к внутрицентровым переходами в примесном комплексе, включающем ион магния.

Отсутствие при $T = 6$ K эффекта „замораживания“ люминесценции в полосах при 1.9–2.6, 4.3–4.4 и 6.0–6.2 eV (рис. 1) свидетельствует об эффективном возбуждении этих полос в области переходов зона–зона, а также косвенным образом может указывать на участие обоих центров в рекомбинационных процессах, приводящих в конечном итоге к возбуждению люминесценции в обоих полосах при $T = 6$ K.

Низкотемпературная термостимулированная люминесценция кристаллов BeO:Mg имеет сходства и различия с таковой для BeO и BeO:Zn. На качественном уровне этот результат согласуется с полученными ранее данными для кристалла BeO:Zn [32].

Во всех трех кристаллических системах (BeO, BeO:Mg и BeO:Zn) в низкотемпературной ТСЛ доминирует пик при 85 K, температурное положение которого изменяется незначительно, а параметры формы пика (амплитуда, ширина на полувысоте) при введении изовалентных примесей изменяются весьма существенно (табл. 2). Это указывает на два важных обстоятельства: центры захвата, обуславливающие пик при 85 K, являются собственными дефектами решетки BeO, а введение изовалентных примесей оказывает лишь возмущающее воздействие на параметры этого пика.

Несмотря на многолетнюю историю изучения кристаллов оксида бериллия, природа этих центров захвата остается невыясненной. Для нелегированного BeO к настоящему времени надежно установлены лишь дырочный характер этого пика и отсутствие явной связи его наличия с какими-либо дефектами BeO [23,29]. На основании этих фактов в работе [26] была высказана неподтвержденная до сих пор гипотеза о возможной обусловленности пика ТСЛ при 85 K обретением подвижности автолокализованными дырками в BeO. Однако, имеющийся на сегодня объем экспериментальных данных, касающихся пика ТСЛ при 85 K в нелегированных

кристаллах BeO, не позволяет углубиться в обсуждение его природы.

Влияние изовалентных примесей на параметры пика ТСЛ при 85 K в легированных кристаллах объясняется в рамках модели флуктуационной перестройки структуры, понижающей потенциальный барьер [46–48]. Для примеси магния такое влияние впервые обнаружено в настоящей работе, а для изовалентной примеси цинка похожий эффект наблюдали ранее в работе [32]. Это свидетельствует о качественно одинаковом влиянии различных изовалентных примесей на параметры пика ТСЛ при 85 K. В количественном отношении параметры пика ТСЛ для BeO:Mg занимают промежуточное положение между таковыми для нелегированного BeO и BeO:Zn (табл. 2).

Наиболее значимое влияние изовалентных примесей наблюдается в изменении спектрального состава низкотемпературной ТСЛ в кристаллах BeO:Mg и Be:Zn. Это свидетельствует о том, что в обоих случаях изовалентные примеси (Mg и Zn) в кристалле оксида бериллия обуславливают эффективный канал рекомбинации, конкурирующий с каналами возбуждения собственной УФ- и ВУФ-люминесценции BeO в рекомбинационных термоактивационных процессах. Однако при сохранении набора характерных черт, присущих основным полосам люминесценции BeO с изовалентными примесями, кристаллы BeO:Zn и BeO:Mg демонстрируют определенные различия. Данные [30] свидетельствуют, что полоса при 6.0 eV в BeO:Zn является следствием излучательной релаксации связанных с примесью цинка экситонов малого радиуса, структура которых аналогична таковой для АЛЭ₁, излучательный распад которого обуславливает в BeO полосу собственной люминесценции при 6.7 eV. Полоса люминесценции при 4.3–4.4 eV в BeO:Mg может быть приписана связанным с примесью магния экситонам со структурой АЛЭ₂, излучательный распад которого обуславливает в BeO полосу собственной люминесценции при 4.9 eV.

Низкотемпературная ТСЛ кристаллов BeO и BeO:Mg проявляется на фоне туннельной люминесценции, рис. 6. Известно [49], что туннельная люминесценция кристаллов BeO:Zn, а также BeO, легированных гетеровалянтными примесями В или Al, обусловлена междефектной туннельной рекомбинацией. Это соответствует туннельному переносу электрона от сравнительно глубокого электронного центра (B^{2+} , Al^{2+} или Zn^{+}) на мелкий дырочный центр захвата. Спад туннельной люминесценции происходит при температуре, когда имеет место термостимулированная делокализация носителей заряда с соответствующего мелкого дырочного центра, что сопровождается пиком ТСЛ. Из рис. 6 видно, что в нелегированном кристалле BeO туннельная люминесценция наблюдается в температурном интервале до доминирующего дырочного пиком ТСЛ при 85 K. Это косвенным образом может указывать на то, что дырочные центры, обуславливающие пик ТСЛ при 85 K в нелегированных

кристаллах BeO , являются одним из партнеров междефектной туннельной рекомбинации. В легированных кристаллах BeO:Mg спад низкотемпературной ТСЛ до уровня, соответствующего нелегированному BeO , происходит в температурном интервале 200–250 К, рис. 6. Можно заключить, что введение примеси магния в BeO приводит к появлению мелких центров захвата, которые в температурном интервале 200–250 К дают вклад в ТСЛ либо участвуют в междефектной туннельной рекомбинации.

5. Заключение

Выполнено исследование низкотемпературной люминесценции и термостимулированной люминесценции монокристаллов BeO:Mg в температурном интервале от 6 до 380 К и энергетических интервалах 1.2–6.2 eV (спектры люминесценции) и 3.7–20 eV (спектры возбуждения). Полученные спектроскопические данные свидетельствуют о том, что внедрение примесных ионов магния в решетку оксида бериллия происходит несколькими различными путями. Экспериментальные данные дают основания обсуждать наличие в BeO:Mg по крайней мере трех различных люминесцентно-активных центров, обусловленных примесными ионами магния. В спектрах люминесценции эти центры проявляются как три новые широкие полосы люминесценции при 6.2–6.3, 4.3–4.4 и 1.9–2.6 eV.

Первые две полосы (ВУФ- и УФ-полосы) интерпретированы как излучательная аннигиляция релаксированного экситона, связанного с примесью магния. По совокупности спектрально-люминесцентных свойств и температурной зависимости примесные ВУФ- и УФ-полосы сопоставимы с соответствующими ВУФ- и УФ-полосами собственной люминесценции BeO , обусловленными излучательной аннигиляцией автолокализованных экситонов двух типов: в кристаллах BeO:Mg примесная полоса при 6.2–6.3 eV сопоставима с ВУФ-полосой BeO при 6.7 eV ($\text{AL}\Sigma_1$), а примесная полоса при 4.3–4.4 eV — с УФ-полосой BeO при 4.9 eV. Примесная ВУФ- и УФ-люминесценция в кристаллах BeO:Mg эффективно возбуждается в широкой полосе с при $E_{\text{ex}} = 9.6$ eV, лежащей в области фундаментального поглощения BeO , но ниже энергетической позиции первого экситонного максимума BeO . Наиболее вероятная интерпретация механизма возбуждения: перенос энергии электронных возбуждений путем миграции свободных экситонов с последующим возбуждением релаксированного состояния экситона, локализованного около примеси магния. Происхождение второго максимума при 10.22 eV в спектре возбуждения примесной ВУФ- и УФ-люминесценции в кристаллах BeO:Mg можно объяснить двумя вероятными причинами: инструментальной (частично перекрывающиеся полосы собственной и примесной ВУФ-люминесценции) и/или переносом энергии электронных возбуждений путем миграции свободных эксито-

нов с последующим возбуждением нерелаксированного состояния экситона, локализованного около примеси магния. В пользу правильности интерпретации природы примесных ВУФ- и УФ-полос люминесценции в BeO:Mg дополнительно свидетельствуют следующие экспериментальные факты. Для примесной УФ-полосы при 4.3–4.4 eV: во-первых, при низких температурах эта полоса эффективно возбуждается в экситонной области и области переходов зона–зона; во-вторых, эта полоса доминирует в спектрах низкотемпературной ТСЛ BeO:Mg , что соответствует известному свойству полосы собственной УФ-люминесценции BeO — эффективному ее возбуждению в процессах электронной и дырочной рекомбинации. Набор спектрально-люминесцентных свойств примесной ВУФ-полосы при 6.2–6.3 eV в BeO:Mg сопоставим с таковым для полосы при 6.0 eV в BeO:Zn , которую ранее идентифицировали как излучательную аннигиляцию связанных с примесью цинка релаксированных экситонов [32].

Третья полоса люминесценции в видимой области является суперпозицией нескольких элементарных полос, обусловленных внутрицентровыми переходами в примесном комплексе, включающем ион магния. Центр длинноволновой люминесценции при 1.9–2.6 eV эффективно возбуждается фотонами в полосе прозрачности BeO . Индивидуальные полосы этой суперпозиции проявляются в рентгенолюминесценции при $T = 6$ К, что позволяет говорить не только об их возбуждении при переходах зона–зона, но и об их участии в рекомбинационных процессах.

Впервые выполненное исследование ТСЛ монокристаллов BeO:Mg в температурном интервале 6–380 К позволило не только экспериментально определить энергетические характеристики примесных состояний ионов магния в оксиде бериллия, но выявить сильное влияние изовалентной примеси магния на проявление флуктуационной перестройки окружения в области трансформации автолокализованных экситонов в монокристаллах BeO:Mg .

Авторы признательны А.В. Кружалову и В.А. Пустоварову за интерес к работе и обсуждения, М.Н. Сарычеву за помощь в низкотемпературных измерениях, В.А. Маслову за предоставление кристаллов оксида бериллия для исследования.

Список литературы

- [1] Ч.Б. Лушик, А.Ч. Лушик. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах. Наука, М. (1989). 264 с.
- [2] Ч.Б. Лушик. Экситоны. Наука, М. (1985). С. 362.
- [3] К.А. Калдер, Т.Н. Кярнер, Ч.Б. Лушик, А.Ф. Малышева, Р.В. Миленина. ЖПС **25**, 639 (1976).
- [4] Т.Н. Кярнер, А.Ф. Малышева, А.А. Маарос, В.В. Мюрк. ФТТ **22**, 1178 (1980).
- [5] С.А. Долгов, Т. Кярнер, А. Лушик, А. Маарос, С. Наконецный, Е. Шаблонин. ФТТ **53**, 1179 (2011).

- [6] W. Crookes. Proc. Royal Soc. (London) **32**, 206 (1881).
- [7] C.E. Mandeville, H.O. Albrecht. Phys. Rev. **94**, 494 (1954).
- [8] H.O. Albrecht, C.E. Mandeville. Phys. Rev. **101**, 1250 (1956).
- [9] Y. Uchida, R. Kato, E. Matsui. J. Quant. Spectrosc. Rad. Transfer **2**, 589 (1962).
- [10] S.B. Austerman. J. Am. Ceram. Soc. **46**, 6 (1963).
- [11] H.W. Newkirk, D.K. Smith, J.S. Kahn. Am. Mineral. **51**, 141 (1966).
- [12] V.A. Maslov, G.M. Rylov, V.G. Mazurenko, A.V. Kruzhalov, B.V. Shulgin. Proc. 6th Int. Conf. on Crystals Growth. Moscow (1980) P. 268.
- [13] C.W. Peterson, G.E. Palma. J. Opt. Soc. Amer. **63**, 387 (1973).
- [14] D.M. Roessler, W.C. Walker, E. Loh. J. Phys. Chem. Solids **30**, 157 (1969).
- [15] V.Y. Ivanov, V.A. Pustovarov, A.V. Kruzhalov, B.V. Shulgin. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A **282**, 559 (1989).
- [16] J.L. Freeouf. Phys. Rev. B: Cond. Matter. **7**, 3810 (1973).
- [17] E. Feldbach, W. Laasch, D. Varding, G. Zimmerer. Phys. Status Solidi B **170**, 623 (1992).
- [18] В.Ю. Иванов, В.А. Пустоваров, С.В. Горбунов, А.В. Кружалов. ФТТ **36**, 2634 (1994).
- [19] В.А. Пустоваров, В.Ю. Иванов, М. Кирм, А.В. Кружалов, А.В. Коротаев, Г. Циммерер. ФТТ **43**, 1189 (2001).
- [20] Б.В. Шульгин, А.В. Кружалов, И.Н. Огородников, Л.В. Викторов, В.А. Маслов, Ч. Александер, Д.В. Кук. ЖПС **49**, 286 (1988).
- [21] I.N. Ogorodnikov, A.V. Kruzhalov, V.Yu. Ivanov. Proc. of Int. Conf. SCINT95. Delft (1995). P. 216.
- [22] Beryllium oxide. Eds R. Smith, J.P. Howe. Proc. of 1st Int. Conf. on Beryllium Oxide. Sydney (1964). 498 p.
- [23] I.N. Ogorodnikov, A.V. Kruzhalov. Materials Sci. Forum **239–241**, 51 (1997).
- [24] А.В. Кружалов, И.Н. Огородников, С.В. Кудяков. Изв. вузов. Физика **39**, 76 (1996).
- [25] В.Ю. Иванов, Э.Х. Фельдбах, С.В. Горбунов, А.В. Кружалов, И.Л. Куусманн. ФТТ **30**, 2728 (1988).
- [26] И.Н. Огородников, В.Ю. Иванов, А.В. Кружалов. ФТТ **36**, 3287 (1994).
- [27] V.A. Pustovarov, V.Yu. Ivanov, A.V. Kruzhalov, I.N. Ogorodnikov, G.N. Kulipanov, É.I. Zinin, M. Kirm, G. Zimmerer. Proc. of Int. Conf. SCINT99. Moscow (2000). P. 266.
- [28] J. Jesionek, Z.R. Grabowski. Pr. Ośr. Bad.-Rozw. Techn. Telewiz. **3**, 51 (1978).
- [29] И.Н. Огородников, В.Ю. Иванов, А.В. Кружалов. ЖПС **54**, 605 (1991).
- [30] В.Ю. Иванов, И.Н. Анцыгин, С.В. Горбунов, А.В. Кружалов, В.А. Маслов. Оптика и спектроскопия **64**, 945 (1988).
- [31] I.N. Antsigin, S.V. Gorbunov, A.V. Kruzhalov, B.V. Shulgin. Hyperfine interactions **60**, 881 (1990).
- [32] I.N. Ogorodnikov, M.D. Petrenko, V.Yu. Ivanov. Opt. Mater. **62**, 219 (2016).
- [33] S.A. Dolgov, V. Isakhanyan, T. Kärner, P. Liblik, A. Maaros, S. Nakonechnyi. Rad. Meas. **38**, 699 (2004).
- [34] A. Lushchik, M. Kirm, I. Kudryavtseva, Ch. Lushchik, I. Martinson, V. Nagirnyi, E. Vasil'chenko. Radiat. Eff. Defect. Solid. **157**, 537 (2002).
- [35] Т.Н. Кярнер, А.А. Маароос, А.Ф. Малышева, Б.Т. Тажигулов. ФТТ **28**, 2563 (1986).
- [36] T. Karner, S.A. Dolgov, V. Isakhanyan, A. Maaros, S. Nakonechnyi. Rad. Eff. Defect. Solid. **158**, 163 (2003).
- [37] S.A. Dolgov, V. Isakhanyan, T. Karner, A. Maaros, S. Nakonechnyi. J. Phys.: Condens. Matter. **15**, 6871 (2003).
- [38] V. Issahanyan, T. Karner, A. Maaros, S. Nakonechnyi. Phys. Status Solidi C **2**, 426 (2005).
- [39] G. Zimmerer. Rad. Meas. **42**, 859 (2007).
- [40] M.D. Petrenko, I.N. Ogorodnikov, V.Yu. Ivanov. Rad. Meas. **90**, 14 (2016).
- [41] M.D. Petrenko, I.N. Ogorodnikov, V.Yu. Ivanov, M.N. Sarychev, I.I. Milman. Изв. вузов. Физика **57**, 66 (2014).
- [42] R. Chen. J. Electrochem. Soc. **116**, 1254 (1969).
- [43] R. Chen. J. Appl. Phys. **40**, 570 (1969).
- [44] R. Chen. J. Mater. Sci. **9**, 345 (1974).
- [45] I.N. Ogorodnikov, A.V. Kruzhalov. J. Lumin. **72–74**, 701 (1997).
- [46] И.Н. Огородников, В.И. Кирпа, А.В. Кружалов. ЖТФ **63**, 70 (1993).
- [47] И.Н. Огородников, А.В. Кружалов. ЖТФ **65**, 64 (1995).
- [48] I.N. Ogorodnikov, A.V. Kruzhalov. SPIE Proc. **2967**, 42 (1997).
- [49] И.Н. Огородников, А.В. Кружалов, А.А. Нагорный, Б.В. Шульгин. Деп. в ВИНТИ № 3546-B87, УПИ, Свердловск (1987). 18 с, <http://hdl.handle.net/10995/20719>