Метастабильное оптическое поглощение релаксированных электронных возбуждений в кристаллах BeO–Zn

© С.В. Горбунов, К.В. Баутин, В.Ю. Яковлев*, А.В. Кружалов

Уральский государственный технический университет, 620002 Екатеринбург, Россия *Томский политехнический университет, 634034 Томск, Россия

E-mail: baut@dpt.ustu.ru

(Поступила в Редакцию 9 июля 1998 г.)

Методом импульсной абсорбционной спектроскопии с временным разрешением исследованы спектры метастабильного оптического поглощения и кинетика его релаксации в кристаллах BeO, легированных примесью цинка. На основе сравнения обнаруженного наведенного оптического поглощения автолокализованных экситонов и связанных с примесью цинка экситонов малого радиуса сделан вывод о подобии структуры их дырочных компонентов и отличительных особенностях "запрещенных" оптических переходов в электронных компонентах. Обнаружено метастабильное оптическое поглощение Zn⁺-центров. Показано, что образование связанных с примесью цинка экситонов малого радиуса происходит на дырочных стадиях рекомбинационных термотуннельных процессов с участием электронных Zn⁺-центров. Обнаружено, что высокая вероятность рекомбинации электронных и дырочных центров, созданных в кристаллах BeO–Zn электронных пучком, может быть связана с высокой степенью их пространственной корреляции.

Известно, что легирование кристаллов широкозонных оксидов изовалентными примесями существенно влияет на рекомбинационные и термостимулированные процессы, а также на каналы релаксации и распада электронных возбуждений (ЭВ). Это приводит к возникновению дополнительных центров захвата ЭВ, а также полос люминесценции, обусловленных электронно-дырочной рекомбинацией с участием примесных центров [1] и излучательной аннигиляцией связанных на примеси экситонов большого и малого радиусов [2].

Использование комплекса люминесцентных методов позволило обнаружить, что введение в кристаллы оксида бериллия (BeO) изовалентной примеси цинка приводит к появлению в спектрах катодолюминесценции широкой полосы при 6.0 eV и линии краевой люминесценции при 10.21 eV [3]. Анализ полученных данных привел авторов [3] к заключению, что в BeO-Zn наблюдается сосуществование экситонов большого и малого радиусов, связанных с ионами Zn²⁺, замещающими ионы бериллия в узлах кристаллической решетки. Кроме того, в спектрах термостимулированной люминесценции (ТСЛ) и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) кристаллов BeO-Zn обнаружено образование как электронных (Zn⁺-центр), так и дырочных центров захвата [4-7]. При термической ионизации дырочных центров в спектре ТСЛ наблюдаются в основном полоса при 6.0 eV связанных с цинком экситонов (СВЭ) и свечение при 6.7 eV автолокализованных экситонов (АЛЭ) первой ("низкотемпературной") конфигурации. В то же время термическая делокализация электронов с Zn⁺-центров приводит к возникновению люминесценции при 4.9 eV АЛЭ второй ("высокотемпературной") конфигурации [5]. Для получения новой информации о структуре связанных экситонов и центров локализации ЭВ, а также особенностях термически автивированных электронно-дырочных процессов в настоящей работе исследовано метастабильное оптическое поглощение, наводимое в кристаллах BeO–Zn импульсом электронного ускорителя. Проведено сравнение спектров переходного поглощения СВЭ, АЛЭ и электронных центров, связанных с примесью цинка.

1. Образцы и аппаратура

Кристаллы BeO-Zn выращены по методике [8] из раствора в расплаве вольфрамата натрия Масловым. Легирование осуществлялось путем добавления в шихту 2.0 wt.% Zn. Контроль вхождения примеси в решетку ВеО проводился методом лазерно-индуцированного масс-спектрографического анализа. Был достигнут уровень содержания примеси Zn — 350 ppm. Это более чем на порядок превысило уровни содержания неконтролируемых примесей Li, Na, B, Mg, Al. Оптические измерения в области 1-5 eV проведены при температурах 80-500 К на установке импульсной абсорбционной спектроскопии с наносекундным временным разрешением (7 ns) [9]. Для возбуждения использовался импульсный ускоритель электронов ГИН-600 с параметрами пучка: $E = 0.2 \,\mathrm{MeV}, \ j = 100 \,\mathrm{A/cm^2}, \ t_{\mathrm{imp}} = 10^{-8} \,\mathrm{s}.$ Дополнительные исследования спектров оптического поглощения в поляризованном свете выполнены с помощью кварцевой призмы Рошона.

2. Экспериментальные результаты и обсуждение

В спектрах люминесценции кристаллов BeO–Zn при возбуждении импульсами электронов наблюдается широкая полоса свечения с максимумом при 6.0 eV. Люми-



Рис. 1. Кинетика релаксации оптического поглощения в области 3.0 eV кристаллов BeO–Zn при 300 K.

несценция 6.0 eV затухает по экспоненциальному закону с характерным временем $\tau = 310 \,\mu s$, неизменным в диапазоне температур 80-400 К, причем она была отнесена ранее к излучательной аннигиляции связанных на примеси цинка экситонов малого радиуса [3]. Обнаруженная температурная стабильность свечения 6.0 eV позволила провести поиск аналогичных компонент в переходном оптическом поглощении кристаллов BeO-Zn при 300 К. Во временном интервале от момента окончания импульса электронов до 1 ms кинетика релаксации наведенного поглощения (рис. 1) может быть описана суперпозицией трех экспонент с $\tau_1 = 0.4$, $\tau_2 = 2$ и $\tau_3 = 300 \, \mu$ s. Первый и второй компоненты переходного поглощения характерны для номинально чистых кристаллов ВеО и обусловлены сосуществованием при 300 К двух типов АЛЭ [10]. При температурах 80-160 К основной вклад в метастабильное оптическое поглощение дают АЛЭ "низкотемпературной" конфигурации (АЛЭ₁) [11]. При этом кинетика релаксации описывается экспонентой с характерным для триплетных состояний временем $\tau = 340 \, \mu s$, близким к времени затухания люминесценции 6.0 eV связанных на примеси цинка экситонов малого радиуса.

В области T > 160 К наблюдается укорочение времени спада поглощения АЛЭ₁, связанное с безызлучательными переходами из триплетного состояния АЛЭ₁ в триплетное состояние второго типа АЛЭ "высокотемпературной" конфигурации АЛЭ₂ [12]. Уменьшение времени жизни АЛЭ₁, вызванное термически активированным АЛЭ₁ \rightarrow АЛЭ₂ превращением, обусловливает наличие при 300 К первого компонента переходного поглощения со временем $\tau_1 = 0.4 \, \mu$ s. Спектр поглощения в поляризованном свете АЛЭ₁, находящихся в процессе температурного перехода через активационный барьер $(E_a = 240 \text{ meV})$ в состояние АЛЭ₂ (рис. 2), согласуется с низкотемпературным спектром АЛЭ₁ [11]. Отличие заключается в меньшей интенсивности при 300 К коротковолновой полосы при 3.9 eV для **E** || **C**, возможно связанной с увеличением вероятности термической диссоциации экситона при оптическом возбуждении высокоэнергетических состояний дырочного компонента АЛЭ₁.

Вторая стадия кинетики спада переходного поглощения со временем $\tau_2 = 2 \,\mu s$ обусловлена излучательной релаксацией АЛЭ₂ [12]. Спектр АЛЭ₂ характеризуется сильным сдвигом дырочной полосы при **E** \perp **C** к 3.7 eV относительно максимума 2.9 eV для АЛЭ₁, связанным в [12] с термоактивированным переносом дырки между аксиальной и неаксиальной позициями ионов кислорода в гексагональной решетке ВеО. При этом вид и спектрально-поляризационные свойства полос при 1.7 eV, обусловленных переходами в электронных компонентах обоих типов АЛЭ [13], подобны.

Третий компонент кинетики затухания метастабильного поглощения при 300 K со временем $\tau_3 = 300 \pm 40 \,\mu s$ обнаружен только в кристаллах BeO, легированных цинком. Параллельное изучение температурных зависимостей времен релаксации люминесценции при 6.0 eV и компонента переходного поглощения с τ_3 при T > 300 K показало, что их температурно-временные свойства совпадают. Таким образом, третий компонент переходного оптического поглощения кристаллов BeO–Zn обусловлен оптическими переходами в связанных с цинком экситонах малого радиуса.

При люминесцентных исследованих чистых и легированных цинком кристалов ВеО был отмечен ряд черт, свидетельствующих о подобии структуры СВЭ и одного из АЛЭ [3]. Так, кинетика затухания люминесценции 6.0 eV с постоянной времени 300 μ s и люминесценции 6.7 eV ($\tau = 340 \,\mu$ s) АЛЭ₁ "низкотемпературной" конфигурации свидетельствует об одинаковом триплетном характере возбужденных состояний. Кроме того, было



Рис. 2. Спектры короткоживущего оптического поглощения при 300 К автолокализованных экситонов (1, 2) и связанных с примесью цинка экситонов малого радиуса (3, 4) при поляризации зондирующего света: Е \perp С (1, 3), Е \parallel С (2, 4). Пунктиром показано разложение на гауссовы составляющие.

обнаружено, что состояния АЛЭ₁ и СВЭ малого радиуса образуются из состояний свободных экситонов и СВЭ большого радиуса соответственно при переходе через почти одинаковый по величине активационный барьер. Однако были выявлены также отличительные особенности, заключающиеся в уменьшении степени поляризации и увеличении температурной стабильности свечения 6.0 eV CBЭ в BeO–Zn.

Для установления особенностей структуры СВЭ были измерены при 300 К спектры метастабильного оптического поглощения кристаллов BeO–Zn с временным разрешением в поляризованном свете. Спектр комопнента, обусловленного релаксацией СВЭ (рис. 2), был получен как разность спектров при $t_{del} = 50 \,\mu$ s и $t_{del} = 1 \,\mu$ s. Как видно из рис. 2, спектр СВЭ при $E > 2.5 \,\text{eV}$ имеет набор характерных черт, близких спектру АЛЭ₁. Наблюдаются небольшие отличия, обусловленные сдвигом на ~ 0.2 eV полосы при 3.1 eV для $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$, а также соотношением интенсивностей и незначительным сдвигом максимумов коротковолновых полос при $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$. Поскольку поглощение в УФ-области спектра обусловлено дырочным компонентом АЛЭ₁ [13], можно сделать вывод о том, что структуры дырочных ядер АЛЭ₁ и СВЭ подобны.

В то же время существенные различия обнаружены в области спектра переходного поглощения при E < 2.5 eV, где, согласно [13], наблюдаются оптические переходы в электронном компоненте АЛЭ₁. При разложении на гауссовы составляющие (рис. 2) авторами было обнаружено, что при $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$ для АЛЭ₁ наблюдаются две полосы с максимумами при 1.6 и 1.9 eV. Для СВЭ интенсивность поглощения в этой области спектра значительно (почти на порядок) снижена, при этом можно выделить слабую полосу около 1.6 eV для $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$ (рис. 2). Следует отметить также, что очень слабое поглощение СВЭ наблюдается в таком же интервале спектра при $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$.



Рис. 3. Кривые ТСЛ кристаллов BeO–Zn (1) и Beo (2) по данным [6], температурные зависимости времен релаксации поглощения дырочных (3), электронных Zn^+ -центров (4) и времени затухания люминесценции 6.0 eV связанных с примесью цинка экситонов малого радиуса (5) в кристаллах BeO–Zn.



Рис. 4. Спектры "медленных" компонентов переходного оптического поглощения кристаллов BeO–Zn при T = 80 K(1, 2) и 300 K (3, 4) при поляризации зондирующего света: $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}(2, 3)$ и $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}(1, 4)$. Пунктиром и штрих-пунктиром показано разложение на гауссовы составляющие.

Для дальнейшего изучения структуры CBЭ в BeO–Zn с применением метода абсорбционной спектроскопии с временным разрешением были получены данные о природе и кинетике релаксации центров окраски (ЦО). Сопоставление полученных результатов с кривыми и спектрами TCЛ кристаллов BeO–Zn позволили выделить элементарные каналы образования CBЭ при электронно-дырочных процессах рекомбинации.

При изучении кинетики затухания метастабильного поглощения кристаллов BeO-Zn при 300 K был обнаружен "медленный" экспоненциальный компонент со временем затухания $\tau \approx 1 \, \mathrm{s}$, сильно зависящим от интенсивности зондирующего света и температуры. Изучение температурно-временных параметров показало (рис. 3), что укорочение времени релаксации центров, отвечающих за этот компонент, подчиняется моттовскому закону с энергией активации 0.96 eV. Сравнение температурных данных с результатами по ТСЛ и ЭПР [4,14] позволяет сделать вывод, что данный компонент кинетики затухания переходного поглощения обусловлен термической делокализацией электронов с Zn⁺-центров. Этот центр был детально изучен методом ЭПР [4], согласно которому Zn⁺-центр представляет собой электрон, захваченный на *s*-оболочку иона Zn^{2+} , изоморфно замещающего ион Be²⁺ в регулярном узле решетки ВеО. Установленная температурная область разрушения Zn⁺-центров согласуется с положением пика ТСЛ при 310 К. Оптические характеристики Zn⁺-центра установлены из спектров метастабильного оптического поглощения кристаллов BeO-Zn при 300 K, измеренных в поляризованном свете с временной задержкой t > 1 ms. Как видно из рис. 4, спектр поглощения Zn⁺-центра состоит из двух полос, одна из которых с максимумом при 2.3 eV поляризована перпендикулярно оси C, другая с максимумом при 3.1 eV является изотропной. Охлаждение образцов BeO-Zn до 80 К приводит к существенному увеличению оптической плотности. При этом в интервале времен более 1 ms хорошо различаются две экспоненциальные стадии кинетики разрушения центров окраски со временами $\tau_1 = 170 \,\mathrm{ms}$ и $\tau_2 \approx 3 \,\mathrm{s.}$ Поляризованный спектр переходного оптического поглощения, обусловленный первым "медленным" компонентом кинетики релаксации ЦО, был получен как разность спектров с $t_{\rm del} = 125 \,{\rm ms}$ и $t_{\rm del} = 1.5 \,{\rm s}$ (рис. 4). В результате разложения на гауссовы составляющие были выделены полосы при 2.3 и 3.1 eV, присущие Zn⁺-центрам, а также дополнительные полосы с максимумами при 4.0 eV для $E \perp C$ и 4.5 eV для $E \parallel C$. При изменении температуры в области 80-120 К обнаружено укорочение времени спада первого компонента (рис. 3) с энергией активации $E_a = 0.15 \, \text{eV}$. Нагревание образца сопровождается также появлением пика ТСЛ при 100 К, который наблюдается как в номинально чистых, так и в легированных цинком кристаллах ВеО. Ранее было установлено, что пик ТСЛ при 100 К обусловлен термическим разрушением дырочных центров захвата, предположительно связанных с автолокализацией дырок в ВеО [7]. Эти центры эффективно участвуют в туннельной люминесценции кристаллов BeO-Zn. Таким образом, первый "медленный" компонент кинетики релаксации наведенного оптического поглощения обусловлен дырочной стадией рекомбинационного процесса. Спектральный состав пика ТСЛ при 100 К в кристаллах BeO-Zn в основном содержит свечение 6.0 eV связанных с цинком экситонов малого радиуса. Совпадение кинетики затухания поглощения Zn⁺-центров и поглощения дырочных ЦО в полосах 4.0 eV (E \perp C) и 4.5 eV (E \parallel C) указывает на то, что они исчезают в результате одного и того же термотуннельного процесса рекомбинации дырок с Zn⁺-центрами, ведущего к образованию СВЭ. Существенно, что после прохождения первого "медленного" компонента релаксации наведенного при 80 К поглощения, остается только около 25% от первоначального числа электронных Zn⁺-центров. Это свидетельствует о высокой вероятности рекомбинации дырок с Zn⁺-центрами, которая значительно превосходит вероятность захвата дырок около ионов Zn²⁺. Существование последних центров (обозначаемых [Zn]⁺) предполагалось ранее на основании возникновения пика ТСЛ при 160 К, который присутствует только в кристаллах BeO-Zn и обусловлен термической делокализацией дырок [6,7]. По-видимому, вторая "медленная" стадия кинетики релаксации наведенного оптического поглощения также связана с дырочной стадией возникновения рекомбинационной люминесценции. В спектре этой люминесценции наблюдается также свечение 6.0 eV, что подтверждает образование СВЭ при рекомбинации дырок с Zn⁺-центрами. При этом после прохождения пика ТСЛ 160 К разрушается 10% от первоначального (при 80 K) числа Zn⁺-центров. Измерения спектров метастабильного поглощения в поляризованном свете с временной задержкой 1.5 s не позволяют точно определить вклад во второй "медленный" компонент поглощения дырочных [Zn]⁺-центров. Рост оптической плотности в коротковолновой УФ-части спектра показывает, что полосы поглощения [Zn]+-центров находятся в области $E > 3.5 \, \text{eV}$.

Таким образом, в кристаллах BeO-Zn наблюдаются две низкотемпературные области разрушения различных дырочных центров с соответствующими пиками ТСЛ при 100 и 160 К, обусловленными в основном образованием и излучательной аннигиляцией СВЭ. Установлено, что первый пик (100 К) связан с термотуннельными процессами аннигиляции очень близких дырочных (возможно, АЛД) и электронных (Zn^+-) центров, причем последних разрушается около 75% от первоначально созданных электронным пучком. Подобные процессы, обусловленные высокой вероятностью рекомбинации Tl⁰ (Na⁰) и V_k -центров, были обнаружены ранее в кристаллах CsI–Tl и CsI-Na и объяснены высокой степенью пространственной корреляции создаваемых радиацией электронных и дырочных центров [15]. Во втором пике ТСЛ при 160 К происходит рекомбинация пространственно более разделенных дырочных ($[Zn]^+$) и электронных (Zn^+) пар.

Близость температурной области и энергии активации тушения свечения $6.0 \,\mathrm{eV}~(E_a = 0.85 \,\mathrm{eV})$ и разрушения Zn⁺-центров ($E_a = 0.96 \,\mathrm{eV}$) свидетельствует о том, что необходимым условием образования СВЭ в BeO-Zn при электронно-дырочных процессах является первоначальный захват электрона около иона Zn²⁺. С учетом этого можно проанализировать особенности структуры электронных компонент АЛЭ и СВЭ в ВеО. Оценки силы осциллятора оптических переходов в электронном компоненте АЛЭ были проведены на основе известных величин f = 0.1 - 0.2 для дырочных центров в щелочноземельных оксидах (ЩЗО) [16] и сравнения параметров дырочных и электронных полос поглощения АЛЭ с ВеО. Полученная величина $f \approx 0.05$ свидетельствует о том, что переходы в электронном компоненте АЛЭ сильно запрещены правилами отбора. Эти закономерности могут быть связаны с особенностями электронной структуры BeO. По данным теоретических расчетов методами кристаллического кластера [17], квазимолекулярной расширенной элементарной ячейки [18] и псевдопотенциала [19] основным отличием электронной структуры ВеО по сравнению с ЩЗО является значительный (30-40%) вклад в состояния зоны проводимости (3П) s-состояний кислорода. Такая специфика парциального состава дна ЗП позволяет предположить, что оптические переходы в электронном компоненте АЛЭ в ВеО являются запрещенными правилами отбора $s \rightarrow s$ переходами между одноэлектронными состояниями дна ЗП, формирующимися из s-состояний бериллия и s-состояний кислорода. Плотноупакованная структура ВеО типа вюрцита способствует сильному расщеплению уровней, значительному *s*-*p* смешиванию, приводящему к частичному снятию запрета. В кристаллах BeO-Zn может иметь место сильная локальная деформация решетки, возникающая около иона Zn^{2+} вследствие того, что его ионный радиус (0.83 Å) значительно превышает ионный радиус Be²⁺ (0.34 Å). Наблюдаемое в экспериментах сильное снижение интенсивности наведенного поглощения в области электронного компонента связанного с примесью цинка экситона малого радиуса свидетельствует об уменьшении силы осциллятора оптических переходов.

Обнаруженные авторами две полосы поглощения при 1.6 и 1.9 eV электронного компонента АЛЭ₁ в BeO обусловлены оптическими переходами на два возбужденных уровня, возможно связанных со спин-орбитальным расщеплением состояний ЗП. Аналогичный двухполосный вид спектра наблюдается также в оптическом поглощении электронного Zn^+ -центра. Результаты расчета электронной структуры локальных центров в BeO с учетом спиновой поляризации [20] показали, что замещение Be^{2+} ионом Zn^{2+} приводит к отщеплению локального уровня, расположенного на 1.1 eV ниже дна ЗП. Эта величина приблизительно согласуется с величиной коротковолнового сдвига спектра Zn^+ -центра по сравнению с таковым для $AЛЭ_1$ в BeO.

Авторы признательны Ч.Б. Лущику за внимание к работе, В.Ю. Иванову и С.В. Кудякову за полезные дискуссии и помощь в работе.

Список литературы

- Т.Н. Кярнер, А.Ф. Малышева, В.Т. Тажигулов. Труды ИФ АН ЭССР 55, 217 (1984).
- [2] Э.Х. Фельдбах, Ч.Б. Лущик, И.Л. Куусманн. Письма в ЖЭТФ 39, 2, 54 (1984).
- [3] В.Ю. Иванов, В.А. Пустоваров, С.В. Горбунов, С.В. Кудяков, А.В. Кружалов. ФТТ **38**, *11*, 3333 (1996).
- [4] И.Н. Анцыгин, В.Ю. Иванов, А.В. Кружалов. ЖТФ 58, 3, 635 (1988).
- [5] В.Ю. Иванов, И.Н. Анцыгин, С.В. Горбунов, А.В. Кружалов, В.А. Маслов. Опт. и спектр. 64, 4, 945 (1988).
- [6] И.Н. Огородников, А.В. Кружалов, В.А. Маслов. ЖПС 49, 1, 134 (1988).
- [7] И.Н. Огородников, В.Ю. Иванов, А.В. Кружалов. ЖПС 54, 4, 605 (1991).
- [8] В.А. Маслов, Г.М. Рылов, В.Г. Мазуренко, А.В. Кружалов, Б.В. Щульгин. Расширенные тезисы VI междунар. конф. по росту кристаллов. М. (1980). Т. 3. С. 268.
- [9] Б.П. Гриценко, В.Я. Яковлев, Г.Д. Лях, Ю.Н. Сафонов. Тез. всес. конф. по метрологии быстропротекающих процессов. М. (1978). С. 61.
- [10] S.V. Gorbunov, S.V. Kudyakov, B.V. Shulgin, V.Yu. Yakovlev. Rad. Effects and Defects in Solids. 135, 269 (1995).
- [11] С.В. Горбунов, В.Ю. Яковлев, В.Ю. Иванов, А.В. Кружалов. ФТТ **32**, *10*, 2942 (1990).
- [12] С.В. Горбунов, С.В. Кудяков, В.Ю. Яковлев, А.В. Кружалов. ФТТ 38, 4, 1298 (1996).
- [13] С.В. Горбунов, С.В. Кудяков, В.Ю. Яковлев, А.В. Кружалов. ФТТ 38, 1, 214 (1996).
- [14] А.В. Кружалов, И.Н. Огородников, С.В. Кудяков. Изв. вузов. Сер. физика. 39, 11, 76 (1996).
- [15] С.А. Чернов, Э.Д. Алукер. Твердотельные детекторы ионизирующих излучений. Тр. симпозиума ТТД-97. Екатеринбург (1998). С. 30.
- [16] B. Henderson, J.E. Wertz. Defects in alkaline earth oxides with applications to radiation damage and catalysis. Taylor anf Francis, London (1977). 159 p.
- [17] В.А. Лобач, И.Р. Рубин, А.В. Кружалов, Б.В. Шульгин,
 В.Ю. Иванов. ФТТ 29, 9, 2610 (1987).

- [18] А.Н. Васильев, К.Б. Топорнин, Р.Э. Эварестов. Опт. и спектр. 48, 2, 277 (1980).
- [19] И.В. Китык, В.Н. Колобанов, В.В. Михайлин. Вестн. МГУ. Сер. 3, Физика, астрономия. 28, 4, 67 (1987).
- [20] А.В. Кружалов, В.А. Лобач, И.Н. Огородников, И.Р. Рубин. ЖПС 51, 6, 997 (1989).