

Релаксация электронных возбуждений в оксиде бериллия: время-разрешенная ВУФ-спектроскопия

© В.А. Пустоваров, В.Ю. Иванов, М. Кирм*, А.В. Кружалов, А.В. Коротаев, Г. Циммерер*

Уральский государственный технический университет,
620002 Екатеринбург, Россия

* II Институт экспериментальной физики Гамбургского университета,
D22761 Гамбург, Германия

E-mail: ivy@dpt.ustu.ru

(Поступила в Редакцию 13 ноября 2000 г.)

С использованием техники время-разрешенной оптической и люминесцентной вакуумной ультрафиолетовой спектроскопии изучены низкотемпературные спектры и кинетика затухания люминесценции (2.5–10 eV, 1–500 ns) при селективном фотовозбуждении, а также спектры возбуждения люминесценции и отражения (8–35 eV) кристаллов BeO с ориентацией оптической оси параллельно и перпендикулярно электрическому вектору возбуждающего поляризованного синхротронного излучения. Установлено многообразие каналов излучательной релаксации электронных возбуждений, выявлена различная мультиплетность возбужденных состояний автолокализованных экситонов в зависимости от энергии возбуждения и ориентации образцов.

Настоящее исследование поддержано грантами Российского фонда фундаментальных исследований (№ 02-16206), Министерства образования РФ (№ 992886) и Немецкого исследовательского общества (Deutsche Forschungsgemeinschaft — DFG, грант ZI-159/4-1).

Проявления автолокализованных экситонов (АЛЭ) в широкозонных оксидных системах были обнаружены два десятилетия назад, однако пути образования возбужденных состояний и модели АЛЭ продолжают оставаться предметом дискуссии. В настоящее время установлено, что автолокализация экситонов характерна для оксидных соединений с низкой локальной симметрией кислородных узлов (SiO_2 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, YAlO_3 , $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и др.) [1]. Как правило, экситонная структура на краю фундаментального поглощения в таких соединениях выражена крайне слабо или отсутствует совсем. Напротив, в высокосимметричных оксидных матрицах (MgO , CaO) с развитой структурой анионных экситонов в спектрах оптических констант автолокализация экситонов не реализуется. Следствием этого для оксидных систем является крайне низкая информативность спектров возбуждения люминесценции (СВЛ) в области края фундаментального поглощения для анализа путей образования возбужденных состояний АЛЭ. Эффективность такого анализа для щелочно-галогенидных кристаллов (ЩГК) продемонстрирована в [2,3]. Совместное исследование время-разрешенных спектров люминесценции и возбуждения люминесценции позволило выделить и систематизировать для ЩГК признаки трех типов АЛЭ, отличающихся степенью смещения двухгалогенидного дырочного ядра от регулярного к интерстициальному положению, а также установить для каждого типа мультиплетность возбужденных состояний АЛЭ [2–4].

Кристаллы оксида бериллия имеют гексагональную структуру типа вюрцита и самую широкую среди оксидов зону запрещенных состояний ($E_g = 10.63$ eV). С позиций локальной симметрии кислородных узлов они занимают промежуточное положение между высоко- (MgO) и низкосимметричными (Al_2O_3) матрицами. Существование в BeO выделенного оптического направле-

ния делает возможным (в отличие от ЩГК) использование методов ориентационной спектроскопии. Развитая краевая экситонная структура была впервые обнаружена Ресслером [5] в спектрах отражения BeO и в дальнейшем подробно исследовалась с привлечением техники синхротронного излучения (СИ) с ориентированных образцов [6–8]. В то же время широкие полосы 4.9 и 6.7 eV в спектре люминесценции (СЛ) BeO интерпретированы как излучательный распад двух типов АЛЭ [9], отличающихся конфигурацией дырочного ядра — полярона малого радиуса типа O^- -иона в локальном фрагменте кристаллической решетки. В ЩГК люминесценция триплетных АЛЭ может возникать как по чисто экситонному механизму в результате автолокализации экситонов, так и в результате рекомбинации электронов с автолокализованными дырками [1,4]. В то же время для некоторых кристаллов комплексных оксидов, оксидов металлов III группы [10–12] в последние годы установлено ветвление излучательной релаксации электронных возбуждений (ЭВ) по различным каналам. Ряд экспериментальных работ по BeO [9,11,13,14] также содержит косвенные указания на проявление многообразия каналов релаксации и различную мультиплетность возбужденных состояний АЛЭ в BeO.

Настоящая работа является продолжением цикла работ [9,15] по изучению релаксации ЭВ в BeO. Рассмотрены пути создания возбужденных состояний АЛЭ посредством экспериментального изучения время-разрешенных спектров и кинетики затухания люминесценции в УФ- и ВУФ-областях при селективном фотовозбуждении, а также время-разрешенных СВЛ ориентированных кристаллов оксида бериллия. Представлены результаты, полученные при $T = 10$ К, так как только при низкой температуре в BeO реализуются все виды излучательной релаксации ЭВ.

1. Образцы, техника и методика эксперимента

Кристаллы были выращены по методике [16] из раствора в расплаве вольфрамата натрия В.А. Масловым. Содержание примесей в образцах контролировалось методом лазерной масс-спектрографии и не превышало следующих уровней (ppm): Na — 140, Li — 10, Mg — 70, Zn — 7, В — 16, Al — 2. Образцы представляли собой монокристаллы с естественными ростовыми или полированными гранями (призмы или пластинки), ориентированными параллельно или перпендикулярно оптической оси C кристалла. При исследовании кристаллов с выделенной оптической осью существуют две ориентации, альтернативные $E \parallel C$. Одна из них реализуется, когда ось системы регистрации люминесценции совпадает по направлению с оптической осью C кристалла. При дальнейшем анализе будем называть такую ориентацию $E \perp C_0$. В другом случае оптическая ось кристалла и ось наблюдения перпендикулярны, и эту взаимную ориентацию в дальнейшем будем обозначать $E \perp C$.

Измерения были выполнены на станции SUPERLUMI (лаборатория HASYLAB, DESY, Гамбург) [17]. Для возбуждения люминесценции в области 6–35 eV использовался 2 м вакуумный монохроматор со сменными решетками. СВЛ были нормированы на равное число падающих на кристалл фотонов с применением салицилата натрия. СЛ в области 2.5–6.0 eV анализировались с помощью монохроматора В&М (схема Czerny–Turner) и фотоэлектронного умножителя (ФЭУ) R2059 (Hamamatsu), в области 4–10 eV — с помощью второго 0.5 м вакуумного монохроматора и солнечно-слепого ФЭУ R6836. СЛ и СВЛ были измерены как для времяинтегрированной люминесценции, так и для люминесценции, детектируемой во временных окнах (ширина временного окна Δ_t), коррелированных относительно возбуждающего импульса СИ (задержка от начала импульса СИ δ_t). Δ_t и δ_t исходя из кинетики затухания были установлены 2.2 и 8.2 ns для быстрого компонента и 23 и 111 ns для медленного компонента соответственно. СЛ быстрых компонентов кинетики затухания люминесценции, показанные на рисунках, получены путем вычитания СЛ медленного компонента (с соответствующим коэффициентом) из экспериментально измеренного СЛ в "быстром" временном окне. Параметры кинетики затухания определялись методом расчета интеграла свертки. Спектры отражения (СО) измерялись при угле падения СИ 17.5° одновременно с СВЛ, при этом для исключения вклада люминесценции в формирование СО они получались так же, как и СВЛ, в отдельном "быстром" временном окне ($\Delta_t = 22.5$ ns, $\delta_t = 2.0$ ns) с регистрацией сигнала от салицилата натрия. Измерения проводились при $T = 10$ К в криостате, обеспечивающем вакуум не хуже $2 \cdot 10^{-10}$ Торр, что гарантировало чистоту поверхности кристаллов в низкотемпературных экспериментах. Контрольные измерения ориентационных зависимостей были выполнены на одной и той же естественной грани роста образца, имевшего форму призмы.

2. Спектры излучения и селективного возбуждения люминесценции

Время-разрешенные СЛ и спектры селективного фотовозбуждения люминесценции в ВеО обнаруживают выраженную ориентационную зависимость. В случае когда вектор E возбуждающего СИ совпадает по направлению с оптической осью C кристалла ($E \parallel C$), начальная стадия затухания ультрафиолетовой люминесценции в зависимости от энергии возбуждающего излучения представлена по крайней мере двумя составляющими (максимумы полос 4.0 и 5.0 eV, ширина на полувысоте (FWHM) ~ 1.0 eV) (рис. 1). При постепенном увеличении энергии возбуждающего СИ в области края фундаментального поглощения и начала межзонных переходов спектр начальной стадии затухания люминесценции смещается в длинноволновую сторону. При этом в СВЛ быстрых компонентов свечения можно отметить, что полоса 4.0 eV наиболее эффективно возбуждается в области, соответствующей максимумам $E_{n=2}$, $E_{n=3}$ экситонного отражения, в то время как свечение 5.0 eV — в области энергий 10.2–10.3 eV, расположенной значительно ниже первого максимума экситонного отражения $E_{n=1}$ (рис. 2, *a*). Для сравнения заметим, что непосредственно примыкает к энергии $E_{n=1}$ полоса 10.38 eV в СВЛ медленного компонента для свечения 4.7 eV (рис. 2, *b*).

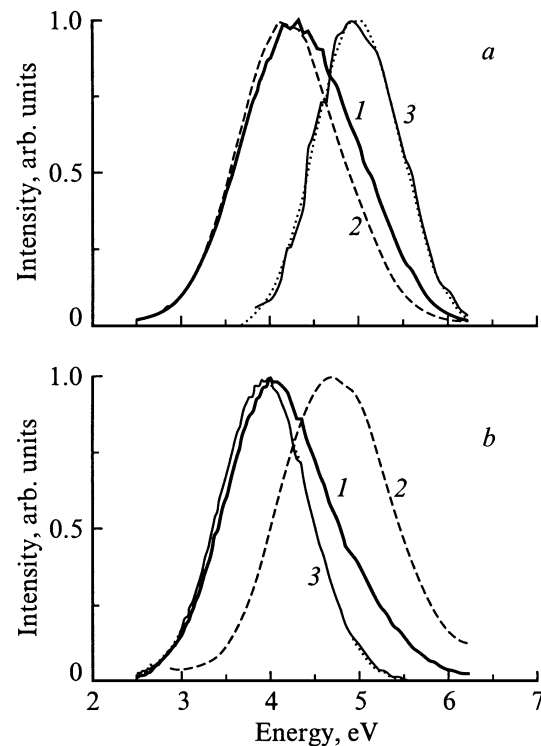


Рис. 1. Время-разрешенные спектры фотолюминесценции ВеО ($T = 10$ К) при ориентации кристалла $E \parallel C$ и энергиях возбуждения 10.25 (*a*) и 10.7 eV (*b*). 1 — спектр в "быстром" временном окне, 2 — спектр в "медленном" временном окне, 3 — разностный спектр и его аппроксимация гауссианом.

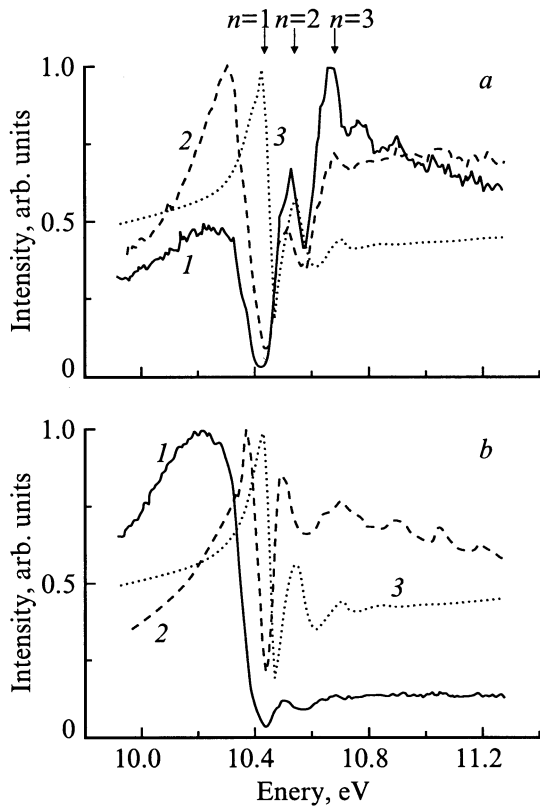


Рис. 2. Спектры возбуждения ультрафиолетовой люминесценции 3.35 (1) и 4.75 eV (2) BeO ($T = 10\text{ K}$) в "быстром" (a) и "медленном" (b) временных окнах при ориентации кристалла $E \parallel C$ в сравнении со спектром отражения (3).

Быстрое свечение 4.0 eV при возбуждении фотонами в области $E_{n=2}$ характеризуется временем затухания 2.2 ns, а быстрое свечение 5.0 eV при возбуждении в области $E_{n=1}$ — временем затухания 4.4 ns (рис. 3). Следует отметить, что этот результат подтверждает данные работ [13,14], в которых впервые был зарегистрирован спектр, определены параметры кинетики затухания ($\tau = 2.0\text{ ns}$) и степень линейной поляризации ($P = +70\%$) быстрого УФ свечения в BeO при возбуждении СИ рентгеновского диапазона. Степень линейной поляризации в [13,14] определялась как $P = (I_{\parallel} - I_{\perp}) / (I_{\parallel} + I_{\perp})$, где I_{\parallel} — интенсивность свечения, измеренная при совпадении направления оси анализатора (призмы Рошона) и оптической оси C кристалла, I_{\perp} — интенсивность свечения, измеренная при скрещенных осях. Однако в [13,14] быстрое свечение в области 5.0 eV при таком виде возбуждения обнаружено не было, как сейчас понятно из СВЛ, ввиду узкой области его эффективного избирательного возбуждения.

Медленная стадия затухания УФ-свечения при $E \parallel C$ также представлена двумя компонентами в СЛ — полосами с максимумом 4.2 и 4.7 eV (в зависимости от энергии возбуждения) (рис. 1). При селективном возбуждении фотонами с $E_{\text{exc}} = 9.5\text{ eV}$ характерное время затухания свечения 4.2 eV составляет 34 ns. Люминесценция 4.2 eV очевидно связана с релаксацией ЭВ, локализованных около примесных или собственных дефектов кристалла, так как область 9.5–10.2 eV доминирует в его СВЛ (рис. 2, b), а сам СВЛ является довольно типич-

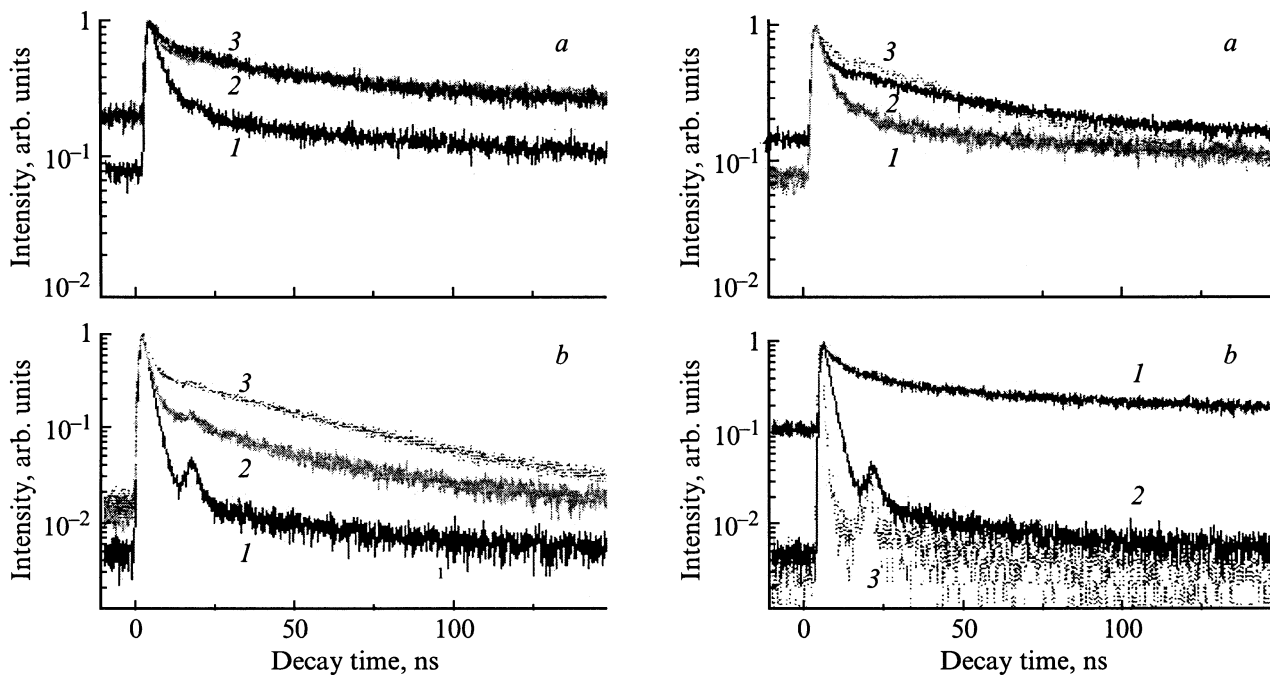


Рис. 3. Кинетика затухания люминесценции BeO при $T = 10\text{ K}$. a — $E_{\text{emiss}} = 5.0\text{ eV}$, $E_{\text{exc}} = 10.24\text{ eV}$, $E \parallel C$ (1), $E \perp C$ (2) и $E \perp C_0$ (3); b — $E_{\text{emiss}} = 3.35\text{ eV}$, $E_{\text{exc}} = 10.67\text{ eV}$, $E \parallel C$ (1), $E \perp C$ (2) и $E \perp C_0$ (3); c — $E \parallel C$, $E_{\text{emiss}} = 5.0\text{ eV}$, $E_{\text{exc}} = 10.24$ (1), 10.67 (2) и 11.27 eV (3); d — $E \parallel C$, $E_{\text{emiss}} = 3.35\text{ eV}$, $E_{\text{exc}} = 10.24$ (1), 10.67 eV (2), аппаратная функция импульса возбуждения (3). Виден систематический аппаратный выброс, учитывавшийся при анализе параметров кинетики и выборе временных окон Δ_t .

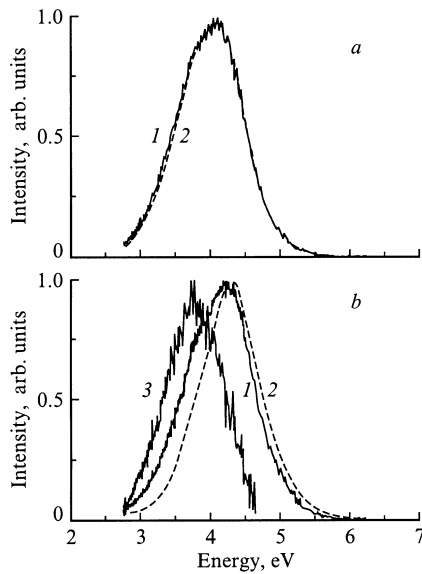


Рис. 4. Время-разрешенные спектры фотолуминесценции BeO ($T = 10\text{ K}$) при ориентации кристалла $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$ и энергиях возбуждения 10.2 (a) и 10.6 eV (b). 1 — спектр в "быстром" временном окне, 2 — спектр в "медленном" временном окне, 3 — разностный спектр и его аппроксимация гауссианом.

ным для примесного свечения BeO (см., например, СВЛ для BeO-Zn [15]). СВЛ медленного компонента 4.7 eV (его кинетику можно описать двухкомпонентной экспоненциальной зависимостью с $\tau_1 = 54\text{ ns}$ и $\tau_2 = 36\text{ }\mu\text{s}$, причем в последнем выделяется до 95% общей светосуммы) весьма похож по характеру на СВЛ быстрого компонента 5.0 eV: свечение 4.7 eV наиболее эффективно возбуждается в области энергий 10.38 eV, непосредственно примыкающей к $E_{n=1}$ (рис. 2). Степень линейной поляризации медленного компонента при возбуждении рентгеновским СИ отрицательна и составляет при $T = 80\text{ K}$ $P = -50\%$ [13,14].

Для ориентации кристалла $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$ быстрый компонент УФ-свечения (полоса 4.0 eV) при одинаковых энергиях возбуждения выражен существенно меньше. Это хорошо видно из рис. 3, на котором представлена кинетика затухания люминесценции BeO в зависимости от характерной энергии возбуждения и ориентации кристалла для областей спектра 4.0 и 5.0 eV, характеризующихся быстрыми компонентами свечения. Ориентационная зависимость кинетики затухания независимо подтверждается СВЛ, представленными на рис. 4, a, b, а также данными работ [13,14] по ориентационной зависимости быстрого УФ-свечения в BeO при возбуждении рентгеновским СИ. Быстрое свечение 5.0 eV в этой ориентации не наблюдается при возбуждении в области экситонного поглощения и начала межзонных переходов, и СЛ, измеренный в "быстром" окне, практически не изменяется (максимум 3.9 eV, FWHM = 1.0 eV) (рис. 4, b). Наибольшая эффективность возбуждения быстрого свечения, как и для ориентации $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$, приходится на область $E_{n=2}, E_{n=3}$ воз-

бужденных состояний экситона (рис. 5, a). Спектральный состав медленного компонента при этой ориентации сосредоточен в полосе 4.5 eV ($\tau = 52\text{ ns}$) (рис. 4, b), и его СВЛ отличается от СВЛ быстрого компонента 3.9 eV более высокой эффективностью возбуждения в области 10.4 eV, непосредственно примыкающей к энергии $E_{n=1}$ (кривая 2 на рис. 5, b).

В ВУФ-области СЛ BeO при $T < 160\text{ K}$ характеризуется полосой 6.7 eV (FWHM $\sim 0.8\text{ eV}$) [9]. В кинетике затухания ВУФ-свечения BeO (6.7 eV) при фотовозбуждении не обнаружено быстрых компонентов, и, как отмечено в предшествующих работах (например, [9]), она в основном представлена экспоненциальным компонентом с $\tau = 340\text{ }\mu\text{s}$. При ориентации кристалла $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$ ВУФ-свечение 6.7 eV (степень поляризации $P = -75\%$ по данным рентгенолюминесценции при

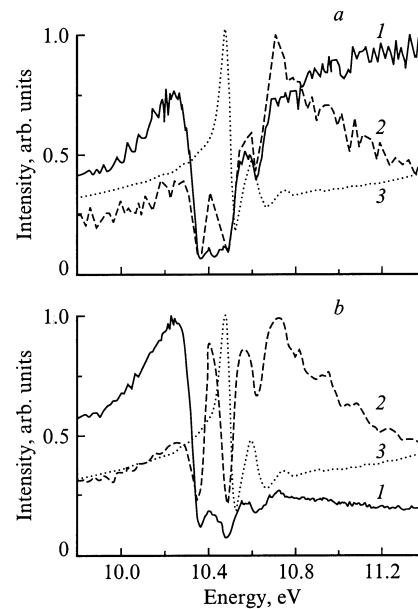


Рис. 5. Спектры возбуждения ультрафиолетовой люминесценции 3.35 (1) и 5.05 eV (2) BeO ($T = 10\text{ K}$) в "быстром" (a) и "медленном" временных окнах при ориентации кристалла $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$ в сравнении со спектром отражения (3).

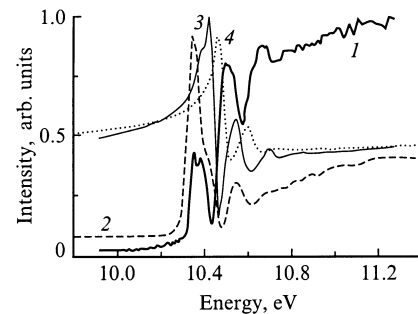


Рис. 6. Спектры возбуждения ВУФ-люминесценции 6.7 eV BeO (1, 2) в сравнении со спектрами отражения (3, 4) для ориентаций кристалла $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$ (1, 3) и $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$ (2, 4), $T = 9.6\text{ K}$.

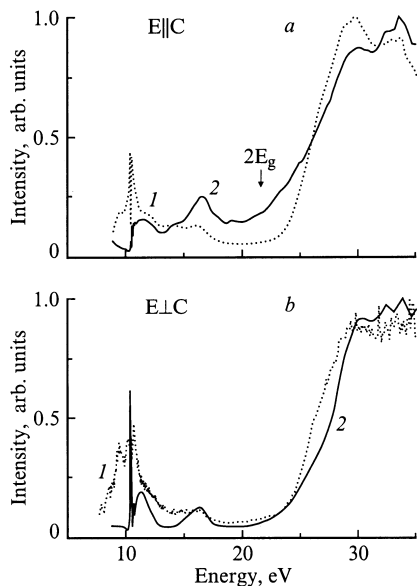


Рис. 7. Спектры возбуждения люминесценции кристаллов BeO при $T = 10$ К для $E_{\text{emiss}} = 4.8$ (1) и 6.7 eV (2) для различных ориентаций кристалла.

$T = 80$ К [9]) возбуждается в области основного $E_{n=1}$ и, более эффективно, в области возбужденных $E_{n=2}$, $E_{n=3}$ состояний экситона, а также в области создания раздельных электронно-дырочных пар (кривая 1 на рис. 6). При этом эффективность возбуждения люминесценции в области межзонного поглощения ($E_{\text{exc}} > E_g$) выше, чем в экситонной области. При ориентации $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$ СВЛ 6.7 eV резко изменяется: свечение наиболее эффективно возбуждается в области $E_{n=1}$ и значительно меньше в областях возбужденных состояний экситона и межзонных переходов при $E_{\text{exc}} > E_g$ (кривая 2 на рис. 6).

На рис. 7 представлены стационарные (без временно́го разрешения) СВЛ 4.8 и 6.7 eV кристаллов BeO в области $E_{\text{exc}} = 8\text{--}35$ eV. Обращает на себя внимание значительное различие эффективностей возбуждения этих свечений как в экситонной области, так и в области порога эффекта размножения ЭВ при $E_{\text{exc}} > 20$ eV. Пороговая энергия эффекта размножения ЭВ (E_{pm}) для свечения 6.7 eV приходится на область создания вторичных экситонов $E_{\text{pm}} \approx 2E_{n=1}$, в то время как для свечения 4.8 eV — на область генерации вторичных электронно-дырочных пар при $E_{\text{pm}} > 2E_g$ ($E_{\text{pm}} = 24$ eV).

3. Ветвление релаксации электронных возбуждений в BeO (обсуждение результатов)

Время-разрешенные СЛ кристаллов BeO при селективном фотовозбуждении характеризуются несколькими типами свечений: быстрые свечения с максимумами полос при 4.0 и 5.0 eV и медленные с максимумами полос при $4.2\text{--}4.7$ и 6.7 eV. Принципиально важным

является установление природы наблюдаемых свечений: обусловлены ли они излучательной релаксацией ЭВ в регулярной решетке (собственное свечение) или связаны с дефектами структуры кристалла. При выяснении этого вопроса наиболее информативными представляются время-разрешенные СВЛ.

Так, из спектра возбуждения быстрой люминесценции 5.0 eV (кривые 2 на рис. 2, *a* и 5, *a*) следует, что это свечение наиболее эффективно возбуждается в области $10.2\text{--}10.3$ eV, лежащей ниже энергии первого пика экситонного отражения на $120\text{--}200$ meV (ср. с кривыми 2 на рис. 2, *b* и 5, *b*). Этот факт свидетельствует о том, что излучательная релаксация ЭВ происходит около дефекта кристаллической структуры. В случае быстрого свечения 4.0 eV ситуация иная. Хотя СВЛ этой полосы в "быстром" временно́м окне также содержит максимум в области $10.2\text{--}10.3$ eV (кривые 1 на рис. 2, *a* и 5, *a*), этот максимум формируется вкладом медленных составляющих, безусловно доминирующих в этой области в СВЛ, измеренных в "медленном" временно́м окне (кривые 1 на рис. 2, *b* и 5, *b*). Тот факт, что быстрое свечение 4.0 eV действительно не возбуждается в области $10.2\text{--}10.3$ eV, подтверждается и отсутствием короткого компонента в кинетике люминесценции в случае возбуждения в полосе 10.24 eV (ср. кривые 1 и 2 на рис. 3, *d*). Это позволяет заключить, что быстрое свечение 4.0 eV возбуждается исключительно в области состояний экситона $E_{n=2}$, $E_{n=3}$ и в области междузонных переходов, т. е. имеет собственный характер.

Медленные свечения в BeO также обнаруживают различную природу. Люминесценция в области 4.2 eV эффективно возбуждается в области $10.2\text{--}10.3$ eV (кривая 2 на рис. 2, *a*) и, таким образом, соответствует излучательной аннигиляции ЭВ около дефекта. Напротив, свечение с максимумом в области $4.4\text{--}4.7$ eV (в зависимости от ориентации) обнаруживает собственный характер, поскольку возбуждается в области, непосредственно примыкающей к пикам экситонного отражения, а также в области междузонных переходов ($E_{\text{exc}} > E_g$) (кривая 2 на рис. 2, *b*).

Полоса ВУФ-свечения 6.7 eV не перекрывается с другими полосами люминесценции и характеризуется единственным компонентом кинетики затухания. Вид СВЛ этого свечения (рис. 6) свидетельствует об его собственном характере. Это подтверждает ранее сделанное предположение о том, что ВУФ-люминесценция связана с излучательным распадом АЛЭ (см., например, [9]).

Таким образом, в ориентированных кристаллах BeO при $T = 10$ К методом селективной время-разрешенной ВУФ-спектроскопии можно выделить следующие свечения собственного характера: быстрое — 4.0 eV ($\tau = 2.2$ ns) и более медленные — $4.4\text{--}4.7$ eV ($\tau_1 = 54$ ns и $\tau_2 = 36$ μ s) и 6.7 eV ($\tau = 340$ μ s). Остальные полосы люминесценции, формирующие СЛ, следует считать связанными с излучательным распадом ЭВ около дефектов кристаллической структуры. Анализ зависимости СВЛ показывает, что эффективность возбуждения

собственных свечений в областях энергий основного ($E_{n=1}$) и возбужденных ($E_{n=2}$, $E_{n=3}$) состояний экситонов зависит от ориентации кристалла. Например, СВЛ АЛЭ 6.7 eV (кривые 1 и 2 на рис. 6) свидетельствует о существовании ориентационной зависимости релаксации экситонов из основного и возбужденных состояний в автолокализованное состояние. Ранее для низкосимметричных оксидных кристаллов (α -Al₂O₃, YAlO₃, Y₃Al₅O₁₂) установлено, что релаксация экситона в автолокализованное состояние и рекомбинационная сборка экситона малого радиуса приводят к формированию разных центров свечения [10]. В настоящей работе впервые для широкощелевых кристаллов удалось наблюдать ориентационно обусловленное ветвление релаксации экситонов с образованием разных излучательных центров.

Экспериментальные данные показывают, что быстрое собственное свечение 4.0 eV в BeO по своим спектрально-кинетическим, ориентационным, поляризационным характеристикам существенно отличается от ранее изученных свечений АЛЭ в BeO (см., например, [7,9]). Электронная структура BeO [18] не дает предпосылок для связи его с валентно-остовными переходами, формирующими характерное быстрое свечение в ряде кристаллов. Вид СВЛ 4.0 eV подтверждает предположение работ [13,14] о его связи с люминесценцией синглетных АЛЭ. Преимущественная релаксация экситонов на синглетный излучательный уровень АЛЭ в BeO идет с возбужденных состояний экситона $E_{n=2}$, $E_{n=3}$, что ранее наблюдалось также и для щелочных иодидов [2,3].

Известно, что в ЩГК свечение триплетных АЛЭ поляризовано перпендикулярно, а свечение синглетных АЛЭ — параллельно оси двухгалоидного дырочного ядра АЛЭ [1,4]. Триплетный характер состояния, переходы с которого формируют ВУФ-полосу в СЛ BeO, в настоящее время не вызывает сомнения, а модель центра свечения 6.7 eV предложена нами ранее [9] как АЛЭ с дырочным ядром в виде полярона малого радиуса типа O⁻-иона в аксиальной конфигурации локального тетраэдра кристаллической структуры. Принципиальным вопросом интерпретации быстрого свечения 4.0 eV в BeO является его более низкоэнергетическое по сравнению со свечениями триплетных АЛЭ спектральное положение. Подобная ситуация реализуется, в частности, в кристаллах NaI, NaBr [2]: полоса синглетного АЛЭ проявляется в СЛ с длинноволновой стороны от триплетного (сдвиг составляет несколько десятков meV). В модели адиабатических кривых потенциальной энергии объяснение этого факта состоит в том, что минимум потенциальной энергии синглетного АЛЭ имеет конфигурационную координату Q_2 , значительно большую, чем координата триплетного состояния Q_1 [2]. Для BeO наблюдаемая разница энергий триплетного и синглетного состояний существенно больше. Однако следует учитывать, что кристаллическая структура оксида бериллия характеризуется более низкой симметрией (C_{3v}). Возникающее при автолокализации экситонов локальное

искажение решетки еще более понижает локальную симметрию кристалла. Это может являться причиной более существенного, чем в ЩГК, относительного смещения координат триплетного и синглетного состояний.

В [2,3] для ЩГК установлено, что в случае излучательного распада АЛЭ, отличающихся степенью смещения двухгалоидного дырочного ядра от регулярного положения ионов к интерстициальному, возникают различные полосы люминесценции. Полоса свечения АЛЭ, соответствующая наибольшему смещению, характеризуется также и наибольшим стоковым сдвигом. В оксиде бериллия стоковый сдвиг максимален для свечения 4.0 eV. Можно предположить, что соответствующий короткоживущий центр свечения возникает при самой значительной локальной деформации кристалла. Если по аналогии с ЩГК предположить, что в BeO также имеет место тенденция смещения аниона к интерстициальному положению, то возникающий центр свечения можно представить себе как короткоживущий дефект типа F^+ -центра. Тот факт, что кристаллическая структура широкозонных оксидов в момент релаксации ЭВ действительно испытывает существенную деформацию, доказан в [19] непосредственным измерением кратковременного изменения объема кристалла α -Al₂O₃ (в α -Al₂O₃ осуществляется сходная с BeO ситуация самозахвата экситонов [20]) после возбуждения импульсом электронов. Величина наблюдаемого в [19] увеличения объема кристалла оказалась сравнимой с характерной для ЩГК. На это также указывает наблюдение люминесценции F^- и F^+ -центров в номинально чистых кристаллах α -Al₂O₃ [21] и кристаллах BeO при импульсном возбуждении электронами подпороговых энергий, не создающих стабильные френкелевские дефекты. Отметим, что стабильный F^+ -центр в оксиде бериллия характеризуется полосой люминесценции с максимумом при 3.92 eV (FWHM = 0.5 eV) и временем затухания менее 1 ns [22,23]. Люминесценция 4.0 eV возникает при релаксации экситонов из возбужденных состояний. В ряде ЩГК (NaCl, KI) преимущественная релаксация экситонов именно с возбужденных состояний $n = 2$ приводит к ситуации подпорогового дефектообразования [24]. Таким образом, по спектрально-поляризационным характеристикам (данные [13,14] и результаты настоящей работы) быстрое свечение 4.0 eV следует отнести к "аксиальному" синглетному АЛЭ.

При создании электронно-дырочных пар фотонами с $E_{exc} > 11$ eV с ростом энергии возбуждения СВЛ 4.7 и 6.7 eV резко отличаются. В соответствии с теорией "горячего разлета электронно-дырочных пар" [25] это указывает на различные миграционные потери: образование АЛЭ со свечением 6.7 eV происходит без миграционных потерь, место автолокализации практически совпадает с местом рождения ЭВ. Это подтверждается большим значением константы экситон-фононного взаимодействия $\sigma_0 = 0.6$, определенным из анализа правила Урбаха в BeO [5]. Образование же АЛЭ со свечением 4.7 eV происходит после миграции ЭВ.

Авторы признательны В.А. Маслову за предоставление образцов и долговременное сотрудничество, а также Г.Н. Кулипанову и Э.И. Зинину за содействие и помощь в постановке работ в Сибирском центре синхротронного излучения, стимулировавших настоящее исследование.

Список литературы

- [1] Ч.Б. Лущик. Эксигоны. Наука, М. (1985). С. 362–385.
- [2] T. Matsumoto, T. Kawata, A. Miyamoto, K. Kan'no. *J. Phys. Soc. Jap.* **61**, 11, 4229 (1992).
- [3] T. Matsumoto, M. Shirai, K. Kan'no. *J. Phys. Soc. Jap.* **64**, 3, 987 (1995).
- [4] K.S. Song, R.T. Williams. *Self-trapped excitons*. Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg (1993).
- [5] D.M. Roessler, W.C. Walker, E. Loh. *J. Phys. Chem. Sol.* **30**, 1, 157 (1969).
- [6] J.L. Freeouf. *Phys. Rev.* **B7**, 3810 (1973).
- [7] V.Yu. Ivanov, V.A. Pustovarov, A.V. Kruzhalov, B.V. Shulgin. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* **A282**, 559 (1989).
- [8] E. Feldbach, W. Laasch, D. Varding, G. Zimmerer. *Phys. Stat. Sol. (b)* **170**, 623 (1992).
- [9] В.Ю. Иванов, В.А. Пустоваров, С.В. Горбунов, А.В. Кружалов. *ФТТ* **36**, 9, 2634 (1994).
- [10] А.И. Кузнецов, В.Н. Абрамов, В.В. Мюрк, Б.Р. Намозов. *ФТТ* **33**, 7, 2000 (1991).
- [11] V. Mürk, B. Namozov, N. Yaroshevich. *Radiation Measurements* **24**, 4, 371 (1995).
- [12] Б.Р. Намозов, М.Э. Фоминич, В.В. Мюрк, Р.И. Захарченя. *ФТТ* **40**, 5, 910 (1998).
- [13] В.А. Пустоваров, В.Ю. Иванов, А.В. Кружалов, Э.И. Зинин. *ФТТ* **36**, 5, 1523 (1994).
- [14] В.А. Пустоваров, В.Ю. Иванов, А.В. Кружалов, Э.И. Зинин. *ЖПС* **60**, 5–6, 443 (1994).
- [15] В.Ю. Иванов, В.А. Пустоваров, С.В. Горбунов, С.В. Кудяков, А.В. Кружалов. *ФТТ* **38**, 11, 3333 (1996).
- [16] В.А. Маслов, Г.М. Рылов, В.Г. Мазуренко, А.В. Кружалов. *Расширенные тезисы VI Междунар. конф. по росту кристаллов*. М. (1980). Т. 3. 268 с.
- [17] G. Zimmerer. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* **A308**, 178 (1991).
- [18] В.А. Лобач, И.Р. Рубин, А.В. Кружалов. *ФТТ* **29**, 9, 2610 (1987).
- [19] C. Itoh, K. Tanimura, N. Itoh. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **19**, 35, 6887 (1986).
- [20] M. Kirm, G. Zimmerer, E. Feldbach, A. Lushchik, Ch. Lushchik, F. Savikhin. *Phys. Rev.* **B60**, 1, 502 (1999).
- [21] В.И. Барышников, Е.Ф. Маргынович, Т.А. Колясникова, Л.И. Щепина. *ФТТ* **30**, 5, 214 (1988).
- [22] S.V. Gorbunov, A.V. Kruzhalov, M.J. Springis. *Phys. Stat. Sol. (b)* **141**, 293 (1987).
- [23] V.A. Pustovarov, M. Kirm, A.V. Kruzhalov, V.S. Kortov, A.I. Surdo, G. Zimmerer. *Annual Report, DESY, HASYLAB. Hamburg* (1999). P. 331.
- [24] Ч.Б. Лущик, А.Ч. Лущик. *Распад электронных возбуждений в твердых телах*. Наука, М. (1989). 262 с.
- [25] А.Н. Васильев, В.В. Михайлин, И.В. Овчинникова. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **49**, 2044 (1985).