

Локализованные дырки в монокристаллах MgO

© С.А. Долгов, Т. Кярнер, А. Лущик, А. Маароос, С. Наконечный, Е. Шаблонин

Институт физики Тартуского университета,
Тарту, Эстония

E-mail: aleksandr.Lushckih@ut.ee

(Поступила в Редакцию 11 октября 2010 г.)

Проанализированы свойства основных дырочных центров в MgO (значения g -фактора, положение полос поглощения и люминесценции, область термического разрушения) с упором на основные закономерности их изменения и соотношение между различными параметрами центров. Особое внимание уделено дырочным центрам $[Be]^{+}$ и $[Ca]^{+}$, которые имеют положительный эффективный заряд и большое сечение рекомбинации с электронами проводимости. В этих центрах дырка локализована на ионе кислорода рядом с примесным ионом Be^{2+} или Ca^{2+} , находящимся в регулярном катионном узле. Рассмотрены процессы создания и преобразования дефектов в результате рекомбинации релаксированных электронов проводимости с дырочными центрами, содержащими группу OH^{-} , или рекомбинации холодных и горячих электронов с $[Be]^{+}$ - и $[Ca]^{+}$ -центрами. С учетом установленной взаимосвязи между параметрами дырочных центров и тем, что зарегистрированная полоса рекомбинационного свечения при -6.8 еВ обусловлена стабильными ниже 50 К $[Ca]^{+}$ -центрами, обсуждены перспективы обнаружения их ЭПР-сигнала при $T < 4.2$ К.

Работа выполнена при поддержке Фонда науки Эстонской Республики (грант 7825) и Европейской комиссии (FP7/2007-2013, грант 226716).

1. Введение

MgO является простейшим представителем класса широкощелевых оксидов ($E_g = 7.8$ еВ) и часто рассматривается в качестве модельной системы. При этом MgO имеет разнообразные практические применения — как изоляционный, радиационно-стойкий и даже как люминесцентный материала УФ-диапазона (5 — 7 еВ).

Подобно большинству щелочно-галоидных кристаллов (ЩГК) оксид магния имеет кубическую гранецентрированную решетку Браве, где O^{2-} -анионы формируют плотноупакованную структуру. Анионы и катионы расположены в октаэдрических позициях, ионный радиус равняется 1.26 и 0.86 Å для O^{2-} и Mg^{2+} соответственно. Несмотря на схожесть кристаллической решетки, свойства электронных возбуждений в MgO и ЩГК различны. Во всех ЩГК при достаточно низких температурах дырки после колебательной релаксации в валентной зоне испытывают автолокализацию, образуя неподвижные V_K -центры. Структура V_K -центра определена при помощи метода ЭПР — двухгалоидная квазимолекула X_2^- , расположенная вдоль направления $\langle 110 \rangle$ и занимающая два анионных узла [1,2]. Из-за сильного электрон-фононного взаимодействия при низких температурах в регулярных участках решетки ЩГК происходит и автолокализация экситонов (см., например, [3,4]). С другой стороны, в спектрах отражения и люминесценции MgO при низких температурах обнаружены лишь проявления экситонов большого радиуса, а также высокоподвижных электронов проводимости (e) и дырок валентной зоны (h). По нашему мнению, это фундаментальное различие в поведении дырок в регулярных участках

ЩГК и MgO может влиять также и на процесс захвата дырок на различные примесные центры.

Оптические свойства MgO сильно зависят от присутствия в кристалле различных дефектов. В номинально чистом MgO, не подвергнутом облучению тяжелыми частицами, преобладают дефекты, возникающие в процессе выращивания монокристалла (as-grown defects). В основном это катионные примеси — как двух- (Ca^{2+} , Mn^{2+}), так и трехвалентные (Fe^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+}), а также катионные вакансии (v_c), нейтрализующие избыточный заряд трехвалентных примесей. При облучении кристаллов MgO ионизирующими излучением (ультрафиолетовая радиация, рентгеновские лучи) образуются свободные дырки, которые затем локализуются рядом с катионными вакансиями (так называемые V -центры). Свободные электроны захватываются преимущественно на катионные примеси. В специально легированных кристаллах дырки могут также локализоваться рядом с одно- (Li^+ , Na^+ , K^+) или двухвалентными примесными катионами (Be^{2+}). Для дырочного центра, в составе которого нет катионной вакансии, используется обозначение [атом примеси]^{эффективный заряд центра}, например, $[Li]^0$, $[Be]^{+}$ — это дырка, локализованная около иона Li^+ или Be^{2+} соответственно. Если в состав дырочного центра с катионной вакансии (V -центра) входит еще и примесный ион, то последний отмечается как нижний индекс (например, V_{Al} -центр), если же у дырочного центра отсутствует эффективный заряд относительно нейтральной решетки, то верхний индекс может быть опущен. Для MgO такая система обозначений дырочных центров укоренилась после работы [5]. Модели дырочных центров в MgO кратко обсуждаются в следующем разделе.

Основой дырочных центров в MgO является O^- , т.е. дырка, локализованная на анионе в регулярном узле. По этой причине свойства разных дырочных центров во многом схожи: все они парамагнитные и регистрируемы методом ЭПР; центры ответственны за характерную электронную рекомбинационную люминесценцию в УФ-диапазоне; каждый из центров имеет полосу оптического поглощения, связанную с переходами дырки между эквивалентными O^{2-} положениями вокруг дефекта (так называемые межполярные оптические переходы [6]); термическое разрушение центра происходит с освобождением дырки и возникновением соответствующего пика термостимулированной люминесценции (ТСЛ). Численные значения параметров, характерных для этих процессов (g -факторы, положение полос поглощения и люминесценции, а также пиков ТСЛ), взаимозависимы и определяются конкретной микроструктурой центра. С момента публикации последнего обзора по дырочным центрам в щелочно-земельных оксидах [7] были открыты некоторые новые центры [8,9] со свойствами, существенно отличающимися от свойств ранее известных центров. Это позволило установить некоторые полуколичественные зависимости между различными параметрами внутри семейства дырочных центров. В работе высказаны также некоторые новые соображения, касающиеся механизма создания V_{OH} -центров, приведены и обсуждены новые экспериментальные результаты по захвату на примесные ионы Ca^{2+} и Be^{2+} , расположенные в регулярных катионных узлах кристаллической решетки.

2. Модели дырочных центров

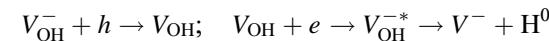
Из-за упомянутых выше катионных вакансий, нейтрализующих избыточный заряд трехвалентных примесей или междуузельного водорода в форме молекулярных ионов OH^- , основными дырочными центрами в нелегированном MgO являются V_M -центры, где M обозначает примесный ион. Таким образом, V_{OH} обозначает ориентированный по оси $\langle 100 \rangle$ линейный дефект $\text{O}^- - v_c - \text{OH}^-$, а V_{Al} — дефект $\text{O}^- - v_c - \text{O}^{2-} - \text{Al}^{3+}$ с такой же ориентацией. В принципе M может быть любой трехвалентной катионной примесью, но до сих пор только Al^{3+} был зарегистрирован в этой роли при помощи метода ДЭЯР (ENDOR). Надо отметить, что при комнатной температуре связанные с наличием Al^{3+} и OH^- и появившиеся в процессе выращивания кристалла центры существуют в форме V_{OH} и V_{Al} . Для того чтобы заполнить эти центры дырками, требуется ионизирующее облучение. Другим типом V -центров, идентифицированным при помощи ENDOR, является V_F -центр, т.е. $\text{O}^- - v_c - \text{F}^-$. Детальное описание свойств дырочных центров захвата можно найти в [5,7].

В свежевыращенном кристалле отсутствуют изолированные катионные вакансы, отвечающие за появление V^- и V^0 -центров ($\text{O}^- - v_c$ и $\text{O}^- - v_c - \text{O}^-$ соответственно), но v_c можно создать при облучении электронами

или рентгеновскими лучами кристаллов, изначально содержащих V_{OH} -центры. В [7] этот процесс описывается как



Освободившийся в реакции протон (H^+) захватывается где-то в другом месте, в основном образуя $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Однако верность предложенного механизма вызывает сомнения. Во-первых, энергия, высвобождающаяся при захвате дырки ($\sim 0.84 \text{ eV}$ [7]), заметно ниже энергии связи OH^- -молекулы, входящей в состав V_{OH} -центра ($\sim 4.8 \text{ eV}$ [10]). Во-вторых, согласно нашим измерениям, эффективность создания V^- увеличивается с увеличением температуры, но резко падает до нуля при $T \geq 235 \text{ K}$, т.е. как раз там, где начинается термическое разрушение V_{OH} -центров. Таким образом, присутствие V_{OH} -центров является обязательным фактором рассматриваемого процесса, и мы предлагаем другой механизм создания V^- -центров



(здесь и далее звездочка обозначает возбужденное состояние), аналогичный механизму создания радиационных дефектов в ЩГК. В случае приведенной выше реакции энергии, выделяющейся при рекомбинации, достаточно для разрушения иона OH^- . Этот механизм объясняет также и отсутствие рекомбинационной люминесценции, связанной с V_{OH} -центрами (см. подраздел 3.2).

Разнообразные примеси могут быть введены в кристаллы MgO путем легирования во время выращивания кристалла или методом термической диффузии. Одновалентные ионы Li^+ и Na^+ во время роста кристалла замещают катионы Mg^{2+} с образованием дефектов, которые ввиду их эффективного отрицательного заряда обозначаются как $[\text{Li}]^-$ и $[\text{Na}]^-$ соответственно. После облучения рентгеновскими лучами или электронами при $T = 77 \text{ K}$ дырки оказываются локализованными на этих центрах, образуя оптически- и парамагнитно-активные нейтральные центры $[\text{Li}]^0$ и $[\text{Na}]^0$. Оба центра имеют тетрагональную симметрию вдоль оси $\langle 100 \rangle$ со структурой $\text{Li}^+ - \text{O}^-$ и $\text{Na}^+ - \text{O}^-$. При различной обработке кристалла (термический отжиг, облучение электронами) могут быть созданы центры $[\text{Li}]^0$ с различной температурной стабильностью, но одинаковыми ЭПР-характеристиками. Этот феномен был объяснен в [7]: при нормальном росте кристалла ионы Li^+ равномерно распределяются по кристаллу. Соответствующие $[\text{Li}]^0$ -центры распадаются при $\sim 230 \text{ K}$. При высоких температурах или интенсивном облучении в кристалле возникают скопления ионов лития. Для зарядовой нейтральности дырки захватываются на соседние ионы кислорода, увеличивая долю $[\text{Li}]^0$, стабильных даже при $T > 295 \text{ K}$. Таким образом, $T = 230 \text{ K}$ является пределом температурной стабильности для изолированных $[\text{Li}]^0$ -центров.

Легирование монокристаллов MgO бериллием приводит к образованию различных Be -содержащих центров. В контексте настоящей работы следует отме-

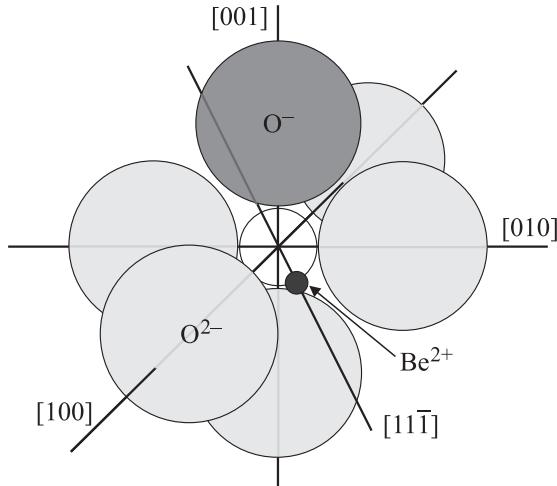


Рис. 1. Модель $[Be]^{+}$ -центра в MgO , базирующаяся на данных ЭПР.

тить два таких центра: $V_{\text{ОН}-\text{Ве}}$ — линейный дефект $\text{Be}^{2+}-\text{O}^{2-}-v_c-\text{OH}^{-}$ и $[Be]^{+}$ со структурой $\text{Be}^{2+}-\text{O}^{-}$, т.е. дырка, захваченная на ион кислорода около примесного иона Be^{2+} . Центр $[Be]^{+}$ создается облучением рентгеновскими лучами при температуре 77 К, его ЭПР-спектр лучше всего наблюдается при $T = 4$ К и высокой микроволновой мощности. $[Be]^{+}$ -центр (рис. 1) обладает тетрагональной симметрией с легким ортотромбическим искажением. Это искажение обусловлено нецентральной позицией замещающего Mg^{2+} маленького иона Be^{2+} (его ионные радиусы для координационных чисел 4 и 3 равны 0.41 и 0.3 Å). Центры $V_{\text{ОН}-\text{Ве}}$ создаются рентгеновским облучением при комнатной температуре, их спектр ЭПР также лучше всего наблюдается при комнатной температуре. Структура $V_{\text{ОН}-\text{Ве}}$ -центра представляет собой сумму структур $V_{\text{ОН}}$ и $[Be]^{+}$ -центров. В связи с наличием иона OH^{-} в составе центра нецентральная позиция Be^{2+} -иона никак не проявляется в структуре спектра ЭПР. Спектр характерен для центра тетрагональной симметрии. Однако нецентральность Be^{2+} -иона заметно влияет на другие свойства обсуждаемого центра.

3. Параметры дырочных центров

Сравним характеристики перечисленных дырочных центров. Кроме центров, модели которых надежно подтверждены данными ЭПР, в таблицу включен и до сих пор не зарегистрированный методом ЭПР центр $[\text{Ca}]^{+}$. Данные по Ве-содержащим центрам в таблице взяты из [8] ($V_{\text{ОН}-\text{Ве}}$) и [9] ($[Be]^{+}$). Температура термического разрушения $[Be]^{+}$ -центра, приведенная в [9], была определена неверно, так как последующие измерения показали, что это разрушение связано с электронными процессами. Согласно нашим последним ЭПР-измерениям,

разрушение $[Be]^{+}$ -центров за счет термического высвобождения дырок происходит при 195 К.

Центры в таблице расположены по величине сдвига их g -факторов $\Delta g_{\perp} = g_{\perp} - g_e$. Симметрия $[Be]^{+}$ -центра не является в точности аксиальной, поэтому мы вычисляли сдвиг g -фактора, используя $(g_x + g_y)/2$ вместо g_{\perp} . В первом приближении $\Delta g_{\perp} = 2|\lambda|/\Delta E$, где $g_e = 2.0023$ — g -фактор свободного электрона, $\lambda = -0.0167$ еВ — параметр спин-орбитального расщепления в O^{-} , а ΔE — расстояние между возбужденными $p_{x,y}$ - и p_z -состояниями парамагнитного иона или, другими словами, энергия внутриполярного перехода. Энергия внутриполярного перехода, вычисленная согласно этой формуле, приведена в четвертом столбце таблицы. E_{abs} — это экспериментально определенная энергия максимума полосы оптического поглощения. Как показано в [6], наблюдаемое оптическое поглощение дырочных центров связано с переходом от аксиальной O^{-} -дырки к экваториальной, например, путем так называемого межполярного перехода. Облучение рентгеновскими лучами или электронами при низких температурах ($T \leq 77$ К) кристаллов MgO , содержащих дырочные центры, приводит к появлению люминесценции в УФ- или ВУФ-спектральном диапазоне. Положение максимума полосы этой люминесценции, измеренное при 10 К, зависит от типа центров и приведено в таблице в столбце E_{lum} . В последнем столбце приведены температуры термического разрушения центров (во всех случаях использовалась эффективная скорость нагрева $\beta = 10$ К/min). Перечисленные выше параметры отражают основные свойства дырочных центров. Открытие Ве-содержащих дырочных центров расширило диапазон изменений этих параметров. Далее мы сравним параметры разных центров, отметив некоторые связывающие их полуколичественные закономерности.

3.1. Сдвиг g -фактора и оптическое поглощение. Величина сдвига g -фактора (дырочные центры характеризуются положительным знаком сдвига g_{\perp} относительно g -фактора свободных электронов g_e) зависит от величины аксиального кристаллического поля в области захваченной дырки: чем выше значение аксиального поля, тем меньше сдвиг g -фактора. Кроме сдвига g -фактора увеличенные расстояния между возбужденными орбитальными уровнями и основным уровнем проявляются в положении пика поглощения и через механизм Кронига-ван-Флека — в изменении временных параметров спин-решеточной релаксации. Последняя определяет наилучшую температуру для регистрации ЭПР-спектра дырочных центров. Так, уширение ЭПР-линий уже известных V -центров препятствует их наблюдению при комнатной температуре, однако эта температура является оптимальной для наблюдения спектров ЭПР центров типа $V_{\text{ОН}-\text{Ве}}$. С другой стороны, наилучшей температурой для ЭПР-измерений $[Be]^{+}$ -центров является ~ 4 К. Специфические свойства центров $V_{\text{ОН}-\text{Ве}}$ и $[Be]^{+}$, в частности малый сдвиг g -фактора у $V_{\text{ОН}-\text{Ве}}$,

Характеристики дырочных центров в кристалле MgO

Центр	Модель	Δg_{\perp}	$\Delta E, \text{eV}$	$E_{\text{abs}}, \text{eV}$	$E_{\text{lum}}, \text{eV}$	$T_{\text{decay}}, \text{K}$
$V_{\text{OH-Be}}$	$\text{Be}^{2+}-\text{O}^--v_c-\text{OH}^-$	0.0227 [8]	1.47	~ 3.2 [8]		400 [8]
V_{Al}	$\text{O}^--v_c-\text{O}^{2-}-\text{Al}^{3+}$	0.0363 [7]	0.92	2.33 [11]	5.2 [15]	375 [17]
V^-	O^--v_c	0.0363 [7]	0.92	2.33 [12]	5.2 [15]	420 [17]
V_F	$\text{O}^--v_c-\text{F}^-$	0.0367 [7]	0.91			345 [17]
V^0	$\text{O}^--v_c-\text{O}^-$	0.0372 [7]	0.90	2.37 [12]		345 [17]
V_{OH}	$\text{O}^--v_c-\text{OH}^-$	0.0375 [7]	0.89	2.23 [12]		335 [17]
$[\text{Be}]^+$	$\text{Be}^{2+}-\text{O}^-$	0.0433 [9]	0.77		6.2 [16]	195
$[\text{Li}]^0$	Li^+-O^-	0.0522 [7]	0.64	1.83 [13]	5.8 [15]	230 [17]
$[\text{Na}]^0$	Na^+-O^-	0.0702 [7]	0.48	1.58 [14]		190 [14]
$[\text{Ca}]^+$	$\text{Ca}^{2+}-\text{O}^-$				6.8	50

обусловлены тем, что ион Be^{2+} с существенно меньшим, чем у Mg^{2+} , ионным радиусом сдвигается от локализованной на ионе кислорода дырки, образуя тем самым эффективный электрический диполь в катионной позиции. Поэтому многие свойства центра $[\text{Be}]^+$ близки к свойствам $[\text{Li}]^0$ - и $[\text{Na}]^0$ -центров, хотя до захвата дырки первый являлся электрически нейтральным, а два других имели эффективный отрицательный заряд. Во всех трех случаях дырка в центре удерживается кулоновским взаимодействием.

Внутриполярные переходы между энергетическими уровнями парамагнитного иона O^- являются запрещенными, поэтому имеют весьма низкую интенсивность. Наблюдаемое оптическое поглощение дырочных центров обусловлено межполярными переходами между парамагнитными ионами и их лигандами, т. е. переходом дырки от иона O^- к окружающим его ионами O^{2-} . Соотношение измеренных энергий межполярных переходов и этих величин, вычисленных по сдвигу g -фактора, для разных дырочных центров варьируется очень мало и примерно равно 2.6 ± 0.3 . Это обстоятельство является причиной наблюдаемой взаимозависимости между

сдвигом g -фактора и положением полос оптического поглощения дырочных центров.

Рис. 2 демонстрирует зависимость между энергией полосы оптического поглощения и сдвигом g -фактора дырочных центров. Следует отметить, что указанное положение пика поглощения для центров $V_{\text{OH-Be}}$ является приближенным, так как оно было определено как разница между спектрами поглощения кристаллов MgO:Be (содержащих также заметное количество центров V_{OH}) и кристаллов MgO , сильно обогащенных водородом. Поэтому непрерывная линия на рисунке пригодна скорей для визуальной оценки. Тем не менее она может быть использована как полезная подсказка о положении оптического поглощения или о величине g -фактора, в случае если известна только одна из этих величин. Исходя из этих соображений на рис. 2 приведена предполагаемая точка для центра $[\text{Be}]^+$, откуда следует, что оптическое поглощение этих центров располагается около 2.0–2.1 eV и сильно перекрывает поглощением V_{OH} -центров. По-видимому, последнее обстоятельство не позволило до сих пор выделить полосу поглощения $[\text{Be}]^+$. С учетом ширины полосы поглощения (типичная ширина на полувысоте ~ 1.0 eV) оптическое поглощение кристаллов MgO , обусловленное дырочными центрами, простирается в диапазоне от менее чем 1 eV и до более чем 3.5 eV.

3.2. Рекомбинация электронов проводимости с дырками, локализованными около примесных ионов. Низкотемпературное облучение монокристаллов MgO , содержащих специально введенные примесные ловушки для дырок, фотонами с энергией $h\nu \geq E_g = 7.8$ eV, рентгеновскими лучами или пучком электронов приводит к созданию электронно-дырочных ($e-h$) пар. Высокоподвижные валентные дырки быстро локализуются около доминирующих дырочных центров захвата, в то время как электроны проводимости теряют избыток энергии и опускаются на дно зоны за счет быстрой колебательной релаксации. Вслед за этим полностью релаксированные электроны в основном рекомбинируют с локализованными дырками. Рис. 3 демонстрирует соответствующие широкие полосы люминесценции, зарегистрированные через двой-

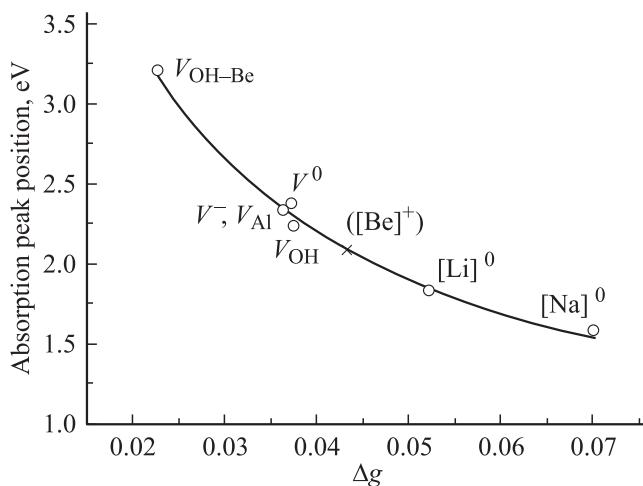


Рис. 2. Зависимость положения оптической полосы поглощения от сдвига g -фактора для дырочных центров в MgO . Сплошная линия приведена для визуальной оценки.

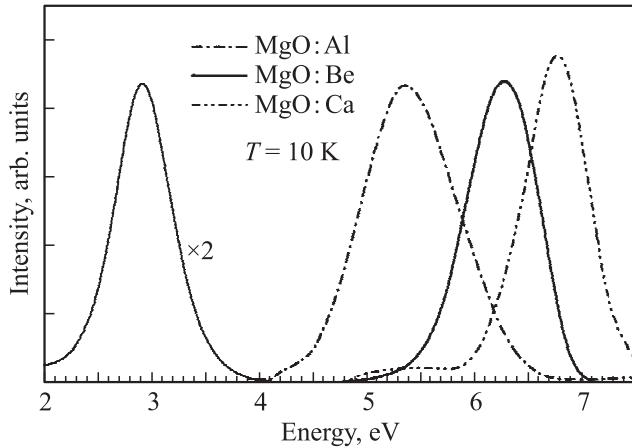


Рис. 3. Катодолюминесценция монокристаллов MgO , легированных ионами Al, Be или Ca.

ной ВУФ-монохроматор при облучении легированных монокристаллов MgO электронами с энергией 10 keV при 10 K. Эти же полосы люминесценции наблюдаются и при облучении кристалла синхротронным излучением 10–30 eV при 6–10 K. Широкая полоса излучения с максимумом при ~ 6.8 eV соответствует рекомбинационной люминесценции в $MgO:Ca$. Это свечение не наблюдается в чистых кристаллах MgO и поэтому не может рассматриваться как люминесценция автолокализованных экситонов. Максимум полосы рекомбинационной люминесценции в $MgO:Be$ приходится на область более низких энергий (~ 6.2 eV). Интенсивность обоих рекомбинационных свечений резко уменьшается (более чем на три порядка) в течение ~ 1 s после прекращения облучения электронами. Наблюданная при этом слабая длительная фосфоресценция характерна для туннельной рекомбинации между пространственно разделенными локализованными электронами и дырками. Последующий нагрев облученного $MgO:Be$ с постоянной скоростью $\beta = 10$ K/min от 10 K до $T \geq 190$ K вызывает разрушение $[Be]^{+}$ -центров за счет освобождения дырок и восстановления Be^{2+} , занимающих катионные узлы. Освободившиеся дырки рекомбинируют с электронами, все еще локализованными на различных примесных центрах и структурных дефектах, с появлением, например, свечения 2.9 eV, которое особенно интенсивно в пластически деформированных образцах и предположительно связано с наличием бивакансий.

Термическое разрушение дырочных центров обусловлено освобождением локализованных дырок за счет тепловых флуктуаций и приводит к появлению пика рекомбинационной люминесценции. Хотя за процессом термического разрушения можно следить с помощью метода ТСЛ или импульсного отжига сигнала ЭПР соответствующих центров, энергии активации процесса до сих пор определены лишь для нескольких центров. Поэтому в таблице в качестве параметра процесса термического разрушения используется температура раз-

рушения, а не энергия активации. Из-за идентичности спектров ЭПР для V^- - и V_{Al} -центров (возможно, и других V_M -центров, где M — трехвалентный катион) есть некая путаница в этих данных, и к приводимой в литературе температуре разрушения V^- -центров следует относиться с осторожностью. Приведенное в таблице значение 420 K основывается на наших собственных ЭПР-измерениях.

Процессы термического распада и рекомбинационной люминесценции связаны между собой посредством простой модели для акцепторных центров (Schön-Klasens). Образующиеся при низкотемпературном облучении кристаллов MgO рентгеновскими лучами или пучком электронов дырки входят в состав дырочных центров, а электроны захватываются в основном катионными примесями



В процессе облучения кристалла или при термическом освобождении электронов из отмеченных выше центров захвата (например, термическое разрушение Cr^{1+} -центров происходит при ~ 190 K) наблюдается рекомбинационная люминесценция в УФ- и ВУФ-спектральных областях. Спектральное положение полосы люминесценции сильно зависит от типа дырочных центров. На рис. 3 приведены полосы катодолюминесценции, связанные с V_{Al} - и $[Be]^{+}$ -центрами. На рисунке приведены также полоса люминесценции при 2.9 eV, наблюдавшаяся во всех образцах и связанные с деформацией кристаллической решетки, и полоса люминесценции, появляющаяся в легированном кальцием кристалле MgO . Последняя обсуждается в следующем разделе.

На рис. 4 приведена упрощенная энергетическая диаграмма кристалла MgO , содержащего различные дырочные центры. Положение энергетических уровней, связанных с соответствующими центрами, внутри зоны

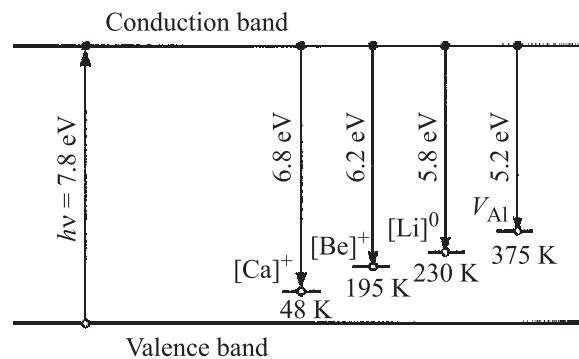


Рис. 4. Диаграмма энергетических уровней для различных дырочных центров в кристалле MgO , основанная на положении соответствующей полосы катодолюминесценции в кристалле. Указана также температура разрушения соответствующего центра.

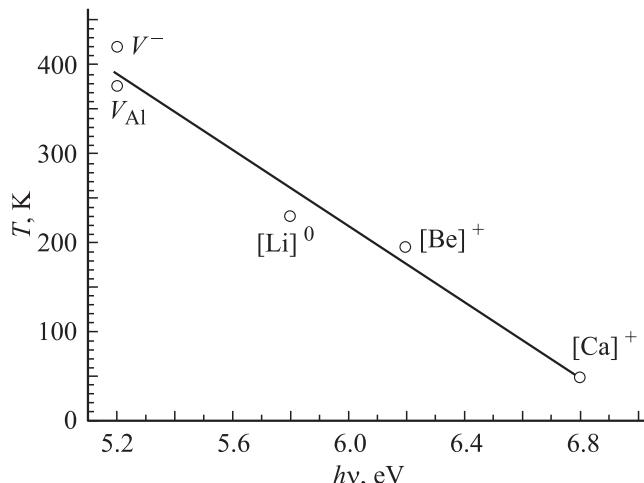
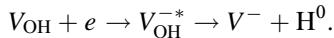


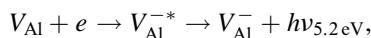
Рис. 5. Взаимосвязь между энергией пика рекомбинационной люминесценции и температурой термического разрушения дырочных центров в MgO.

запрещенных энергий соответствует максимуму полосы электронной рекомбинационной люминесценции, возникающей при облучении кристалла электронами 10 keV при 10 K. В соответствии с этой энергетической диаграммой между энергией люминесценции и глубиной центра захвата для дырки (т.е. температурой разрушения центра) наблюдается приблизительно линейная зависимость. Эта зависимость приведена на рис. 5.

Люминесценция возникает при облучении кристалла электронами 10 keV при 10 K благодаря рекомбинации подвижных электронов проводимости с локализованными дырками. Термическое разрушение дырочных центров происходит при термическом освобождении дырок из ловушек и сопровождается дырочной рекомбинационной люминесценцией. Следует отметить, что в отличие от других центров V -типа в кристаллах MgO с доминирующим содержанием V_{OH} -центров наблюдается очень слабая рекомбинационная люминесценция. Возможной причиной этого может быть уже отмеченный выше процесс



В случае других V -центров (например, V_{Al} -центров) рекомбинация подвижных электронов приводит к рекомбинационной люминесценции в УФ-диапазоне



в то время как для случая V_{OH} -центров канал создания дефектов очень эффективен и является доминирующим.

В заключение этого подраздела следует подчеркнуть, что в кристаллах MgO существует два типа дырочных ловушек — с эффективным зарядом или нейтральными относительно идеальной кристаллической решетки. Щелочно-земельные примесные ионы Be^{2+} и Ca^{2+} , занимающие регулярные катионные узлы (т.е. $[\text{Be}]^0$ - и $[\text{Ca}]^0$ -центры), и бивакансии являются тремя примерами

нейтральных дырочных ловушек. При захвате образующихся при облучении дырок они преобразуются в заряженные дырочные центры. До сих пор детально были изучены лишь $[\text{Be}]^+$ -центры. В настоящей работе мы исследовали процессы создания и термического разрушения $[\text{Ca}]^+$ -центров.

3.3. $[\text{Ca}]^+$ -центр и автолокализация дырок. Примесные ионы Ca^{2+} замещают в MgO регулярные катионы и образуют твердый раствор замещения с концентрацией ионов кальция вплоть до нескольких at.%. Ионный радиус Ca^{2+} , окруженного шестью O^{2-} , больше, чем у Mg^{2+} (1.14 и 0.86 Å соответственно). Поэтому легирование MgO ионами Ca^{2+} вызывает расширение кристаллической решетки. Понятно, что расположенные в катионных узлах ионы Ca^{2+} не могут служить ловушками для электронов проводимости, так как энергия ионизации E_{ion} свободного Ca^+ на 3 eV меньше, чем для Mg^+ . С другой стороны, величина E_i для Be^+ примерно на 3 eV выше, чем для Mg^+ , и в принципе электроны могут быть захвачены на Be^{2+} . Однако эффективное сечение захвата электронов на Be^{2+} по крайней мере в десятки раз ниже, чем эффективное сечение рекомбинации для сложных кулоновских центров, образующихся при локализации дырок около ионов Be^{2+} .

Проблема автолокализации дырок в MgO изучается в течение длительного времени. В работе [18] люминесцентная полоса при 6.9 eV в монокристаллах MgO была интерпретирована как люминесценция автолокализованных или по крайней мере релаксированных экситонов. С другой стороны, согласно теоретическим расчетам, дырки не могут автолокализоваться в объеме MgO, но процесс автолокализации возможен в менее упорядоченных местах (углы, уступы и т.д.) на (100)-поверхности MgO [19,20]. Последний вывод согласуется и с экспериментальными данными о высокой подвижности дырок в объеме MgO [21].

Полоса люминесценции при 6.8 eV была обнаружена в легированных кальцием кристаллах MgO и предположительно приписана $[\text{Ca}]^+$ -центру (замещающий Mg^{2+} ион Ca^{2+} и дырка на соседнем ионе кислорода) [22]. Для подтверждения этого вывода, противоречащего приписыванию свечения при ~ 6.9 eV в номинально чистых монокристаллах MgO автолокализованным экситонам [18], в нашей лаборатории были проведены дополнительные исследования кристаллов MgO:Ca (~ 200 ppm). Кристалл был сначала выращен из исходных компонентов высокого уровня чистоты с применением разновидности метода дуговой плавки, а затем наиболее чистая часть полученного кристалла была использована в качестве сырья для рекристаллизации. Такая процедура позволяет дополнительно уменьшить концентрацию неконтролируемым примесей в MgO:Ca. По данным работы [23] в спектре фотолюминесценции кристалла MgO высокой чистоты доминирует квазилинейчатое свечение свободных экситонов при 7.68–7.70 eV, а полоса излучения в области 6.8 eV отсутствует. С другой стороны, в кристаллах MgO:Ca зарегистрированы квазилинейчатое

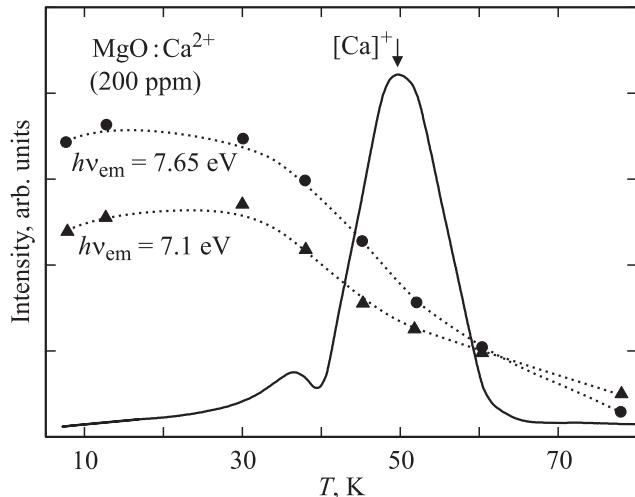


Рис. 6. Температурная зависимость интенсивности стационарной люминесценции, измеренной для квазилинейчатого свечения 7.65 eV (кружки) и широкополосного свечения при 7.1 eV (треугольники) при возбуждении MgO :Са синхротронным излучением 25 eV, а также кривая ТСЛ (сплошная линия) для предварительно облученного рентгеном при 6 K кристалла MgO :Са ($\beta = 10$ K/min).

свечение 7.65 eV (т.е. смещенное в область низких энергий относительно свечения свободных экситонов) и широкополосное свечение при 6.8 eV. Интенсивность широкополосного свечения уменьшается параллельно с уменьшением концентрации примесных ионов кальция. Свечение 6.8 eV эффективно возбуждается синхротронным излучением 7–40 eV, т.е. как ниже края фундаментального поглощения, так и при фотосоздании свободных экситонов или разделенных электронов и дырок (межзонные переходы) [24]. Эффективность свечения 6.8 eV особенно высока при 25–30 eV, когда значения коэффициента поглощения относительно малы, что уменьшает выход электронов проводимости на поверхность. Кроме того, при энергии возбуждающего фотона, превышающей величину ~ 24 eV, осуществляется процесс размножения e - h -пар, когда один поглощенный фотон создает две или даже более e - h -пар [24,25].

На рис. 6 приведены температурные зависимости интенсивности люминесценции, измеренной для квазилинейчатого свечения 7.65 eV и широкополосного свечения с максимумом при 6.8 eV (полуширина полосы ~ 0.8 eV, реальное измерение осуществлено для 7.1 eV) при стационарном возбуждении кристалла MgO :Са синхротронным излучением 25 eV, когда селективно создаются разделенные электроны и дырки. Величина коэффициента поглощения при 25 eV существенно ниже, чем в области начала межзонных переходов, и фотоны 25 eV возбуждают достаточно удаленные от поверхности области кристалла. Тепловое тушение свечений начинается выше ~ 40 K, а к 50 K интенсивности уменьшаются в 2 раза. Для выяснения процессов, ответственных

за тепловое тушение, была измерена ТСЛ кристалла MgO :Са, предварительно облученного рентгеном (50 kV, глубина проникновения рентгеновских лучей превышает толщину образца) при 6 K. Кривая ТСЛ была измерена для свечения 2.9 eV при скорости нагрева $\beta = 10$ K/min. Свечение 2.9 eV доминирует в пике ТСЛ 48 K, в то время как пик ТСЛ при ~ 36 K наиболее четко регистрируется в УФ-свечении. ТСЛ регистрировалась на фоне слабой и температурно-независимой туннельной фосфоресценции со сложным спектральным составом. Аналогичная кривая ТСЛ была зарегистрирована ($\beta = 10$ K/min) для MgO :Са, облученного электронами 6 keV при 6 K. Анализ температурных зависимостей стационарной фотолюминесценции, а также кривых ТСЛ подтверждает утверждение, что $[Ca]^{+}$ -центры создаются в облученном MgO :Са вследствие захвата дырок примесными ионами Ca^{2+} , занимающими регулярные катионные узлы. Термическая ионизация $[Ca]^{+}$ -центров идет при $T \geq 50$ K. Делокализация дырок вызывает резкое ослабление свечения 6.8 eV, так как освобождающиеся с $[Ca]^{+}$ -центров дырки могут мигрировать, например, к все еще локализованным электронам и рекомбинировать с ними. Последний процесс проявляется и в пике ТСЛ ~ 48 K, регистрируемом в предварительно облученном MgO :Са — освобождающиеся при нагреве дырки излучательно (свечение 2.9 eV) рекомбинируют с локализованными электронами.

Очевидно, что локализация дырки в монокристалле MgO может происходить только в областях нерегулярностей решетки. Например, $[Li]^{0-}$ - и $[Na]^{0-}$ -центры образуются после облучения кристалла из соответственно $[Li]^{-}$ - и $[Na]^{-}$ -центров, изначально присутствующих в выращенном кристалле. V -типа центры образуются из V_{OH}^{-} -центров, тоже возникающих в процессе выращивания кристалла. В общем случае ряд дырочных центров можно выстроить в порядке уменьшения силы стабилизирующего дырку кулоновского взаимодействия, что проявляется в сдвиге g -фактора: электрический диполь ($[Be]^{+}$ -центр), кулоновское взаимодействие с электрическим диполем, катионная вакансия и, наконец, катионная вакансия с электрическим диполем (V_{OH-Be}), $[Be]^{+} \rightarrow [Na]^{0} \rightarrow [Li]^{0} \rightarrow V_{OH} \rightarrow V_{Al} \rightarrow V^{0} \rightarrow V^{-} \rightarrow V_{OH-Be}$.

„Одноким“ членом этой группы является $[Be]^{+}$ -центр: примесный ион Be^{2+} не имеет отрицательного заряда относительно решетки и не является кулоновской ловушкой для дырки. Однако ввиду малости ионного радиуса Be^{2+} смещается из центра катионного узла, и за счет его нецентрального положения образуется электрический дипольный момент. При облучении MgO :Be дырки локализуются благодаря их взаимодействию с образовавшимися диполями, и за счет поляризации окружающей ион Be^{2+} решетки глубина потенциальной ямы становится достаточной для устойчивой локализации дырки.

В связи с изложенным выше весьма поучительным было исследование процессов локализации дырок в

кристаллах $\text{MgO}:\text{Ca}$. Ион Ca изовалентен с Mg , но ионный радиус $r_{\text{Ca}} = 1.14 \text{ \AA}$ существенно превышает $r_{\text{Mg}} = 0.86 \text{ \AA}$. Большой ионный радиус является причиной локального искажения в катионном узле, что и делает возможным локализацию дырки на соседнем ионе O^{2-} с образованием $[\text{Ca}]^+$ -центра. Этим и обусловлено появление люминесценции 6.8 eV (рис. 6). Согласно нашим экспериментальным данным, пик ТСЛ при 48 K соответствует термическому разрушению $[\text{Ca}]^+$ -центров. Однако решающим доводом будет регистрация сигнала ЭПР $[\text{Ca}]^+$ -центров, что в настоящее время технически затруднено из-за необходимости облучения $\text{MgO}:\text{Ca}$ и регистрации ЭПР-спектра при $T < 30 \text{ K}$. Но даже в случае регистрации ЭПР-спектра идентификация $[\text{Ca}]^+$ -центра не будет однозначной, так как этот спектр не имеет суперсверхтонкой структуры. Все-таки, используя взаимозависимость параметров дырочного центра (см. таблицу и приведенный выше анализ), можно предсказать параметры ЭПР-спектра $[\text{Ca}]^+$ -центров. Их спектр ЭПР следует ожидать в области g -фактора $g_{\perp} = 2.06-2.10$ при $T < 4 \text{ K}$. Следует отметить, что переориентация дырочного центра идет уже при температуре жидкого гелия. Если частота перескоков превысит частоту микроволнового поля спектрометра, то положение одиночной изотропной линии ожидается при $g = 2.05$.

4. Заключительные замечания

Ввиду подобия микроструктуры различных дырочных центров, основной которых является ион O^- в регулярном анионном узле, характеристики дырочных центров в MgO — величины g -фактора, положения полос поглощения и люминесценции, температуры разрушения — являются взаимосвязанными, и можно выявить некоторые полукаличесственные зависимости между этими параметрами. Эти зависимости полезны для оценки положения полос поглощения или рекомбинационной люминесценции уже известных центров, а также для предсказания свойств еще не обнаруженных дырочных центров.

Представляет интерес сравнение процессов локализации дырки около примесных ионов Be^{2+} и Ca^{2+} в MgO со случаем примесных ионов Na^+ и Rb^+ (их ионные радиусы больше, чем у K^+) в KCl . Так называемые V_{KA} -центры (дырка, локализованная около примесного катиона, см., например, [2]) эффективно создаются в $\text{KCl}:\text{Na}$, в то время как в кристаллах $\text{KCl}:\text{Rb}$ аналогичные центры не зарегистрированы. Согласно данным люминесцентных исследований, в кристаллах $\text{MgO}:\text{Ca}$ осуществляется локализация дырки около Ca^{2+} , замещающего в катионном узле ион Mg^{2+} с меньшим ионным радиусом. Понятно, что эффект поляризации решетки дыркой в области примесного иона в оксидах металлов существенно более силен, чем в ЩГК, легированных изовалентными щелочными металлами. В результате

локализация дырки (или экситона) в MgO происходит даже около примесных ионов, ионный радиус которых превышает радиус регулярного катиона. Так как Ca^{2+} не служат электронными ловушками, рекомбинация мобильных электронов проводимости, создаваемых при облучении $\text{MgO}:\text{Ca}$ фотонами $h\nu > E_g$, с локализованными дырками приводит к интенсивной широкополосной люминесценции с максимумом при 6.8 eV (рис. 3).

Величина эффективного поперечного сечения для рекомбинации электронов с заряженными центрами $[\text{Be}]^+$ и $[\text{Ca}]^+$ по крайней мере на два порядка выше, чем для рекомбинации с нейтральными дырочными центрами. Энергия, освобождающаяся при рекомбинации холодных электронов (релаксированных до дна зоны проводимости) с $[\text{Be}]^+$ и $[\text{Ca}]^+$, недостаточна для создания пары френкелевских дефектов в MgO , т.е. энергия создания френкелевской пары превышает ширину энергетической щели ($E_{\text{FH}} > E_g$). Однако в рекомбинациях с $[\text{Be}]^+$ и $[\text{Ca}]^+$ участвуют и нерелаксированные (горячие) электроны проводимости, что в принципе может приводить к созданию френкелевских дефектов. Такие горячие рекомбинации конкурируют с процессом размножения $e-h$ -пар, когда достаточно горячий электрон проводимости (или горячая валентная дырка) способен создать вторичную пару $e-h$ (см., например, [25]). Ширина валентной зоны в MgO около 6 eV [26], и горячие валентные дырки не вызывают размножения $e-h$ -пар. Согласно тщательным экспериментальным исследованиям, вторичные $e-h$ -пары эффективно создаются, если энергия возбуждающих фотонов $h\nu \approx 25-30 \text{ eV}$. Итак, энергия нерелаксированных электронов проводимости, могущих участвовать в объеме кристалла в горячих рекомбинациях вместо процесса размножения, ограничена пределом 11–16 eV. Поэтому освобождаемая при рекомбинации таких электронов с $[\text{Be}]^+$ - или $[\text{Ca}]^+$ -центрами энергия составляет до 19–24 eV и в принципе достаточна для неударного создания пары френкелевских дефектов около $[\text{Be}]^+$ или $[\text{Ca}]^+$. Поведение кислородных интерстициалов в кристаллах MgO рассмотрено в теоретической работе [27], а экспериментальные проявления этих интерстициалов обнаружены в рентгеновских образцах. Стабильные до 700 K [28] кислородные интерстициалы могут создаваться, например, с участием горячих электронов и $[\text{Be}]^+$, $[\text{Ca}]^+$ или других дырочных центров. Следует отметить, что особенно благоприятные условия для создания дефектов посредством горячих $e-h$ -рекомбинаций возникают при облучении кристаллов MgO тяжелыми высоконергетичными ионами, когда в треках ионов наблюдается экстремально высокая плотность электронных возбуждений ($e-h$ -пар). Предстоит дальнейшее исследование таких процессов.

Авторы выражают глубокую благодарность академику АН Эстонии С.Б. Лущику, а также М. Кирму за стимулирующий интерес к работе и плодотворные дискуссии.

Список литературы

- [1] T.G. Castner, W. Käenzig. *J. Phys. Chem. Solids* **3**, 178 (1957).
- [2] D. Schoemaker. *Phys. Rev. B* **7**, 786 (1973).
- [3] K.S. Song, R.T. Williams. *Self-trapped excitons*. Second Edition. Springer, Berlin (1996). 410 p.
- [4] Ч.Б. Лущик, А.Ч. Лущик. *Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах*. Наука, М. (1989). 264 с.
- [5] B. Henderson, E. Wertz. *Adv. Phys.* **17**, 749 (1968).
- [6] O.F. Schirmer. *J. Phys.: Cond. Matter* **18**, R667 (2006).
- [7] Y. Chen, M.M. Abraham. *J. Phys. Chem. Solids* **51**, 747 (1990).
- [8] S.A. Dolgov, V. Isakhanyan, T. Kärner, A. Maaroos, S. Nakonechnyi. *J. Phys.: Cond. Matter* **14**, 8881 (2002).
- [9] S.A. Dolgov, V. Isakhanyan, T. Kärner, A. Maaroos, S. Nakonechnyi. *J. Phys.: Cond. Matter* **15**, 6871 (2003).
- [10] W.C. Mackrodt, R.F. Stewart. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **12**, 5015 (1979).
- [11] M.J. Norgett, A.M. Stoneham, A.P. Pathak. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **10**, 555 (1977).
- [12] L.A. Kappers, F. Dravnieks, J.E. Wertz. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **7**, 1387 (1974).
- [13] O.F. Schirmer. *J. Phys. Chem. Solids* **32**, 499 (1971).
- [14] M.M. Abraham, Y. Chen, J.L. Kolopus, H.T. Tohver. *Phys. Rev. B* **5**, 4945 (1972).
- [15] К.А. Калдер, Т.Н. Кярнер, Ч.Б. Лущик, А.Ф. Малышева, Р.В. Миленина. *ЖПС* **25**, 639 (1976).
- [16] S.A. Dolgov, V. Isakhanyan, T. Kärner, P. Liblik, A. Maaroos, S. Nakonechnyi. *Rad. Meas* **38**, 699 (2004).
- [17] Т.Н. Кярнер, А.Ф. Малышева, А.А. Маароос, В.В. Мюрк. *ФТТ* **22**, 1178 (1980).
- [18] Z.A. Rachko, J.A. Valbis. *Phys. Status Solidi B* **93**, 161 (1979).
- [19] A.L. Shluger, R.W. Grimes, C.A. Catlow, N. Itoh. *J. Phys.: Cond. Matter* **3**, 8027 (1991).
- [20] D.M. Ramo, A.L. Shluger, J.L. Gavartin, G. Bersuker. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 155 504 (2007).
- [21] M. Elango, J. Prulmann, A.P. Zhurakovski. *Phys. Status Solidi B* **115**, 399 (1983).
- [22] Э.Х. Фельдбах, Ч.Б. Лущик, И.Л. Куусманн. *Письма в ЖЭТФ* **39**, 54 (1984).
- [23] E. Feldbach, I. Kuusmann, G. Zimmerer. *J. Lumin.* **24/25**, 433 (1981).
- [24] M. Kirm, A. Lushchik, Ch. Lushchik, E. Vasil'chenko. *ESC Proc. PV* **98-24**, 267 (1998).
- [25] M. Kirm, E. Feldbach, T. Kärner, A. Lushchik, Ch. Lushchik, A. Maaroos, V. Nagirnyi, I. Martinson. *Nucl. Instr. Meth. B* **141**, 431 (1998).
- [26] A. Lushchik, Ch. Lushchik, M. Kirm, V. Nagirnyi, F. Savikhin, E. Vasil'chenko. *Nucl. Instrum. Meth. B* **250**, 330 (2006).
- [27] T. Brudevoll, E.A. Kotomin, N.E. Christensen. *Phys. Rev. B* **53**, 7731 (1996).
- [28] L.E. Halliburton, L.A. Kappers. *Solid State Commun.* **26**, 111 (1978).