

## Структура люминесценции автолокализованного экситона в кристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

© Б.Р. Намозов, М.Э. Фоминич, В.В. Мюрк\*, Р.И. Захарченя

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

\*Institute of Physics,  
EE2400 Tartu, Estonia

Кристаллы оксида алюминия  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  — лейкосапфир (сапфир) характеризуются яркой самоактивированной люминесценцией с максимумом интенсивности при 7.5 eV (165 nm). В работе [1] предполагалось, что полоса люминесценции при 7.5 eV, является свечением электрон-дырочной рекомбинации. В наших работах [2,3] относительно полосы люминесценции при 7.5 eV в сапфире были выдвинуты предположения о свечении автолокализованных экситонов (АЛЭ) с одноцентровой дырочной структурой  $O^-$ .

Исследования длинноволнового края фундаментального поглощения (ДКФП) показали (см. рис. 1, кривые 5–7), что он подчиняется известному правилу Урбаха с характерными параметрами  $E_0 = 9.0\text{ eV}$ ,  $\alpha_0 = 10^5\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sigma_0 = 0.64$  [3]. На рис. 1 (кривая 8) приведен спектр люминесценции кристаллов сапфира, из которого видно, что коротковолновой спад полосы люминесценции 7.5 eV перекрывается с урбаховским хвостом экситонного поглощения. В коротковолновой области этого свечения наблюдается особенность — “плечо” при 9.0 eV, спектрально совпадающая с  $E_0$ . Полоса с максимумом при 7.5 eV имеет полуширину 0.8 eV, и ее интенсивность при температурах  $T \geq 45\text{ K}$  обнаруживает тушение с энергией активации  $E_a \approx 0.025\text{ eV}$ . Квантовый выход люминесценции в полосе при 7.5 eV, составляет не менее 20% при возбуждении фотонами 9.0 eV.

Кинетические измерения свечения полосы 7.5 eV (см. вставку в рис. 1) показали присутствие трех компонентов затухания  $\tau$  (22 nS, 230 nS и  $\geq 2000\text{ nS}$ ) люминесценции с незначительными ( $\leq 100\text{ meV}$ ) спектральными отличиями [4]. Их температурные зависимости выявили близкие значения энергии активации  $\sim 25$ ,  $\sim 20$  и  $\sim 18\text{ meV}$ , соответственно. В быстром ( $\sim 22\text{ nS}$ ) компоненте свечения выделяется более половины светосуммы.

В интервале температур от 4 K до 110 K степень линейной поляризации этого свечения меняется слабо от 35% до 30% (при наблюдении перпендикулярно оптической оси кристалла), и начинает резко снижаться при температуре кристалла  $\geq 110\text{ K}$ . Отметим также, что интенсивность свечения полосы рентгенолюминесценции при 7.5 eV в направлении параллельно  $C_3$  в несколько раз больше, чем перпендикулярно  $C_3$ .

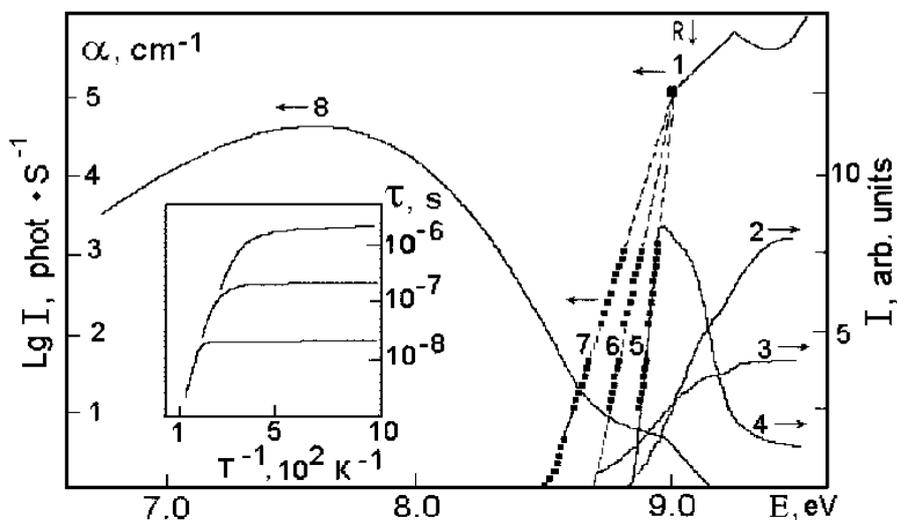
Люминесценция полосы 7.5 eV эффективно возбуждается на краю собственного поглощения, а именно, в области спектра 8.9–9.25 eV (см. рис. 1, кривая 4). Из рисунка видно, что длинноволновый край спектра возбу-

ждения полосы 7.5 eV совпадает с урбаховским хвостом ДКФП. Там же, для сравнения, приведена область спектра экситонного поглощения ( $R$ ) и спектр возбуждения люминесценции  $\text{Ce}^{3+}$  при 5 K. При комнатной температуре спектр возбуждения люминесценции  $\text{Ce}^{3+}$  подобен спектру возбуждения полосы 7.5 eV. Коротковолновый спад спектра возбуждения полосы 7.5 eV совпадает с ростом спектра создания термостимулированной люминесценции (электрон-дырочных пар) при 5 K, а также спектра возбуждения свечения цериевых центров (рис. 1, кривая 2).

Кристаллы  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  со сложной структурой ( $D_{3d}^6\text{-}R3c$ ) и с 10 атомами в элементарной ячейке по типу химической связи относятся к ионным, хотя ковалентность в них составляет примерно 20%. Отметим, что важной особенностью данной структуры является более низкая симметрия позиций анионов (кислорода) —  $C_2$  чем катионов —  $\text{Al}^{3+}$  ( $C_3$ ). Согласно расчетам [5], валентная зона образуется из  $2p$ -состояний кислорода, причем в кристаллическом поле столь низкой симметрии —  $C_2$  происходит полное расщепление  $p$ -состояний. При координационном числе 4 одна из  $p$ -орбиталей кислорода оказывается несвязывающего типа, а другая повернута под углом  $45^\circ$  к оптической оси —  $C_3$ .

Сравнивая спектры фотопроводимости со спектром отражения, авторы [6] пришли к выводу, что пик отражения при 9.2 eV в сапфире имеет экситонную природу. Известно, что параметр  $\sigma_0$  характеризует силу электрон-фононного взаимодействия [7]. ДКФП сапфира формируется экситонным состоянием с сильным электрон-фононным взаимодействием, приводящим к автолокализации, о чем свидетельствует малая величина  $\sigma_0 = 0.64$ .

Спектрально-кинетические данные выявили характерные особенности широкополосной люминесценции кристаллов сапфира с максимумом при 7.5 eV: 1) высокий квантовый выход (20%), 2) большой стоков сдвиг, 3) отсутствие селективных полос в области прозрачности кристалла, 4) наличие в кинетике компонента с экспоненциальным законом затухания, 5) генетическая связь с областью экситонного поглощения, 6) замораживание передачи энергии к примесным центрам. Как известно, таким набором свойств обладают полосы люминесценции АЛЭ в щелочно-галоидных кристаллах [8]. На основе этих характеристик мы можем утверждать, что полоса свечения 7.5 eV есть проявление АЛЭ в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Наблюдаемая нами особенность при 9.0 eV совпадает



**Рис. 1.** Оптические спектры кристаллов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  на краю фундаментального поглощения: 1 — спектр поглощения, 2 — спектр возбуждения свечения центров при 5 К, 3 — спектр создания ТСЛ при 5 К, 4 — спектр возбуждения люминесценции полосы 7.5 eV, 5–7 — спектр урбаховского края фундаментального поглощения при 80, 200 и 300 К соответственно, 8 — спектр люминесценции. На вставке приведена температурная зависимость трех компонентов кинетики затухания полосы люминесценции при 7.5 eV.

с состоянием свободного экситона. Независимость ее интенсивности от температуры и достаточно короткое время жизни ( $< 0.3$  нс) указывают на "горячий" характер свечения. Следовательно, автолокализация экситона в сапфире происходит безбарьерно.

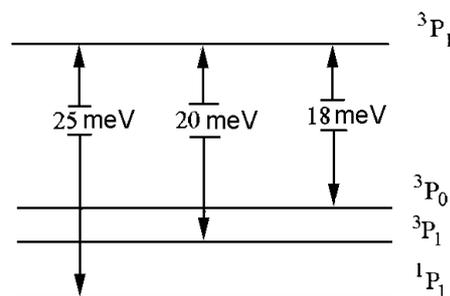
Рансиман предположил, что два  $\sigma$ -компонента свечения ориентированы параллельно, а другие  $\sigma$ - и  $\pi$ -компоненты — перпендикулярно оптической оси [1]. Наши прямые измерения подтвердили предположение Рансимана, что линейная поляризация ( $\pi$ -компонент) свечения направлена перпендикулярно оптической оси. Определенное нами значение степени линейной поляризации свечения  $\sim 30\%$  ( $T = 5$  К) и  $35\%$  ( $T = 80$  К) в направлении перпендикулярно  $C_3$  в кристалле указывает на присутствие также свечения  $\sigma$ -характера.

Температурные зависимости светосуммы и поляризации свечения АЛЭ указывают на механизмы, влияющие на релаксацию электронных возбуждений в кристалле. Температурное тушение интенсивности свечения при  $T \geq 45$  К вызвано, скорее всего, ветвлением электронных возбуждений [9]. В интервале температур от 5 К до 110 К степень линейной поляризации свечения АЛЭ слабо меняется, что аналогично температурному ходу быстрого (22 нс) компонента свечения. Из этого следует, что компонент свечения АЛЭ с наиболее коротким временем затухания имеет  $\pi$ -характер поляризации перпендикулярно  $C_3$ , и естественно,  $\sigma$ -характер параллельно  $C_3$ .

Приведенные выше факты подтверждают правомочность гипотезы об образовании в кристаллах сапфира АЛЭ с дырочной компонентой  $O^-$ . Ион  $O^-$  имеет термы  ${}^2P_{1/2}$  и  ${}^2P_{3/2}$ , которые в кристаллическом поле расщепляются. Экситон, образованный из такой дырки и  $s$ -электрона, имеет состояния с термами  ${}^3P_2$ ,  ${}^3P_1$ ,  ${}^3P_0$

и  ${}^1P_1$ . Мы считаем, что эти термы полностью расщепляются в ходе релаксации экситона в АЛЭ. В зависимости от состояния АЛЭ характер люминесцентного перехода является: запрещенным —  ${}^3P_1$ , частично разрешенным —  ${}^3P_2$ ,  ${}^3P_0$  и разрешенным —  ${}^1P_1$ .

В элементарной ячейке сапфира можно выделить квазимолекулу  $Al_4O$ , где каждый ион  $Al^{3+}$  связан с ионом  $O^{2-}$ . При создании экситона в квазимолекуле  $O^{2-} Al_4O$  электрон переходит от иона кислорода к одному из четырех ионов алюминия, и может вращаться вокруг кислорода. В ходе релаксации дырка смещается из равновесного положения в сторону одной из связей Al–O. Электрон в свою очередь также локализуется около смещенной из положения равновесия дырки. Сопоставление поляризационных и кинетических параметров свечения позволяет говорить о том, что в интервале температур  $6\text{ К} \leq T \leq 110\text{ К}$  АЛЭ в первую очередь аннигилирует из состояния  ${}^1P_1$ . При температурах ниже 50 К в свечении АЛЭ проявляются и состояния  ${}^3P_2$ ,  ${}^3P_0$ . Запрещенному



**Рис. 2.** Энергетическая структура автолокализованного экситона.

переходу из состояния  $^3P_1$  соответствует случай, когда дырка локализована на несвязывающей орбитали иона кислорода (рис. 2).

Авторы благодарны Б.П. Захарчене за постоянное внимание к работе.

Работа поддержана грантами РФФИ № 95-02-047760а и МНТП № 5-15.

## Список литературы

- [1] W.A. Runciman. *Solid State Commun.* **6**, 537 (1968).
- [2] А.И. Кузнецов, Б.Р. Намозов, В.В. Мюрк. *ФТТ* **27**, 10, 3030 (1985).
- [3] А.И. Кузнецов, Б.Р. Намозов, В.В. Мюрк. *Изв. АН ЭССР. Физика. Математика* **36**, 193 (1987).
- [4] В.В. Мюрк, К.М. Исмаилов. *ФТТ* **35**, 2, 498 (1993).
- [5] I.P. Batra. *J. Phys. C.: Sol. Stat. Phys.* **15**, 5399 (1982).
- [6] Э.Р. Ильмас, А.И. Кузнецов. *ФТТ* **14**, 6, 1464 (1972).
- [7] M.V. Kurik. *Phys. Stat. Sol.* **8**, 9 (1971).
- [8] Ch.B. Lushchik. In: *Excitons* / Ed. E. Rashba and M. Sturge. North-Holland, Publ. Conf. (1982). P. 505.
- [9] V. Murk, B. Namozov, N. Yaroshevich. *Rad. Measur.* **24**, 4, 371 (1995).