

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 τ (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 ~ 25 , ~ 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 Ce^{3+} при 5 K. При комнатной температуре спектр возбуждения люминесценции 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 — 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° 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 σ_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

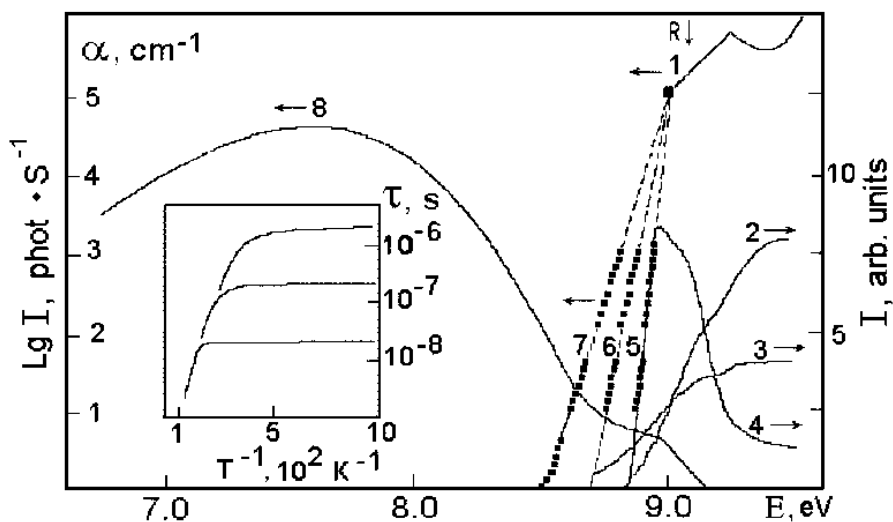


Рис. 1. Оптические спектры кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ на краю фундаментального поглощения: 1 — спектр поглощения, 2 — спектр возбуждения свечения центров при 5 К, 3 — спектр создания ТСЛ при 5 К, 4 — спектр возбуждения люминесценции полосы 7.5 eV, 5–7 — спектр урбаховского края фундаментального 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 σ -компонента свечения ориентированы параллельно, а другие σ - и π -компоненты — перпендикулярно оптической оси [1]. Наши прямые измерения подтвердили предположение Рансимана, что линейная поляризация (π -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 σ -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 π -характер поляризации перпендикулярно C_3 , и естественно, σ -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

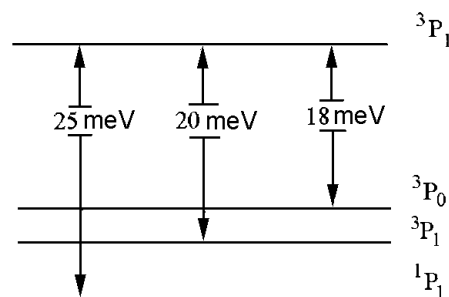


Рис. 2. Энергетическая структура автолокализованного экситона.

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).