

1987, 36, 2

УДК 535.37

А. КУЗНЕЦОВ, Б. НАМОЗОВ, В. МЮРК

**ВУФ-ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ АВТОЛОКАЛИЗОВАННЫХ ЭКСИТОНОВ
В КРИСТАЛЛАХ Al_2O_3** A. KUZNETSOV, B. NAMOZOV, V. MURK. AUTOLOKALISEERUNUD EKSITONIDE VUV-LUMINESTSENTS Al_2O_3 KRISTALLIDESA. KUZNETSOV, B. NAMOZOV, V. MURK. VUV-LUMINESCENCE OF SELF-TRAPPED EXCITONS IN Al_2O_3 CRYSTALS

(Представил Ч. Луцик)

В последние годы для многих широкощелевых диэлектриков ведется экспериментальный поиск возможности низкотемпературной автолокализации (потери подвижности) собственных электронных возбуждений (см. напр. [1]). В настоящем сообщении рассмотрим эту проблему на примере важных для многих практических приложений кристаллов Al_2O_3 .

Кристаллы оксида алюминия Al_2O_3 представляют собой широкощелевые оксидные диэлектрики со сложной элементарной ячейкой, в состав которой в случае Al_2O_3 входит 10 атомов. Низкая симметрия локального окружения атомов в таких ячейках приводит к специфическому расщеплению происходящей из p -орбиталей кислорода валентной зоны на подзоны связывающих и несвязывающих орбиталей [2]. Этот эффект отсутствует в высокосимметричных оксидных кристаллах (напр. MgO). Аналогом Al_2O_3 в этом аспекте может служить α -кварц SiO_2 [3]. Согласно нашей гипотезе [4], эта особенность электронной энергетической структуры должна приводить к определенной специфике электронных возбуждений в объектах, подобных Al_2O_3 , отсутствующей в высокосимметричных оксидных кристаллах. В кристаллах MgO , где отношение ионных радиусов $r^+/r^- = 0,54$, реализуется плотнейшая кубическая упаковка ионов кислорода и электронные возбуждения представлены зонного типа экситонами и носителями тока [1]. В Al_2O_3 условия для плотнейшей упаковки еще лучше ($r^+/r^- = 0,42$) и, по-видимому, лишь низкая локальная симметрия приводит к благоприятным условиям для автолокализации электронных возбуждений.

Давно известна полоса ВУФ-люминесценции Al_2O_3 при 7,5 эВ, возбуждаемая рентгеновским излучением и электронами [5, 6]. В [5] она была гипотетически приписана излучению автолокализованного экситона (АЛЭ). С тех пор полоса 7,5 эВ активно изучалась многими авторами [4, 7, 8]. Основными аргументами в поддержку гипотезы о природе полосы 7,5 эВ были отсутствие корреляции с содержанием примесей и отсутствие этой полосы в спектрах термостимулированной люминесценции (ТСЛ). Лишь в последнее время нам удалось в основном оптическими методами (см. методику в [14]) получить комплекс данных, позволяющих добавить новые аргументы в пользу гипотезы об экситонном характере полосы 7,5 эВ.

1. Исследована температурная зависимость края фундаментального поглощения Al_2O_3 и показано, что он может быть описан правилом

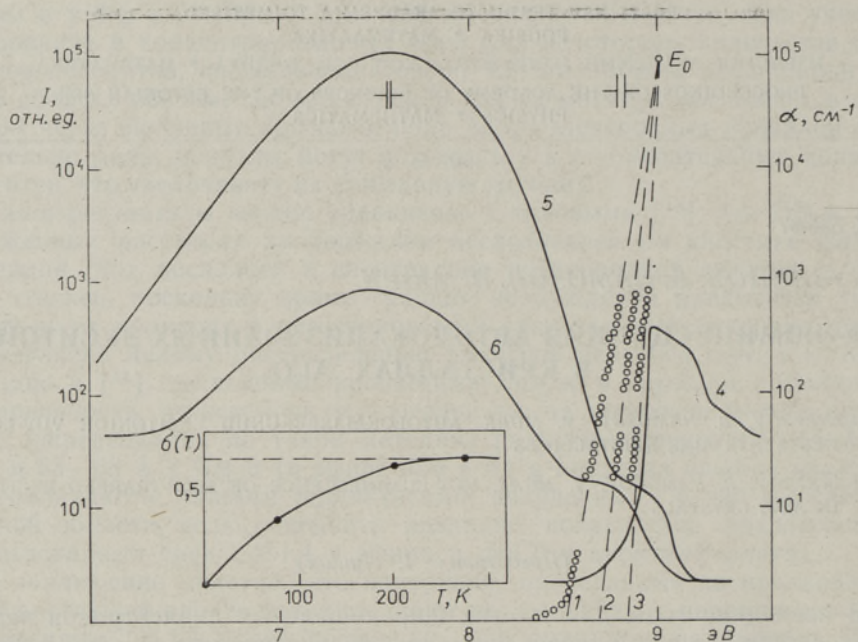


Рис. 1. Спектры края фундаментального поглощения при 270, 200 и 80 К (кривые 1, 2 и 3), спектр возбуждения люминесценции в полосе 7,5 эВ при 6 К (4), спектры катодолуминесценции (в полосе 7,5 эВ) при 10 и 270 К (5 и 6 соответственно) кристаллов Al_2O_3 .

На вставке показана зависимость параметра Урбаха от температуры — $\sigma(T)$ для края фундаментального поглощения Al_2O_3 .

Урбаха [9] с параметрами $\alpha_0 = 10^5 \text{ см}^{-1}$ и $E_0 = 9,0 \text{ эВ}$ (см. рис. 1). Полученные данные не только дают нам физическую границу ВУФ-прозрачности кристаллов Al_2O_3 , но и позволяют судить о силе электрон(экситон)-фононного взаимодействия. В частности в кристалле Al_2O_3 $\sigma_0 \approx 0,64$, что является свидетельством сильной электрон-фононной связи [9] и основанием для поиска явлений автолокализации в кристаллах Al_2O_3 . Обычно параметр E_0 близок к первому экситонному пику в спектре поглощения (как, напр., в ШГК [9]). В Al_2O_3 они, однако, не совпадают — известный экситонный пик в спектре поглощения находится при $E_{\text{ex}} = 9,25 \text{ эВ}$ [10]. Это различие отражает, по-видимому, специфику экситонов в Al_2O_3 (отметим, что в SiO_2 — кристалле, в определенном смысле близком Al_2O_3 , $E_{\text{ex}} - E_0 = 1,5 \text{ эВ}$ [3]).

2. Исследование полосы 7,5 эВ при электронном возбуждении по методике [11] позволило наблюдать эту полосу в широком интервале интенсивностей (см. рис. 1). Сопоставление спектра катодолуминесценции со спектром поглощения показывает, что полоса люминесценции 7,5 эВ простирается практически до начала фундаментального поглощения. Слабое температурно-независимое свечение в области 8,8—9,0 эВ можно интерпретировать как обнаруженную ранее для многих примесных центров [12] и для АЛЭ щелочных йодидов [1] горячую люминесценцию.

3. Спектр возбуждения полосы люминесценции 7,5 эВ охватывает лишь область фундаментального поглощения. Будучи измеренным вплоть до перекрытия с контуром полосы излучения в области 8,5—8,8 эВ (см. рис. 1) спектр возбуждения экспериментально показывает, что в области прозрачности нет селективных полос возбуждения свечения 7,5 эВ. Коэффициент поглощения в максимуме спектра возбуждения составляет 10^5 см^{-1} , что характерно для области собственного по-

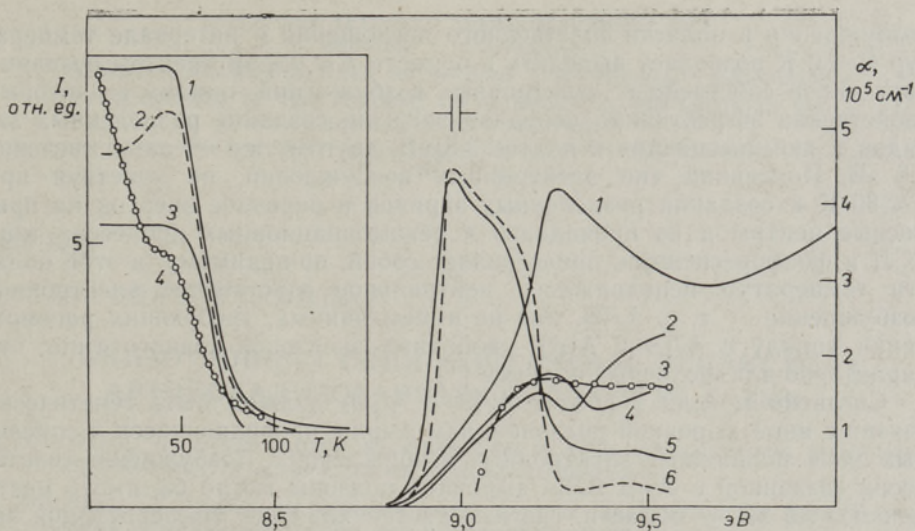


Рис. 2. Спектр поглощения, по данным [10], (1), спектр возбуждения люминесценции в полосе 3,8 эВ при 80 К (2), спектр возбуждения фосфоресценции при 80 К (3), спектр возбуждения свечения примесных ионов Ce^{3+} при 6 К (4), спектр возбуждения люминесценции в полосе 7,5 эВ при 6 К (5) и при 80 К (6) в кристаллах Al_2O_3 .

На вставке показана зависимость интенсивности люминесценции 7,5 эВ от температуры при возбуждении фотонами с энергией 8,95 (1), 9,1 (2), 9,35 (3) и 10,0 эВ (4).

глощения Al_2O_3 . Квантовый выход свечения 7,5 эВ при возбуждении фотонами 9,0 эВ при 6 К в различных кристаллах составляет 0,1—0,2. Приведенные факты свидетельствуют о том, что свечение 7,5 эВ соответствует, по-видимому, люминесценции собственных электронных возбуждений.

4. Температурная зависимость интенсивности люминесценции в полосе 7,5 эВ при возбуждении фотонами 8,95—9,35 эВ характеризуется сильным тушением в области $T \geq 50$ К (см. рис. 2). В то время как интенсивность люминесценции 7,5 эВ сильно изменяется, в области температур 6—80 К форма спектра возбуждения практически неизменна (в частности, при 80 К близка к спектру возбуждения, полученному независимо в [13]). Этот факт показывает, что спектр возбуждения отражает температурно-независимую эффективность рождения специфических электронных возбуждений, ответственных за свечение 7,5 эВ, и что все изменения в судьбе этих возбуждений происходят существенно после акта их создания.

5. Спектр возбуждения примесных ионов Ce^{3+} в Al_2O_3 в области фундаментального поглощения в интервале температур 6—80 К также слабо изменяется, однако имеет в определенном смысле антибанную форму спектра возбуждения полосы 7,5 эВ. Близкую форму имеет и спектр возбуждения полосы люминесценции 3,8 эВ (связываемой в [4, 8, 13] с другим видом автолокализованных возбуждений Al_2O_3). Температурная независимость спектров возбуждения передачи энергии (т. е. подвижных электронных возбуждений) в области 6—80 К показывает, что, как и в пункте 4, мы имеем дело со спектром, отражающим спектральную зависимость создания специфических (подвижных) электронных возбуждений, отличных, однако, от электронных возбуждений, ответственных за свечение 7,5 эВ в Al_2O_3 . О возможности создания в этой области спектра разделенных зарядов говорит спектр возбуждения фосфоресценции при 80 К.

Резюмируя сказанное, можно утверждать, что исследование спектров

возбуждения в области собственного поглощения в интервале температур 6—80 К позволяет выделить в области $E < 9,5$ эВ спектры создания двух типов собственных электронных возбуждений, одному из которых свойственна эффективная передача энергии, создание разделенных зарядов и люминесценция в полосе 3,8 эВ, другому же — лишь свечение 7,5 эВ. Последний тип электронных возбуждений, не участвуя при $T < 80$ К в создании разделенных зарядов и передаче энергии на примесные центры и не проявляясь в рекомбинационных процессах типа ТСЛ и фосфоресценции, представляет собой, по-видимому, в этой области температур неподвижное, нейтральное собственное электронное возбуждение — т. е. АЛЭ. Мы не имеем данных, требующих рассмотрения наряду с АЛЭ в Al_2O_3 свободных экситонов зонного типа, что характерно для щелочных йодидов [1].

Согласно модели [4], этот АЛЭ в Al_2O_3 должен быть генетически связан с иной дырочной подзоной, чем дырки, проявляющиеся в описанных здесь подвижных электронных возбуждениях. Возбуждение генетически связанной с этим АЛЭ дырочной подзоны могло бы иметь место при $E > 9,5$ эВ — области, где изменяется характер температурной зависимости полосы 7,5 эВ (см. рис. 2, а также [4]) и где происходит нарастание выхода фототока [15].

В этой работе мы ограничились областью $T < 80$ К. При более высоких температурах, когда свечение 7,5 эВ сильно потушено, следует ожидать, по-видимому, процессов, нарушающих индивидуальность описанных электронных возбуждений.

В заключение выражаем благодарность И. Куусману, П. Либлику и Э. Фельдбаху за предоставление возможности измерить спектры катодолюминесценции Al_2O_3 на экспериментальной установке с двойным вакуумным монохроматором.

ЛИТЕРАТУРА

1. Куусманн И. Л., Лийдья Г. Г., Луиик Ч. Б. Тр. ИФ АН ЭССР, 46, 5—80 (1976).
2. Batra, J. P. J. Phys. C: Solid State Phys., 15, № 26, 5399—5410 (1982).
3. Силинь А. Р., Трухин А. Н. Точечные дефекты и элементарные возбуждения в кристаллическом и стеклообразном SiO_2 . Рига, «Зинатне», 1985.
4. Кузнецов А. И., Намозов Б. Р., Мюрк В. В. Физ. твердого тела, 27, вып. 10, 3030—3037 (1985).
5. Runciman, W. A. Solid State Commun., 6, № 8, 537—539 (1968).
6. Кузнецов А. И., Куусманн И. Л., Мусатов М. И., Ратас А. А., Абрамов В. Н. Письма в ЖТФ, 3, вып. 2, 60—64 (1977).
7. Kuznetsov, A. I., Abramov, V. N., Mürk, V. V., Namozov, B. R., Uibo, T. V. In: Proc. of Intern. Conf. on Lasers'81. New Orleans, USA, STS Press, 1982, 793—796.
8. Кулис П. А., Рачко З. А., Спрингис М. Е., Тале И. А., Янсонс Я. Л. В кн.: Электронные процессы и дефекты в ионных кристаллах. Рига, Латв. ГУ, 1985, 85—123.
9. Tomiki, T., Miyata, T., Tsukamoto, H. Z. Naturforsch., 29a, 145—157 (1974).
10. Абрамов В. Н., Карин М. Г., Кузнецов А. И., Сидорин К. К. Физ. твердого тела, 21, вып. 1, 80—86 (1979).
11. Куусманн И. Л., Либлик П. Х., Мугур Р. А., Тийт В. М., Фельдбах Э. Х., Шацкина Р. В., Эдула Я. Я. Тр. ИФ АН ЭССР, 51, 57—69 (1980).
12. Ребане К., Саари П. Изв. АН ЭССР. Физ. Матем., 17, № 2, 241—249 (1968).
13. Кулис П. А., Рачко З. А., Спрингис М. Е., Тале И. А., Янсонс Я. Л. Тез. докл. VII Всесоюз. конф. по физике вакуумного ультрафиолета и его взаимодействию с веществом ВУФ-86. Рига, Латв. ГУ, 1986, 53.
14. Кузнецов А. И., Абрамов В. Н., Намозов Б. Р., Уйбо Т. В. Тр. ИФ АН ЭССР, 53, 85—95 (1982).
15. Ильмас Э. Р., Кузнецов А. И. Физ. твердого тела, 14, вып. 5, 1464—1468 (1972).

Институт физики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
23/VII 1986