

Электронные возбуждения примеси Sc³⁺ в кристаллах α-Al₂O₃

© Б.Р. Намозов, В.В. Мюрк*, Р.И. Захарченя, М.П. Коробков

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

* Институт физики,
ЕЕ2400 Тарту, Эстония

(Поступила в Редакцию 2 октября 1997 г.)

В спектральном диапазоне вакуумного УФ были изучены оптические, в том числе люминесцентные, свойства кристаллов α-Al₂O₃ с примесью скандия. На краю фундаментального поглощения кристалла корунда обнаружена полоса поглощения, связанная с примесью скандия. Обнаружена яркая полоса люминесценции с максимумом при 5.6 eV, которая наиболее эффективно возбуждается в спектральной области 7.7–8.8 eV. В температурном интервале 6–500 К исследованы кинетические и поляризационные характеристики данного свечения. Обсуждаются модель возбуждения примесного комплекса и механизм его релаксации.

Электронная структура примесей переходных металлов A³⁺ в кристаллах лейкосапфира (корунда) детально изучена [1,2]. Большинство катионов A³⁺ имеют отличный от нуля магнитный момент, и поэтому их структура была установлена с помощью изучения ЭПР. Примесь Sc³⁺ не парамагнитна, так как ее внешняя электронная оболочка 3p в основном состоянии ¹S₀ заполнена целиком, и этим ион скандия выделяется из первого переходного ряда.

Кристаллы Al₂O₃-Sc были выращены методами Чохральского и Вернейля. Наиболее часто встречающимися неконтролируемыми примесями в корунде являются переходные металлы первого ряда (от Ti до Cu) [3]. По данным примесям степень чистоты кристаллов составила 10⁻⁴–10⁻⁵ at. %.

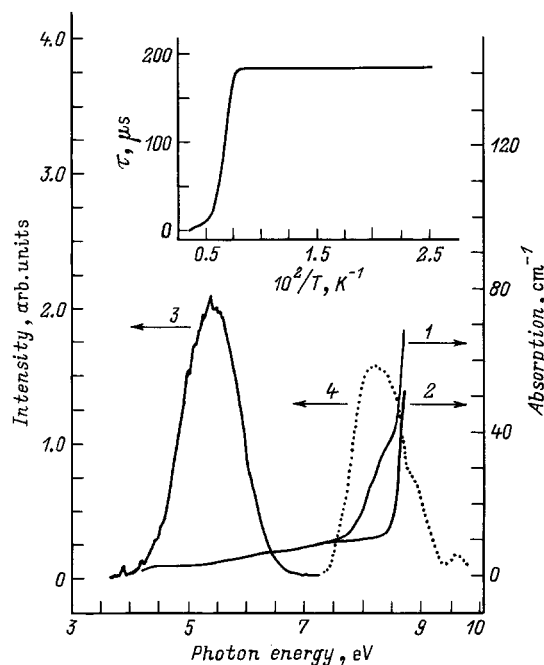
На данных образцах были произведены исследования ЭПР. Измерения проводились на спектрометре фирмы "Bruker" ER220D (X-диапазона) в интервале температур 4–300 К. Несмотря на высокую концентрацию примеси в кристалле, в спектре ЭПР не было обнаружено особенностей, которые характеризуют частично заполненную d-оболочку, что подтверждает предположение о трехвалентном зарядовом состоянии скандия в кристалле.

Были проведены исследования оптических свойств кристаллов Al₂O₃-Sc³⁺. На рисунке показан спектр поглощения кристаллов корунда с концентрацией примеси Sc в Al₂O₃ 0.0081 at. % (кривая 1). Там же для сравнения приведен спектр поглощения номинально чистого образца Al₂O₃ (кривая 2). Из спектра видно, что в образцах с примесью Sc³⁺ появляется дополнительное поглощение на крае прозрачности кристалла корунда.

При стационарном возбуждении в области примесного поглощения Al₂O₃-Sc³⁺ фотонами 7.5–9 eV проявляется яркая полоса люминесценции с максимумом при 5.6 eV и полушириной около 1 eV. Спектр люминесценции Al₂O₃-Sc³⁺ при комнатной температуре приведен на рисунке (кривая 3). При температуре 300 К свечение имеет максимум при 5.55 eV. В интервале температур 6–100 К центр люминесценции приходится на 5.65 eV, при этом полуширина полосы остается постоянной, т.е. полоса сдвигается в коротковолновую сторону спек-

тра целиком. Спектр возбуждения (СВ) люминесценции представлен на рисунке пунктирной кривой 4. При понижении температуры коротковолновый край СВ смещается в высокоэнергетическую сторону, а длинноволновый край остается неизменным. Данный сдвиг совпадает со сдвигом урбаховского "хвоста" экситонного поглощения в сапфире [4].

Интенсивность стационарной люминесценции в полосе 5.6 eV при возбуждении в полосе поглощения не зависит от температуры вплоть до 500 К. Квантовый выход люминесценции при возбуждении фотонами 8.47 eV



Оптические и люминесцентные спектры кристаллов Al₂O₃-Sc³⁺. 1 — спектр поглощения образца α-Al₂O₃ — 0.0081 at.% Sc, 2 — спектр поглощения номинально чистого образца α-Al₂O₃, 3 — спектр люминесценции образца α-Al₂O₃ — 0.0081 at.% Sc при 300 К, 4 — спектр возбуждения образца α-Al₂O₃ — 0.033 at.% Sc. На вставке приведена температурная зависимость кинетики затухания.

(резонансная линия Хе) близок к единице. В области температур 300–500 К степень поляризации свечения $P = (I_{\parallel} - I_{\perp}) / (I_{\parallel} + I_{\perp})$ постоянна и составляет примерно 30%, а вектор поляризации ориентирован перпендикулярно оптической оси. При понижении температуры P плавно уменьшается: так, например: $P_{80\text{К}} = 70\%$, $P_{6\text{К}} = 15\%$.

Независимость положения полосы люминесценции от энергии возбуждающего фотона в пределах спектров примесного поглощения и возбуждения означает, что энергия электронного возбуждения с высоколежащих уровней переходит на релаксированные состояния, с которых и происходит излучательный переход. Высокий квантовый выход люминесценции и его температурная зависимость дают основание предполагать, что, несмотря на большое время жизни ($\tau \approx 170 \mu\text{s}$ при 80 К, см. вставку на рисунке), энергия электронного возбуждения не мигрирует по кристаллу. Аномально большая полуширина полосы люминесценции (порядка 1 eV) и стоковый сдвиг величиной 2.5 eV свидетельствуют о сильном электрон-фононном взаимодействии электронного возбуждения. Достаточно большая степень поляризации люминесценции указывает на высокую стехиометрию центров свечения в кристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Sc}^{3+}$. Уменьшение эффективности возбуждения в коротковолновой части СВ объясняется конкуренцией со стороны матрицы, связанной с началом длинноволнового края фундаментального поглощения $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (урбаховский "хвост" экситонного поглощения).

В кристаллической решетке $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ион скандия изоморфно замещает алюминий и находится в искаженных кислородных октаэдрах с локальной симметрией C_3 . Радиус свободного иона Sc^{3+} составляет 0.081 nm [5], а ионный радиус Al^{3+} в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ равен 0.057 nm [6]. Ион Sc^{3+} из-за большего размера, по видимому, стремится занять более симметричное положение в октаэдре ионов кислорода, чем ион Al^{3+} , что локально искажает кристаллическую структуру. Поэтому можно предполагать, что в окрестности примеси возникает возмущение кристаллического поля, которое приводит к локальному выталкиванию уровня энергии $2p$ -орбитали кислорода из валентной зоны. Наблюдаемые особенности в спектре возбуждения люминесценции соответствуют переходу электрона с отщепленного уровня кислорода (с образованием дырки) в зону проводимости. Электрон находится в области повышенной локальной плотности состояний зоны проводимости, образованной подмешиванием $3p$ -орбитали алюминия (а возможно, и $3d$ -орбитали скандия). В предлагаемой модели релаксация электронного возбуждения происходит с созданием локализованного состояния, образованного дыркой на связывающих орбиталях кислорода и электроном зоны проводимости. Вероятно образование нескольких таких состояний, локализующихся и релаксирующих по различным конфигурационным координатам в направлениях тетраэдрических связей кислорода. Данный процесс напоминает околоримесную локализацию экситона [7].

Радиационный переход в таком центре приводит к наблюдаемой люминесценции, поляризационные и кинетические параметры которой зависят от реализующегося излучательного состояния комплекса.

Уменьшение времени затухания люминесценции τ при температуре более 160 К при постоянной светосумме указывает на наличие, как минимум, двух конкурирующих состояний, на порядок отличающихся по τ , но с одинаковой поляризацией. При повышении температуры степень заполнения верхнего (более "быстрого") состояния увеличивается, и оно в основном определяет кинетику люминесценции. Энергия активации этого процесса определена как 0.03 eV. Из температурной зависимости поляризации следует, что в нижнем состоянии также присутствуют два излучательных уровня с ортогональными поляризациями. Энергетическое расстояние между ними оценено меньше чем 10 meV.

Авторы благодарны Б.П. Захарчене за проявленное внимание к данной работе. Особую благодарность авторы выражают И.Г. Озерову за проведение измерений ЭПР.

Исследования поддержаны грантами РФФИ № 95-02-047760а и МНТП РФ № 5-15.

Список литературы

- [1] И.Б. Берсукер. Электронное строение и свойства координационных соединений. Химия, Л. (1971). С. 82–85.
- [2] Д.Т. Свиридов, Р.К. Свиридова, Ю.Ф. Смирнов. Оптические спектры переходных металлов в кристаллах. Наука, М. (1976). С. 115–133.
- [3] R.J. Brook, J. Yee, F.A. Kroger. J. Am. Cer. Sol. **54**, 9, 444 (1971).
- [4] А.И. Кузнецов, Б.Р. Намозов, В.В. Мюрк. Изв. АН ЭССР. Физика. Математика **36**, 193 (1987).
- [5] Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. Энергоатомиздат, М. (1991). С. 1232.
- [6] R.W.C. Wyckoff. Crystal Structures. Interscience Publ. Vol. 1, Ch. V, p. 4 (1964).
- [7] Excitons. Ed. E.I. Rashba, M.D. Sturge. Amsterdam e.a.: North-Holland. P.C. (1982)–XII (Modern Problems in Condensed Matter Science), Vol. 2, p. 505.