

Люминесценция экситонов, локализованных около примеси в корунде

© Б.Р. Намозов, В.А. Ветров, С.М. Мурадов, Р.И. Захарченя

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

E-mail: namozov@pop.ioffe.rssi.ru

Изучены люминесцентные свойства кристаллов $M^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$, где M^{3+} — изоэлектронные катионные примеси с заполненной электронной оболочкой: Sc^{3+} , Y^{3+} и La^{3+} . Обнаружено свечение экситонов, локализованных около этих примесей (ЛЭ). Установлено положение энергетических состояний ЛЭ на длинноволновом крае фундаментального поглощения в зависимости от ионных радиусов M^{3+} . Энергии длинноволнового края создания ЛЭ и максимума полосы их свечения эмпирически аппроксимированы полиномами третьего порядка, соответствующими полиному Тоезава, описывающему электрон-фононное взаимодействие. Установлена схожесть энергетической и пространственной структуры ЛЭ со структурой автолокализованного экситона (АЛЭ). Обнаружен энергетический барьер между ЛЭ и АЛЭ, а также замораживание передачи энергии от АЛЭ к ЛЭ при низких температурах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства по науке и технологиям РФ.

Внедренные в кристалл Al_2O_3 изоэлектронные примеси Sc^{3+} и Ga^{3+} создают яркие УФ-полосы свечения, стабильные при высоких температурах. Эти полосы свечения относят к экситонам, локализованным около примеси, — к так называемым локализованным экситонам (ЛЭ) [1,2]. На локализацию экситонов существенно влияют размер и структура внешней электронной конфигурации примесного иона. Для того чтобы исключить влияние валентных электронов примеси и выяснить роль размера примеси для локализации экситонов, в корунд были внедрены изоэлектронные ионы с заполненными внешними оболочками.

Несмотря на то что ионы La^{3+} имеют радиус, в 2 раза больший, чем радиус Al^{3+} , они были внедрены в структуру корунда [3]. В данной работе представлены результаты спектрально-кинетических исследований электронных возбуждений образцов Al_2O_3 с примесями с заполненными внешними оболочками: Sc^{3+} , Y^{3+} и La^{3+} . Ионный радиус этих примесей гораздо больше, чем у Al^{3+} ($R = 0.57 \text{ \AA}$); его величина растет от Sc^{3+} к La^{3+} и составляет 0.81, 0.97 и 1.06 \AA соответственно.

1. Результаты

Поликристаллические образцы корунда с замещающими катионами Y^{3+} , Sc^{3+} и La^{3+} были синтезированы методом золь-гель технологии [4]. Эти образцы представляли собой плотную керамику $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, содержащую нанокристаллические частицы размером 50–100 nm. Кроме того, были выращены монокристаллические образцы $\text{Sc}:\text{Al}_2\text{O}_3$ методом Чохральского при $2050 \pm 50^\circ\text{C}$. Оптические спектры образцов исследовались на экспериментальной установке, описанной ранее [2].

Спектры поглощения были измерены для монокристаллических образцов $\text{Sc}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ (рис. 1). Из них видно, что при введении Sc^{3+} в корунд на длинноволновом крае фундаментального поглощения, точнее

в области спектра 8.0–8.6 eV, образуется „плечо“, т.е. полоса поглощения при 8.3 eV.

При возбуждении рентгеновскими лучами или электронными пучками в стационарном режиме в образцах $\text{Sc}:\text{Al}_2\text{O}_3$ наблюдаются яркая полоса свечения с максимумом при 5.6 eV и слабая полоса люминесценции автолокализованного экситона (АЛЭ), дырочной компонентой которого является релаксированный ион O^- [5], при 7.5 eV (рис. 2). При равных концентрациях примеси интенсивности этих полос свечения на порядок меньше в поликристаллических образцах, чем в монокристаллических. Тем не менее отношение интенсивностей полос 5.6 и 7.5 eV сохраняется. При возбуждении коротким ($\tau_{\text{ex}} \sim 1 \text{ ns}$) импульсом электронов в течение начальных 20 ns после импульса возбуждения полоса свечения 5.6 eV состоит из трех компонент: 6.25, 5.75 и 5.25 eV;

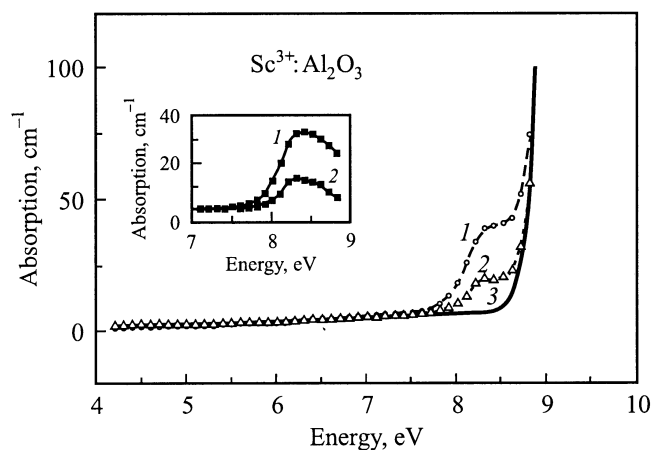


Рис. 1. Спектры поглощения монокристаллов корунда. 1 — $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Sc}$ (0.02%), 2 — $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Sc}$ (0.01%), 3 — номинально чистый Al_2O_3 . На вставке показаны индуцированные скандием спектры поглощения 1 и 2 относительно номинально чистого образца.

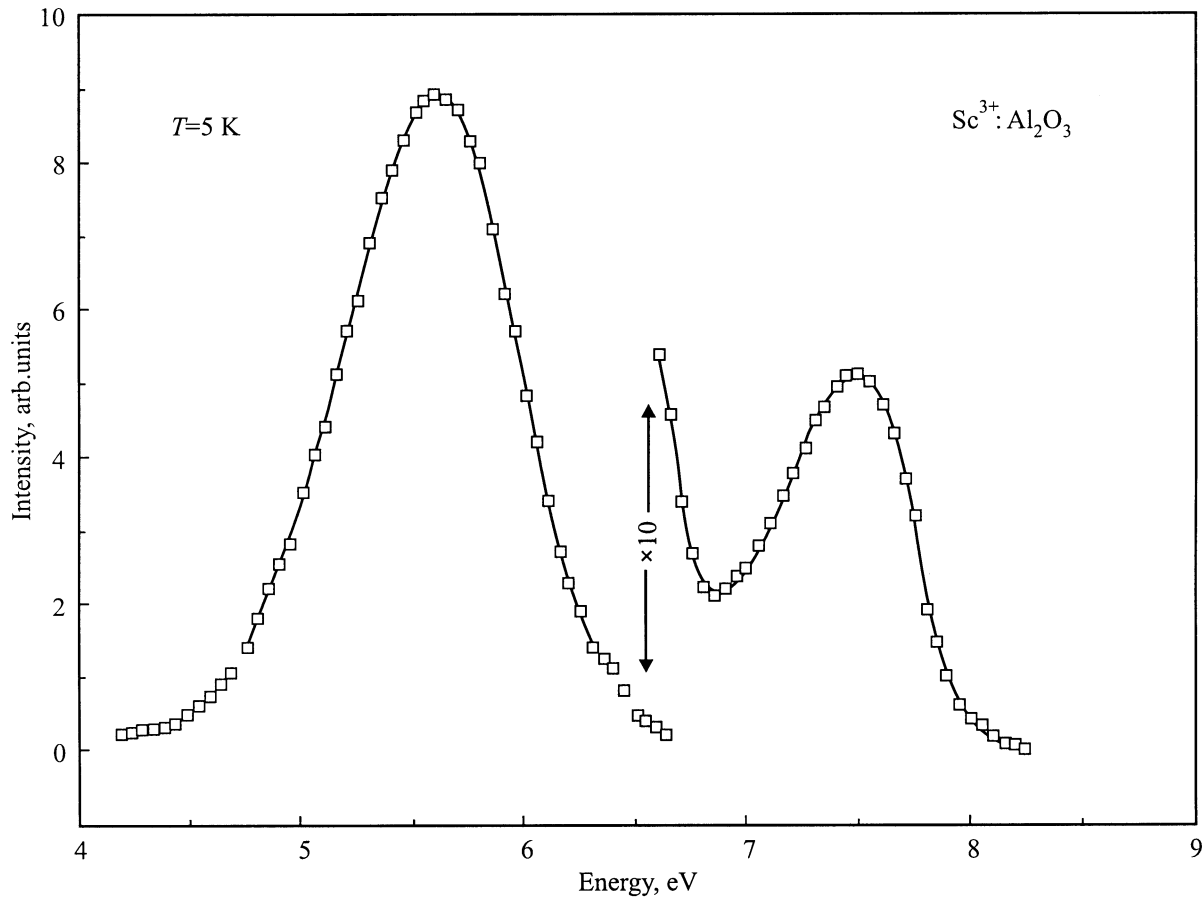


Рис. 2. Спектры свечения монокристаллического образца $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Sc}$ (0.02%) при рентгеновском возбуждении.

после ~ 100 ns полоса при 5.6 eV становится идентичной стационарной. Затухание полосы свечения 5.6 eV в интервале температур 4–100 K экспоненциальное и характеризуется временем $\tau_1 \approx 160 \mu\text{s}$. При $T \geq 120$ K τ резко сокращается, а при 300 K составляет $\tau_2 \approx 0.5 \mu\text{s}$ (кривая 1 на рис. 3) и $\tau_3 \approx 100$ ns.

Полоса свечения 5.6 eV поляризована, степень поляризации имеет максимальное значение ($\sim 30\%$) при комнатной температуре, вектор поляризации направлен перпендикулярно тригональной оси кристалла. При температурах ниже 100 K степень поляризации падает до 5%. При сравнении температурных зависимостей степени поляризации и кинетики затухания свечения обнаруживается их антибатный характер, т.е. короткому времени затухания соответствует высокая степень поляризации свечения. В работе [5] было показано, что полоса люминесценции АЛЭ в корунде состоит из трех спектрально неразделенных, но имеющих различные времена затухания ($\tau \sim 22, 230$ и 2500 ns) компонент. Степень поляризации свечения АЛЭ в полосе 7.5 eV высока ($\geq 30\%$), и ее вектор также направлен перпендикулярно тригональной оси кристалла [5]. Таким образом, обнаруживается схожесть пространственной и энергетической структуры свечений ЛЭ и АЛЭ в корунде.

Спектр возбуждения полосы свечения 5.6 eV состоит в основном из двух полос при 8.3 и 9.0 eV, совпадающих с полосой поглощения, индуцированной скандием, и экситонной полосой соответственно (кривая 2' на

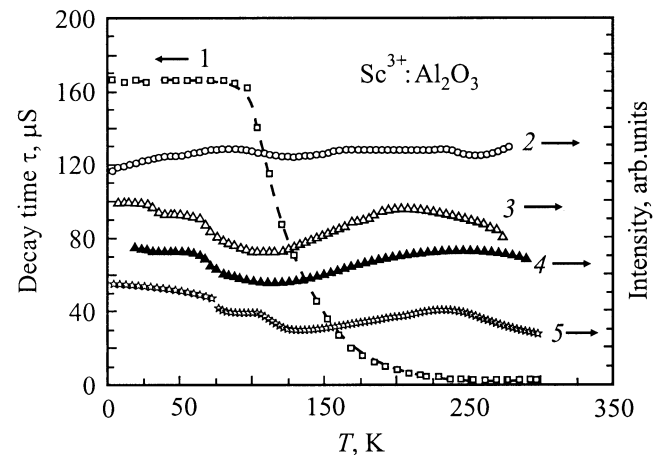


Рис. 3. Температурные зависимости времени затухания τ (1) и интегральной интенсивности (2–5) при возбуждении фотонами 8.3 (2), 9.0 (3), 8.7 (4) и 10.0 eV (5) в полосе свечения 5.6 eV монокристаллического образца $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Sc}$ (0.02%).

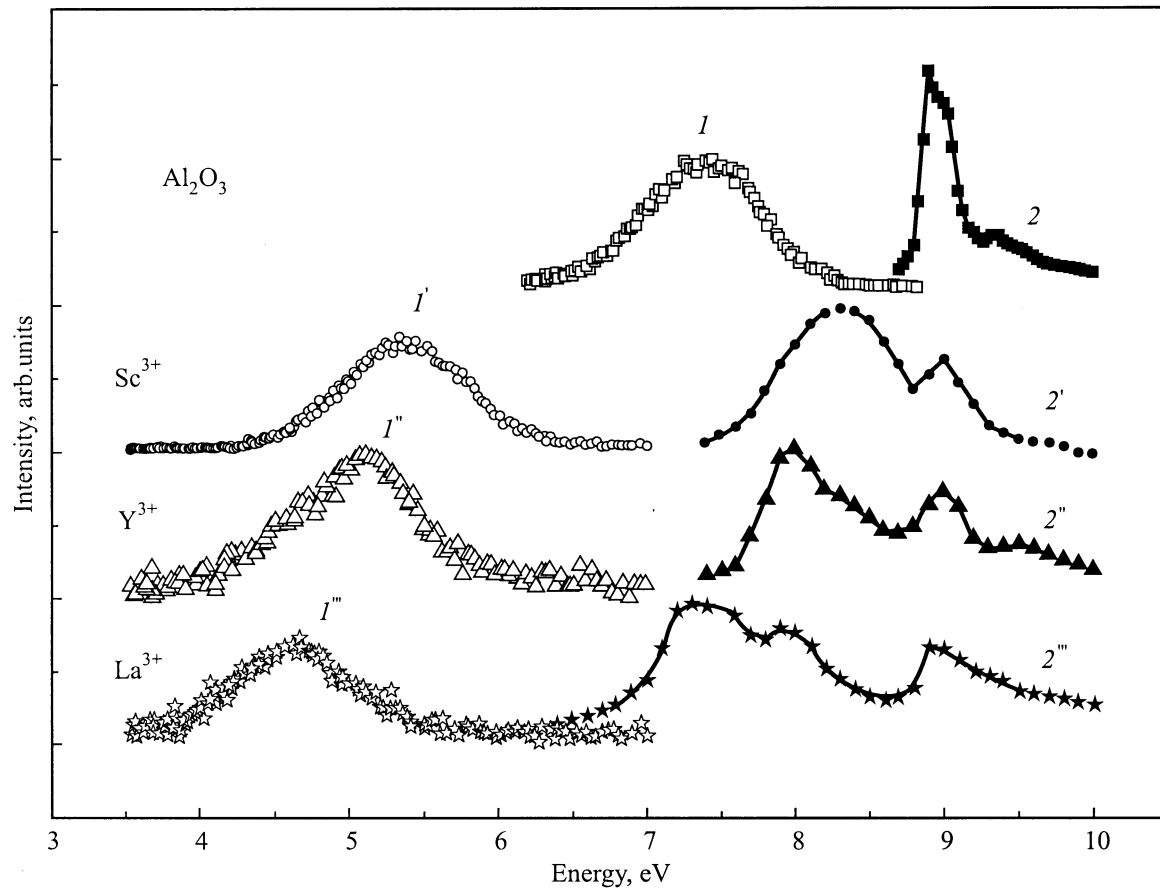


Рис. 4. Нормированные спектры свечения (I, I', I'', I''') и возбуждения ($2, 2', 2'', 2'''$) различных образцов. I и 2 — АЛЭ в Al_2O_3 , I' и $2'$ — $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Sc}$ (0.5%), I'' и $2''$ — $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Y}$ (0.5%), I''' и $2'''$ — $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{La}$ (0.5%).

рис. 4). Эффективность возбуждения свечения 5.6 eV в полосе при 8.3 eV высокая и не зависит от температуры (кривая 2 на рис. 3). При возбуждении в полосе 9.0 eV температурная зависимость интенсивности свечения 5.6 eV является немонотонной: при уменьшении температуры ниже 200 К интенсивность сначала уменьшается, а при $T \leq 120$ К растет ступенчато — при 65 и 30 К (кривая 3 на рис. 3). Первоначальное уменьшение происходит за счет существования энергетического барьера между состояниями ЛЭ и АЛЭ. При $T \leq 200$ К интенсивность свечения АЛЭ растет, и перенос энергии к ЛЭ прекращается (из-за энергетического барьера) [5]. Остаточная часть интенсивности свечения 5.6 eV (при возбуждении ≥ 9.0 eV) при $T \leq 100$ К обусловлена сильным перекрытием полосы свечения АЛЭ при 7.5 eV и полосы поглощения ЛЭ при 8.3 eV (реабсорбция) (кривые I и I' на рис. 4). Рост интенсивности при 65 и 30 К вызван „разгоранием“ второй и третьей компонент полосы свечения АЛЭ, которые частично возбуждают свечение 5.6 eV за счет той же реабсорбции. При возбуждении 10.0 eV в интенсивности полосы 5.6 eV видны следы разгорания первой и второй компонент свечения АЛЭ корунда при 110 и 65 К (кривая 5 на рис. 3).

Полосы свечения образцов $\text{Y}^{3+} : \text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{La}^{3+} : \text{Al}_2\text{O}_3$ (кривые I'' и I''' на рис. 4) и температурные зависимости их интенсивности имеют сходство с полосой 5.6 eV и ее температурной зависимостью в $\text{Sc}^{3+} : \text{Al}_2\text{O}_3$ (кривая I' на рис. 4 и кривая 4 на рис. 3). Различие заключается только в спектральном положении полос свечения: 5.2 и 4.6 eV соответственно. Из спектров возбуждения видно, что их длинноволновый порог возбуждения также сдвинут в сторону низких энергий. Этот сдвиг тем больше, чем больше ионный радиус примеси по сравнению с радиусом регулярного катиона Al^{3+} .

2. Обсуждение результатов

В щелочно-галогидных кристаллах анионная вакансия индуцирует дополнительные α - и β -полосы поглощения на длинноволновом крае фундаментального поглощения [6]. Эти полосы поглощения были интерпретированы как экситонное возбуждение около такой вакансии. В корунде при внедрении примесей переходных металлов были установлены другие типы дополнительных полос поглощения — так называемые полосы переноса заряда от примеси к решетке [7].

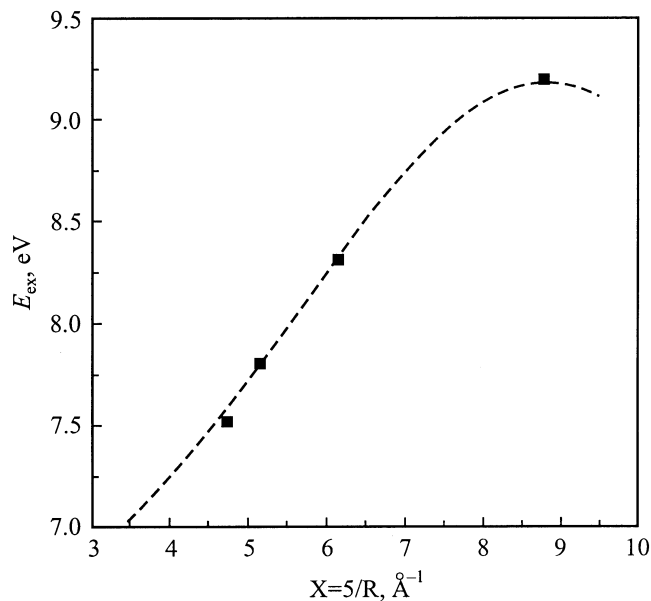


Рис. 5. Зависимости максимума индуцированной примесью полосы поглощения корунда (точки) от ионного радиуса примеси и ее аппроксимация (штриховая линия).

Проявление дополнительного поглощения при 8.3 eV в корунде со скандием было интерпретировано как оптический переход электрона от ионов кислорода на ион алюминия в ближайшем окружении примеси [1]. Действительно, при замещении катиона матрицы скандием с большим ионным радиусом, чем ион Al^{3+} , примесь сильно возмущает свое кислородное окружение и тем самым выталкивает валентные уровни O^{2-} вверх в запрещенную зону кристалла.

С другой стороны, ион Sc^{3+} имеет заполненную электронную оболочку аргона с конфигурацией $3s^23p^6$, не способную, согласно нашим оценкам, создать электронные уровни ниже 12 eV относительно потолка валентной зоны корунда. Эти уровни расположены примерно на 3 eV выше дна зоны проводимости (ширина запрещенной зоны корунда $E_g = 9.3$ eV). Следовательно, для $Sc^{3+}:Al_2O_3$ образование полосы переноса заряда в запрещенную зону невозможно. По нашему мнению, полоса поглощения при 8.3 eV образуется при электронном переходе $O2p^5-Al3s^1$ в ближайшем окружении Sc^{3+} в кристаллической решетке. Такой электронный переход соответствует экситону, локализованному около примеси. Таким образом, полоса 5.6 eV является свечением ЛЭ вследствие наблюдаемой прямой связи с возбуждением в полосе поглощения при 8.3 eV (кривые 1' и 2' на рис. 4).

Природа наблюдаемых нами полос свечения и возбуждения в образцах $Y^{3+}:Al_2O_3$ и $La^{3+}:Al_2O_3$ аналогична природе электронных возбуждений в $Sc^{3+}:Al_2O_3$ (рис. 4). Их длинноволновый сдвиг зависит от величины ионных радиусов и соответствует нашему утверждению, что при большом радиусе катионной примеси валентные

кислородные уровни примесного окружения сильнее выталкиваются вверх и за счет этого уменьшается энергия оптического перехода $O2p^5-Al3s^1$.

На рис. 5 показана зависимость максимума индуцированных примесью полос поглощения от обратной величины ионного радиуса (R). Там же приведена кривая аппроксимации такой зависимости при $X = 5/R$

$$E_{ex} = 7.8 - 0.99X + 0.28X^2 - 0.02X^3. \quad (1)$$

Для полос свечения подходящая аппроксимация имеет вид

$$E_{lum} = 5.2 - 1.3X + 0.3X^2 - 0.02X^3. \quad (2)$$

Обобщенный функционал для аппроксимаций (1) и (2) имеет вид

$$E \sim (k_1R^{-2} - k_2R^{-3} - k_3R^{-1}), \quad (3)$$

где учтены деформационная (k_2R^{-3}) и поляризационная (k_3R^{-1}) энергии кристаллической решетки и кинетическая энергия (k_1R^{-2}) как для носителей заряда (электрона и дырки), так и экситона в деформированной области кристаллической решетки. Такого вида функционал был предложен Тоезавой при описании электрон-фононного взаимодействия в полярных кристаллах [8]. Согласно этой теории, поляризационная и деформационная составляющие дают отрицательную часть энергии (притягивающий потенциал), а кинетическая часть энергии является отталкивающим потенциалом для носителей заряда или экситона. Поэтому такой полином описывает равновесный минимум по энергии, и экситон (электрон или дырка) локализуется в этом минимуме.

Авторы выражают благодарность А.А. Каплинскому за плодотворные обсуждения.

Список литературы

- [1] Б.Р. Намозов, Р.И. Захарченя, М.П. Коробков, В.В. Мюрк. ФТТ **40**, 4, 653 (1998).
- [2] A. Lushchik, E. Feldbach, M. Kirm, C. Lushchik, I. Martinson, F. Savikhin, G. Zimmerer. J. Electron Spectrosc. Related Phenomena **101–103**, 587 (1999).
- [3] C. Verdozzy, D.R. Jennison, P.A. Schults, J.C. Barbour, B.G. Potter. Phys. Rev. Lett. **80**, 25, 5615 (1998).
- [4] R.I. Zakharchenya, T.N. Vasilevskaya. J. Mat. Sci. **29**, 2806 (1994).
- [5] Б.Р. Намозов, М.Э. Фоминич, Р.И. Захарченя, В.В. Мюрк. ФТТ **40**, 5, 910 (1998).
- [6] F. Seitz. Rev. Mod. Phys. **26**, 1, 7 (1954)
- [7] H.H. Tippins. Phys. Rev. **B1**, 1, 126 (1970).
- [8] Y. Toyozawa. Progr. Theor. Phys. **26**, 1, 29 (1961).