УДК 535.534

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ВРЕМЯРАЗРЕШЕННАЯ ВУФ-СПЕКТРОСКОПИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ КОРУНДА

В.В. АРУТЮНЯН¹, Э.А. АХВЕРДЯН¹, В.Н. МАХОВ²

¹Ереванский физический институт им. А.И.Алиханяна

²Физический институт им. П.Лебедева НАН России

(Поступила в редакцию 22 июня 2005 г.)

Исследована ВУФ-люминесценция необлученных и облученных электронами монокристаллов корунда с разрешенной по времени спектроскопией с использованием синхротронного излучения при низких температурах. Показано, что в облученных кристаллах корунда возбуждение самосокращенного экситона простирается в область межзонных переходов. Установлено, что в облученном корунде времена распада полосы эмиссии 7.6 эВ составляют 7 нс и 24 нс. Обсуждены природа и динамика электронных возбуждений до и после облучения в монокристаллах корунда.

1. Введение

Окисные материалы, и в особенности оксид алюминия α -Al₂O₃ (корунд), имеют много технологических применений, где используются их превосходные механические, тепловые и электронные свойства. Монокристаллы корунда являются радиационно-стойкими материалами и используются для создания активных сред в оптоэлектронных системах лазерных элементов, и поэтому очень важно знать изменения оптических свойств при воздействии на них высокоэнергетичными частицами, например, электронами.

Оптические (люминесцентные) свойства монокристаллов корунда в вакуумноультрафиолетовой (ВУФ) области исследованы в работах [1-9]. Из литературы известно, что кристаллы оксида алюминия ≥α-Al2O3 характеризуются яркой люминесценцией с максимумом интенсивности на 7.5 эB (165 нм). В работе [10] предполагалось, что полоса люминесценции на 7.5 эВ является свечением электрон-дырочной рекомбинации или автолокализованных экситонов с одноцентровой дырочной структурой О⁻. Квантовый выход люминесценции данной полосы составляет не менее 20% при возбуждении фотонами 9.0 эВ. Исследования длинноволнового края фундаментального поглощения показали, что пик отражения в корунде при 9.2 эВ имеет экситонную природу [11,12] и формируется сильным электрон-фононным состоянием, приводящим к автолокализации, что подтверждено правилом Урбаха с характерными параметрами $E_0 = 9.0$ эВ, $\alpha = 10^5$ см⁻¹, где E_0 – ширина запрещенной зоны, α – коэффициент поглощения [10].

Кинетические измерения свечения полосы 7.5 эВ показали наличие трех компонент затухания τ (22 нс, 230 нс и \ge 2000 нс) люминесценции с незначительными спектральными отличиями [8]. Отметим также, что свечение полосы рентгенолюминесценции на 7.5 эВ в направлении, параллельном оптической оси *С*₃, в несколько раз больше, чем в направлении, перпендикулярном *С*₃.

В связи с этим представляется целесообразным рассмотреть роль иных процессов, в частности, радиационно-стимулированных процессов, активно влияющих на кинетику формирования люминесценции. Исходя из изложенного выше, становится ясно, что во многих случаях целесообразно спектральные измерения дополнить разрешенными по времени измерениями с целью получения ценной спектроскопической информации.

С появлением возможности использования синхротронного излучения (СИ), например, в области физики твердого тела, изучаемый спектральный диапазон был расширен от ВУФ до рентгеновской области. Помимо широкого непрерывного спектра, СИ обладает высокой степенью поляризации и импульсной временной структурой, что дает дополнительные методические возможности при его использовании.

Целью данной работы было изучение люминесцентных свойств монокристаллов корунда в ВУФ области с использованием разрешенной по времени спектроскопии при низких температурах.

2. Экспериментальная методика

Исследования были выполнены на экспериментальной установке Superlumi в DESY (Гамбург, Германия) в области 4–30 эВ с применением СИ. Спектры эмиссии регистрировались ВУФ монохроматором типа 0.5-Роиеу, оборудованным солнечно-слепым фотоумножителем Р6838 с разрешением 2 нм. Автоматизированная система управления экспериментом позволяла измерять спектры люминесценции, возбуждения люминесценции, а также исследовать временные характеристики в наносекундном диапазоне. Возбуждение и излучение были зарегистрированы в интегральном режиме и в режиме временных окон шириной Δt и с расстоянием между ними $\delta \tau$ относительно импульса возбуждения СИ [3,5]. Спектры измерены с разрешением 0.03–0.05 эВ.

Объектами исследований являлись номинально чистые (нелегированные) монокристаллы корунда α-Al₂O₃, выращенные методом горизонтально-направленной кристаллизации (ГНК), необлученные и облученные высокоэнергетичными электронами с энергией 50 МэВ на линейном ускорителе АРУС [5,6]. Оптическая ось *С*₃ кристаллов при измерених была параллельна вектору поляризации СИ.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Из экспериментальных результатов следует, что люминесценция полосы 7.6 эВ эффективно возбуждается на краю собственного поглощения, а именно, в области спектра 8.8– 9.3 эВ. На рис.1 приведены спектры свечения как необлученных, так и облученных электронами монокристаллов корунда, возбужденных фотонами 8.94 эВ (а) и 9.05 эВ (б) при 15 К. Из спектров видно, что доминирует полоса люминесценции с максимумом 7.6 эВ, но при этом отличаются относительные интенсивности индуцированного излучения. Столь сложная структура спектров эмиссии обусловлена составляющими компонентами – быстрой компонентой, обнаруженной в течение t = 22 нс, и медленной компонентой $\Delta t = 103$ нс, с задержками $\delta \tau = 4$ нс и $\delta \tau = 45$ нс, соответственно, относительно импульса возбуждения СИ. Вклад медленной компоненты простирается в экситонную область, формирующую пик возбуждения при 9.05 эВ.



Рис.1. Разрешенные по времени спектры эмиссии монокристаллов корунда, возбужденных фотонами с энергиями 8.94 эВ (а), 9.05 эВ (б) при температуре 15 К. Параметры использованных временных окон: быстрая $\Delta t = 22$ нс и $\delta \tau \approx 4$ нс, и медленная

 Δt = 103 нс и $\delta \tau \approx$ 45 нс. а) необлученный корунд (ГНК), б) облученный электронами корунд (ГНК) с дозой 6·10¹⁷ эл/ см².

Как видно из puc.1a,б, формы полос люминесценции 7,6 эВ для облученного и необлученного кристаллов, полученные при возбуждении в области прямого создания экситонов и в области межзонных переходов, аналогичны.



Рис.2. Разрешенные по времени спектры возбуждения ВУФ-излучения при температуре 15 К. Параметры использованных временных окон: быстрая $\Delta t = 22$ нс и $\delta \tau$ 4 нс, и медленная 103 ~ (*t* = нс И $\delta\tau\approx45$ нс.
а) необлученный корунд (ГНК), б) облученный электронами корунд (ГНК) с дозой 6·10¹⁷ эл/см², зарегистрированные при 7.5 эВ, с) возбуждение полосы 7.65 эВ для облученного корунда.

На рис.2а интенсивность эмиссии 7.6 эВ необлученных образцов чрезвычайно низка при возбуждении в области межзонных переходов, тогда как для облученных образцов эффективность возбуждения простирается до нескольких эВ (рис.2b). В более высокоэнергетичной области hv > 25 эВ эмиссия полосы 7.6 эВ вновь появляется в результате процесса размножения электронных возбуждений (рис.2c) [4–6].

Исследование кинетики распада для обоих образцов – необлученного и облученного при возбуждении 9.02 эВ и 27.5 эВ и при температуре 15 К показало, что для полосы эмиссии 7.6 эВ времена распада составляют 8.5 нс, 26.5 нс и 7 нс, 24 нс.

При изучении ВУФ люминесценции с помощью СИ нами показано, что время распада в области фундаментального поглощения 8.8 эВ – 9.3 эВ составляет около 6 нс [5]. Увеличение времени распада в облученных кристаллах связано с процессом умножения электронных возбуждений. В необлученных образцах корунда эффективное возбуждение 7.6 эВ охватывает диапазон энергии от экситонной области до 9.5 эВ. В облученных электронами монокристаллах корунда, где содержится определенное количество радиационных дефектов (концентрация F и F⁺-центров равна 10¹⁷ см⁻³) [12], спектр возбуждения эмиссии простирается в область межзонных переходов.

Такое поведение полосы эмиссии 7.6 эВ при фотовозбуждении в области межзонных переходов, по-видимому, связано с рекомбинацией электронов и дырок как на участках кристаллической решетки, так и около образовавшихся радиационных дефектов. Этот экспериментальный результат подтверждает, что наблюдаемая эмиссия 7.6 эВ в корунде есть излучающий распад самосокращенного экситона [4]. Такой вид связанных экситонов может существовать в системе, где электрон и дырка отдельно не подвергаются самозахвату в ловушки, в то время как сумма их потенциалов деформации достаточна для формирования и рекомбинации экситона.

Таким образом, вероятность рекомбинации свободных электронов и дырок низка при возбуждении СИ в необлученных образцах и, наоборот, наблюдается высокая эффективность рекомбинации в облученных кристаллах в результате образовавшихся и распада самосокращенных экситонов. Однако на этот вопрос можно дать полный ответ, если использовать другие источники излучения, например, лазер на свободных электронах.

При энергиях фотонов возбуждения hv > 25 эВ квантовая эффективность полосы эмиссии 7.6 эВ очень низка по сравнению с прямым оптическим созданием экситонов [3]. Новое появление эмиссии 7.6 эВ при hv > 25 эВ можно объяснить увеличением плотности электрон-дырочных пар или прямым созданием вторичных экситонов в процессе размножения электронных возбуждений (РЭВ) [5,6].

Характерное время распада для полосы эмиссии 7.6 эВ в спектре возбуждения в области РЭВ составлял 24 нс. Это связано с тем, что рекомбинация электрон-дырочных пар происходит с задержкой из-за захвата дефектов ловушками (рис.2с).

Следует отметить, что процесс формирования вторичных экситонов хорошо изучен в щелочно-галоидных кристаллах [13] и аналогичен природе электронных возбуждений наблюдаемых нами полос свечения в монокристаллах корунда.

4. Заключение

Спектрально-кинетические данные выявили характерные особенности люминесценции кристаллов корунда, а именно, полосу эмиссии 7.6 эВ, которая эффективно возбуждается в области межзонных оптических переходов при наличии дефектов, образовавшихся в процессе радиационного облучения. Это означает, что наличие рекомбинации в спектре люминесценции при межзонном возбуждении (через состояния экситонов и электрон-дырочных пар) приводит к эффективной миграции энергии в исследуемых образцах. Отсутствие каналов рекомбинации указывает на полную локализацию электронных возбуждений. Причиной увеличения квантового выхода в облученных кристаллах является подавление переноса энергии к центрам безызлучательной рекомбинации.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. W.A.Runcimann. Solid State Commun., 6, 537 (1968).
- 2. A.I.Kuznetsov, B.R.Namozov, V.V.Murk. Phys. Stat. Sol., 27, 1819 (1985).
- 3. M.Kirm, G.Zimmerer, E.Feldbach, A.I.Lushchik, Ch.Lushchik, F.Savikhin. Phys. Rev., 60, 502 (1999).
- 4. A.Lushchik, I.Martinson, P.Liblik. J. Elect. Spectr. Rel. Phenomena, 101-103, 587 (1999).
- 5. V.V.Harutunyan, E.A.Hakhverdyan, T.S.Hakobyan, V.A.Gevorkyan, V.A.Grigoryan, V.N.Makhov. Phys. Stat. Sol. (a), **171**, 623 (1999).
- 6. V.V.Harutunyan, V.A.Gevorkyan, V.N.Makhov. The European Phys. J. B 12, 31 (1999).
- 7. A.I.Surdo, S.V.Kortov, A.A.Pustovarov. Rad. Measurem., 33, 587 (2001).
- 8. С.В.Кортов, И.И.Мильман, С.В.Никифоров, В.Е.Пеленев. ФТТ, 45, 1202 (2003).
- 9. С.В.Горбунов, А.Ф.Зацепин, В.А.Пустоваров, С.О.Чолах. ФТТ, 47, 708 (2005).
- 10. К.И.Кузнецов, В.В.Мюрк. Изв. АН ЭССР, Физика, Математика, 36, 193 (1987).
- 11. В.В.Соболев, С.В.Смирнов, В.Вал.Соболев. ФТТ, **43**, 1980 (2001).
- 12. В.В.Арутюнян. Поверхность, рентген., синхротрон. и нейтрон. иссл., 7, 69 (2001).
- 13. A.Lushchik, R.Kink, Ch.Lushchik, M.Kirm. Phys. Rev., B 53, 5379 (1966).

LOW-TEMPERATURE TIME-RESOLVED VUV- SPECTROSCOPY OF CORUNDUM SINGLE CRYSTALS

V.V. HARUTUNYAN, E.A. HAKHVERDYAN, V.N. MAKHOV

VUV-luminescence of both electron-irradiated and non-irradiated corundum single crystals is studied. VUV time-resolution spectroscopy is used together with the synchrotron radiation at low temperatures. It is shown that in the irradiated corundum single crystals the excitation of self-reduced exciton reaches the band-to-band transition region. It is revealed that decay times of the 7.6 eV emission band in the irradiated corundum are 7 ns and 24 ns. The nature and dynamics of electronic excitations for corundum single crystals before and after irradiation are discussed.