

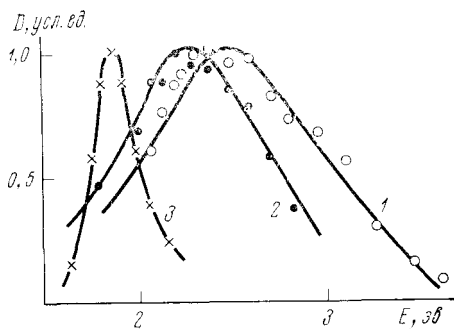
Г. А. ВИНОГРАДОВ, В. Н. ШУБИН

**КОРОТКОЖИВУЩИЕ СПЕКТРЫ ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ
И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПРИ ИМПУЛЬСНОМ РАДИОЛИЗЕ
МОНОКРИСТАЛЛОВ Al_2O_3**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 2 VIII 1974)

Радиационное окрашивание кристаллов рубина обусловлено локализацией неравновесных электронов и дырок в областях нарушения периодичности атомного потенциала ионами хрома или непосредственно на валентных орбиталях последних ⁽¹⁾. При комнатных температурах такие образования, подобно *F*-центрам, неподвижны, и поэтому сохраняются неограниченно долго. Однако нагревание образца приводит, наряду с исчезновением окраски, к появлению электропроводности. Авторами ⁽²⁾ было показано, что это обусловлено возникновением заметной концентрации подвижных носителей, показывающих локальную полосу поглощения. Очевидно, нет никаких оснований отбрасывать возможность образования таких носителей при низкотемпературном импульсном радиоллизе чистых кристаллов корунда. Поэтому методом импульсного радиолиза, описанным подробно в ⁽³⁾, были исследованы спектры чистого монокристалла Al_2O_3 , выращенного методом горизонтальной зонной плавки с неоднократным протягиванием через активную зону.

Рис. 1. Спектры оптического поглощения и люминесценции, индуцируемые излучением в монокристаллах корунда и рубина. 1 — поглощение, выделенное масштабным вычитанием в рубине; 2 — поглощение, полученное в монокристалле корунда; 3 — спектр люминесценции в корунде



Непосредственным результатом действия электронного возбуждающего импульса является возникновение короткоживущих абсорбции и люминесценции в видимой части оптического спектра (рис. 1). Охлаждение образца от комнатной температуры вплоть до $150^\circ K$ приводит к увеличению начальной интенсивности в максимуме абсорбционной полосы. В то же время положение максимума и полуширина остаются при этом неизменными у обоих спектров. Как видно из рис. 1, полученная полоса поглощения близко совпадает по своим параметрам с выделенной в ⁽²⁾ при высокотемпературном импульсном радиоллизе рубина, что говорит о тождественности частиц, ее обуславливающих. Идентификация центров поглощения наиболее всего соответствует представляемым Пекара ⁽⁴⁾ о природе носителей тока в диэлектрических кристаллах. Отталкиваясь от этих представлений, можно предположить, что нагревание рубина приводит к диссоциации двухвалентных ионов хрома на ионы Cr^{3+} и свободные поляроны, ко-

торые и обуславливают наблюдаемую полосу поглощения. Появление подобной короткоживущей абсорбционной полосы в чистом монокристалле корунда при низких температурах является дополнительным свидетельством в пользу такого представления.

Для выяснения природы излучения была исследована релаксация люминесценции после окончания электронного возбуждающего импульса совместно с релаксацией поглощения. Из кинетических кривых, приведенных на рис. 2, видно, что общая

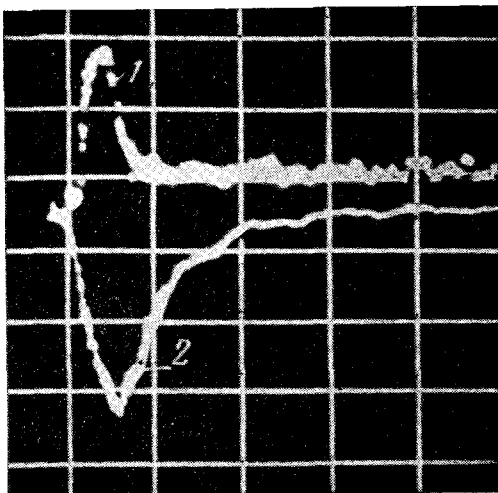


Рис. 2. Релаксационные кривые поглощения (1) и люминесценции (2) в корунде

с последующим образованием связанного экситонного состояния, характеризующегося временем жизни $\tau \sim 15$ мксек. Известно⁽⁵⁾, что времена жизни такого порядка имеют так называемые не прямые экситоны, т. е. экситоны, образованные из электронов и дырок, минимумы энергий которых соответствуют импульсам, не равным нулю. Скорость их излучательной рекомбинации ограничена законом сохранения импульса и может идти только при условии испускания или поглощения кванта решетки. Полуширина полученной люминесцентной полосы

$\delta \sim 0,28$ эв указывает на то, что действительно излучательные переходы сопровождаются обменом энергии с решеткой. Для более полной интерпретации полученных результатов было исследовано влияние температуры на кинетику спада поглощения и люминесценции (рис. 3). При охлаждении образца до 150°K постоянная времени спада поглощения подчиняется активационному закону $\tau = \tau_0 \exp(E/kT)$. Арренцусовская обработка экспериментальных данных приводит к значениям параметров $E = 0,12$ эв и $\tau_0 = 10^{-7}$ сек. Характерное время спада люминесценции меняется в этом диапазоне несущественно от 10^{-5} сек. при 300°K до $2 \cdot 10^{-5}$ сек. при 150°K ,

что также согласуется с представлением о предварительном связывании носителей в не прямые экситоны, время жизни которых в основном определяется внутренней структурой и поэтому слабо зависит от температуры. Ранее Басовым и другими⁽⁶⁾ была показана возможность получения вынужденного излучения в области экситонных переходов, поэтому исследование такой возможности в нашем случае может послужить дополнительным критерием для выяснения природы центров люминесценции. Возбуж-

длительность люминесценции при комнатной температуре (12 мксек) заметно превышает время спада поглощения (3 мксек). Кроме того, на начальном участке люминесцентной кривой имеет место возрастание интенсивности люминесценции. Варьирование концентрации неравновесных носителей путем изменения дозы в импульсе не влияет на времена полуспада обеих полос. Приведенные факты указывают на то, что излучение не является результатом непосредственной рекомбинации, а включает в себя предварительный захват одного из носителей на ловушке (примесной или поляризационной)

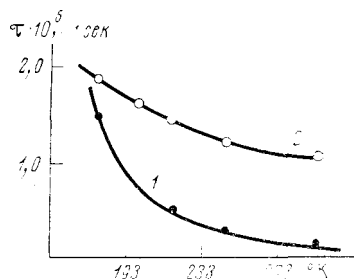


Рис. 3. Изменение времени жизни поглощения (1) и люминесценции (2) в зависимости от температуры

дение электронным пучком образца в обычных условиях и в условиях, когда через него пропускали луч света от ксеноновой лампы ДКСШ-1000, показало, что в последнем случае интенсивность люминесценции увеличивается в несколько раз (рис. 4). Можно предположить, что указанный эффект отражает явление вынужденной рекомбинации экситонных состояний.

Таким образом, метод импульсного радиолиза с оптической регистрацией частиц является весьма перспективным при изучении неравновесных электронных процессов, протекающих в диэлектрических кристаллах. Малая подвижность зонных носителей, существующих, по-видимому, в форме поляронов, позволяет детально наблюдать за всеми их превращениями, происходящими в процессе релаксации.

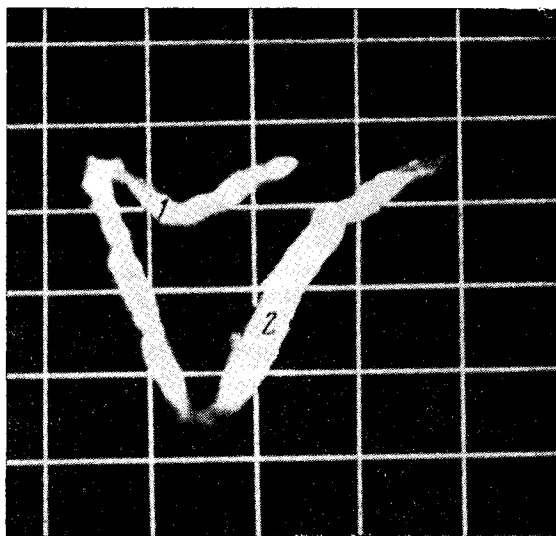


Рис. 4. Интенсивность люминесценции корунда без подсветки (1) и с подсветкой (2)

Институт электрохимии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
3 VII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. Е. Архангельский, З. Л. Моргенштерн, В. Б. Неустров, Сб. Спектроскопия кристаллов, «Наука», 1970, стр. 273. ² Г. А. Виноградов, В. Н. Шубин, Химия высоких энергий, т. 8 (1974). ³ Г. А. Виноградов, В. Н. Шубин, Химия высоких энергий, т. 7, 543 (1973). ⁴ С. И. Некар, Исследования по электронной теории кристаллов, 1951. ⁵ Л. В. Келдыш, Сб. Эксцитоны в полупроводниках, «Наука», 1971, стр. 5. ⁶ N. G. Basov, E. M. Balashov et al., J. Luminescence, № 1-2, 834 (1970).