

Люминесценция кристаллов при облучении КrСl-лазером и субнаносекундным электронным пучком

Е.И.Липатов, В.Ф.Тарасенко, В.М.Орловский, С.Б.Алексеев

Проведено исследование люминесценции кристаллов природного сподумена и природного алмаза 2а-типа при возбуждении лазерным излучением на длине волны 222 нм и субнаносекундным лавинным электронным пучком (СЛЭП), формируемым в воздухе при атмосферном давлении. Показано, что в спектрах фотолюминесценции сподумена и алмаза наблюдаются дополнительные полосы, которые отсутствуют при возбуждении СЛЭП. Продемонстрировано, что параметры СЛЭП позволяют идентифицировать различные кристаллы в нормальных условиях без использования вакуумного оборудования.

Ключевые слова: люминесценция, сподумен, алмаз, лазерное излучение, электронный пучок.

1. Введение

Исследование люминесценции является важным элементом спектрального анализа твердых тел [1], позволяющего изучать химический состав, наличие дефектов, примесей, внутренних напряжений и т. д. Существуют различные способы возбуждения люминесценции в твердом теле, такие как возбуждение электромагнитным излучением (от видимого до γ -диапазона), пучками частиц (электроны, ионы, нуклоны и т. п.), а также тепловое и механическое возбуждение [2].

Наиболее часто в спектральном люминесцентном анализе используется фотолюминесценция (возбуждение источниками УФ и видимого диапазона излучения) и катодолюминесценция (возбуждение электронным пучком). Исследование фотолюминесценции (ФЛ) позволяет получать наиболее точные спектральные данные, но часто температурное тушение люминесценции требует охлаждения образца до низких температур. Классическая катодолюминесценция (КЛ), т. е. КЛ с возбуждением низкоинтенсивным непрерывным электронным пучком, требует вакуумирования образца, а в некоторых случаях – обеспечения стока наведенного заряда [3]. Интенсивное импульсное возбуждение позволяет проводить исследования люминесценции при комнатной температуре и нормальном давлении, что делает возможным экспресс-анализ образцов, например с целью их идентификации [3].

В настоящее время импульсные лазеры способны генерировать излучение, перекрывающее весь УФ и видимый диапазоны [4]. Для возбуждения ФЛ предпочтительнее использовать коротковолновое УФ излучение, особенно в случае широкозонных материалов, поскольку это позволяет наблюдать их собственную люминесценцию [5, 6].

Развитие сильноточной электроники позволило генерировать высокоинтенсивные электронные пучки [7]. Недавно был реализован новый способ формирования субнаносекундных лавинных электронных пучков (СЛЭП) с применением газовых диодов [8–11]. При этом газовые диоды могут быть заполнены различными атомарными и молекулярными газами и их смесями (воздух, азот, гелий, неон, аргон, криптон) до давлений ~ 1 атм и выше. Использование СЛЭП для возбуждения люминесценции в неметаллических твердых телах позволяет изучать импульсную КЛ (ИКЛ) образцов в естественной газовой среде без применения вакуумного оборудования [12].

Цель настоящей работы – исследование люминесценции природных сподумена и алмаза при возбуждении импульсным лазерным излучением на длине волны $\lambda = 222$ нм и субнаносекундным электронным пучком. Как показали эксперименты, спектры люминесценции сподумена и алмаза существенно различаются при возбуждении лазерным УФ излучением и СЛЭП. При этом спектры ФЛ содержат полосы, отсутствующие в спектрах ИКЛ.

2. Описание эксперимента

Для возбуждения ФЛ образцов использовался универсальный лазер «Фотон-2» [13]. В экспериментах этот лазер генерировал импульсы излучения на $\lambda = 222$ нм длительностью 10 нс по полувисоте. Энергия в импульсе составляла 20 мДж при частоте следования импульсов 1 Гц. Фокусировка излучения не проводилась. Пиковая интенсивность лазерного излучения была равна ~ 500 кВт/см².

Для возбуждения ИКЛ образцов применялся модифицированный компактный источник рентгеновского излучения «НОРА» [7]. В нашей модификации этого устройства рентгеновская трубка была заменена газовым диодом, конструкция которого описана в работе [10]. В экспериментах газовый диод сообщался с атмосферой и был заполнен воздухом при нормальном давлении. Благодаря такой модификации данное устройство генерировало СЛЭП с длительностью импульса тока на полувы-

Е.И.Липатов, В.Ф.Тарасенко, В.М.Орловский, С.Б.Алексеев. Институт сильноточной электроники СО РАН, Россия, 634055 Томск, просп. Академический, 2/3; e-mail: lipatov@loi.hcei.tsc.ru

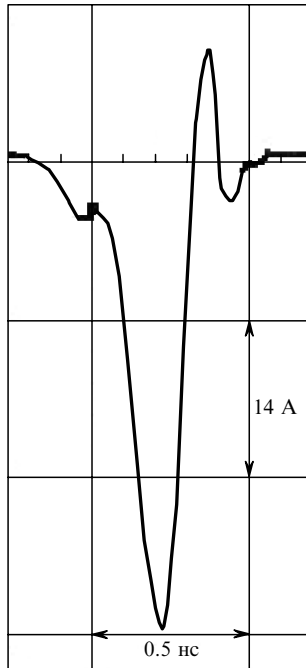


Рис.1. Осциллограмма импульса тока пучка (СЛЭП) при регистрации с коллектора площадью 1 см^2 в воздухе при давлении 1 атм.

соте 0.2 нс (рис.1). Частота повторения импульсов была равна ~ 3 Гц, плотность тока пучка за фольгой на площадке диаметром 15 мм составляла $\sim 40 \text{ А/см}^2$. Максимум распределения электронов по энергии находился в области 80 кэВ [12]. Для уменьшения электромагнитных помех, которые возникают при формировании пучка электронов, газовый диод закрывался AlBe-фольгой толщиной 40 мкм.

Люминесценция возбуждалась в природном сподумене ($\alpha\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6$ с примесью Mn^{2+}) и в природном алмазе 2 α -типа (концентрация азота менее 10^{18} см^{-3}). Образец сподумена имел светло-серую окраску и неправильную форму с габаритами $60 \times 20 \times 10$ мм. Одна из его сторон была полированной. Природный алмаз имел форму диска диаметром 5 мм и толщиной 0.25 мм. Противоположные грани были полированными.

Измерения проводились при нормальных условиях в атмосферном воздухе. Излучение люминесценции образцов подавалось через световод на спектрометр EPP-2000C (Stellar-Net Inc.), снабженный дифракционной решеткой и фотодиодной линейкой (рис.2). Данный спектрометр позволяет регистрировать оцифрованные спектры излучения в диапазоне 200–850 нм со спектральным разрешением 1.5 нм. Спектр люминесценции записывался после накопления 100 импульсов. Из полученного спектра вычиталась темновая составляющая и проводился учет спектральной чувствительности спектрографа, а также пропускания световода и светофильтра. Вид полученных спектров стабильно воспроизводился.

При возбуждении ФЛ сподумена для ослабления рассеянного лазерного излучения свечение люминесценции регистрировалось при угле падения излучения 45° через светофильтр БС12, как показано на рис.2,а. На $\lambda = 222$ нм данный светофильтр имеет пропускание 6.6%. Световод устанавливался нормально к поверхности образца. При исследовании люминесценции алмаза облучение проводилось со стороны одной плоской грани образца, а све-

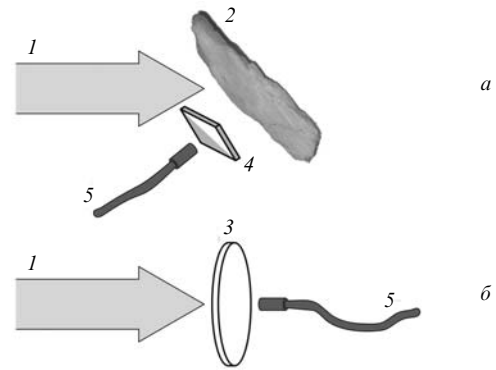


Рис.2. Схемы экспериментов по исследованию люминесценции сподумена (а) и алмаза (б):

1 – возбуждение (лазерное излучение или электронный пучок); 2 – сподумен; 3 – алмаз; 4 – светофильтр (для случая фотовозбуждения); 5 – световод, транспортирующий излучение люминесценции образцов в спектрограф.

товод устанавливался со стороны противоположной грани (рис.2,б). В случае фотовозбуждения лазерное излучение практически полностью поглощалось в слое толщиной ~ 150 мкм, поскольку на $\lambda = 222$ нм алмаз имеет коэффициент поглощения $\sim 340 \text{ см}^{-1}$ [14].

3. Результаты экспериментов и их обсуждение

3.1. Люминесценция сподумена

Спектр ФЛ сподумена содержит несколько пересекающихся широких полос, перекрывающих весь регистрируемый диапазон длин волн (рис.3,а). Здесь также присутствует лазерная линия в первом и во втором порядках дифракции. Визуально свечение ФЛ сподумена имело близкий к белому цвет с фиолетовыми и красными оттенками, однако свечение ИКЛ сподумена было оранжевым. В спектре ИКЛ сподумена (рис.3,б) наблюдалась только широкая полоса в интервале 520–760 нм с максимумом в диапазоне $\lambda = 600 - 608$ нм и шириной на полувысоте ~ 80 нм. Данная полоса связана с переходом

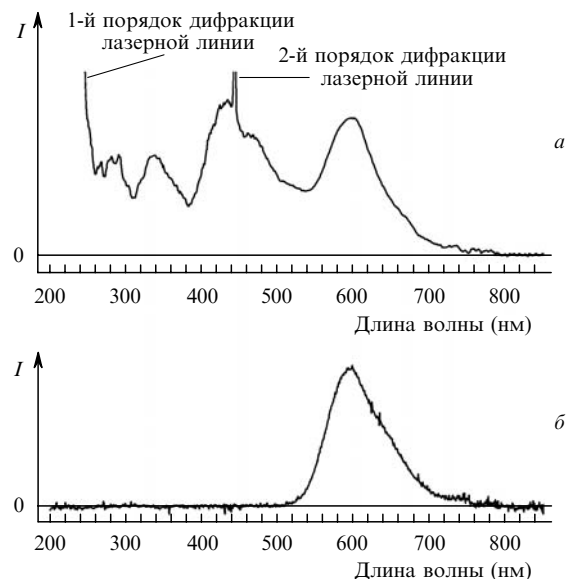


Рис.3. Спектры лазерной фотолюминесценции (а) и импульсной катодолюминесценции (б) природного сподумена.

${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ в примесных ионах Mn^{2+} [3]. Полоса люминесценции марганца также присутствует в ФЛ спектре сподумена (рис.3,а). Однако в отличие от ИКЛ спектра здесь, кроме того, наблюдаются широкие полосы с максимумами при $\lambda = 336$ и 434 нм. В [15] при возбуждении ФЛ сподумена аргон-ионным лазером наблюдалась только оранжевая полоса. Можно предположить, что данные широкие полосы люминесценции обусловлены ионами Mn^{2+} и могут возбуждаться более коротковолновым излучением, как в нашем случае. Эти полосы могут также иметь непримесную природу, т.е. быть связанными с собственными дефектами.

3.2. Люминесценция алмаза

Спектры люминесценции алмаза 2а-типа при данных типах возбуждения различаются так же сильно, как и спектры сподумена. При этом визуально в обоих случаях люминесценция имела фиолетовый цвет.

Из рис.4 видно, что в видимой области регистрируется широкая полоса с максимумом при $\lambda = 434$ нм и шириной на полувысоте $80-90$ нм. В этой области проявляется электронно-колебательная структура N3-дефекта с бесфононной линией при $\lambda = 415.2$ нм. По общепринятой модели N3-дефект представляет собой три замещающих атома азота в плоскости (111) алмазной решетки, связанные с вакансией [16]. Кроме того, в этой области наблюдается так называемая А-полоса ($300-700$ нм), связанная, по-видимому, с дислокациями [17]. А-полоса наблюдалась в спектрах люминесценции как природных алмазов [17–21], так и синтетических «безазотных» образцов [22, 23].

При фотовозбуждении алмаза в УФ [24] области спектра наблюдаются две интенсивные полосы (рис.5), которые отсутствуют при возбуждении электронным пучком. По-видимому, при СЛЭП-возбуждении в спектре ИКЛ эти полосы слабы и неразличимы на фоне темновой составляющей. Наибольшей интенсивностью обладает широкая полоса в диапазоне $225-250$ нм. Немного менее интенсивная полоса в области $250-270$ нм имеет резкий провал при $\lambda = 255$ нм.

Из литературы [5, 6, 25] известно, что вблизи края фундаментального поглощения люминесценция алмаза связана с рекомбинацией экситонов. Свободные эксито-

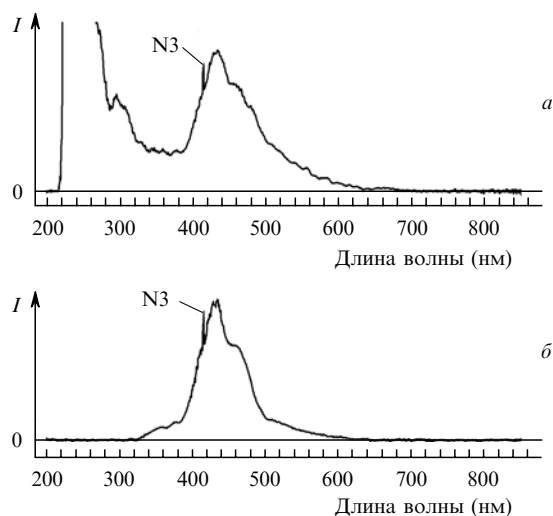


Рис.4. Спектры лазерной фотолюминесценции (а) и импульсной катодолюминесценции (б) природного алмаза 2а-типа. Отмечена бесфононная линия с $\lambda = 415.2$ нм системы N3.

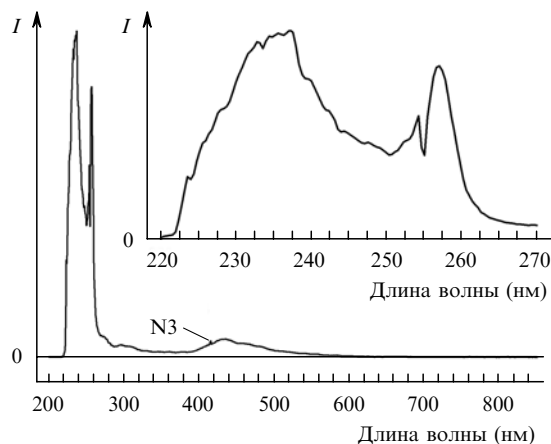


Рис.5. Спектр лазерной фотолюминесценции природного алмаза 2а-типа. На вставке – УФ полосы люминесценции в увеличенном масштабе.

ны в алмазе рекомбинируют, генерируя фононы. Доминирующей является линия рекомбинации свободных экситонов при участии поперечных оптических фононов (линия при $\lambda = 235$ нм).

Кроме того, в УФ области спектра может наблюдаться рекомбинация экситонов, локализованных на дефектах. Такими дефектами могут быть замещающий бор [26] (согласно [21] все природные алмазы содержат этот элемент), дислокации [25, 27], а также азотные комплексы [27]. Рекомбинация экситонов, локализованных на боре, наблюдается в виде нескольких линий в области $230-245$ нм с доминирующей линией при $\lambda = 237.5$ нм. В [25, 27] наблюдалось несколько новых линий в области $250-260$ нм, существование которых объяснялось экситонной люминесценцией с участием дислокаций. Известный N9-центр, наблюдавшийся в природных алмазах в области $230-265$ нм [28], в [25] был приписан рекомбинации экситонов, локализованных на азотных комплексах. Система N9 характеризуется наличием бесфононной линии с $\lambda = 236.5$ нм.

Описанные выше линии рекомбинации экситонов имеют ширину на полувысоте порядка нескольких нанометров. Однако в нашем случае ширина на полувысоте полосы с максимумом при $\lambda = 235-237$ нм составляет ~ 20 нм. Возможно, охлаждение образца до температуры жидкого азота приведет к сужению полос люминесценции из-за отсутствия температурного уширения. Для уверенной идентификации УФ полос люминесценции необходимы дополнительные эксперименты.

4. Заключение

Таким образом, были исследованы интегральные спектры импульсной фото- и катодолюминесценции природных кристаллов сподумена и алмаза 2а-типа.

Показано, что субнаносекундные электронные пучки могут возбуждать интенсивную люминесценцию в неметаллических твердых телах. По сравнению с возбуждением люминесценции сильноточными наносекундными электронными пучками СЛЭП-возбуждение позволяет проводить исследования в различных газах без применения вакуумных диодов, в том числе в воздухе при атмосферном давлении. Это обстоятельство, а также сравнительная простота конструкции ускорителей могут обеспечить использование СЛЭП в тех областях, где необ-

ходим люминесцентный экспресс-анализ образцов в естественной газовой среде, например в алмазной добывающей промышленности или при исследовании минералов на других планетах.

Однако спектры ИКЛ сподумена и алмаза 2а-типа демонстрируют только полосы, характерные для данных видов минералов. Для сподумена – это оранжевая полоса с максимумом при $\lambda = 600$ нм и шириной на полувысоте ~ 80 нм, а для алмаза – это синяя полоса с максимумом при $\lambda = 434$ нм и шириной на полувысоте 80–90 нм.

В то же время спектры ФЛ кристаллов при лазерном возбуждении в УФ области имеют более богатый состав, чем при возбуждении электронным пучком. При возбуждении люминесценции лазерным излучением с $\lambda = 222$ нм в спектрах сподумена и алмаза наблюдаются дополнительные коротковолновые полосы с более высокой интенсивностью.

Авторы благодарят В.И.Соломонова и М.Кришнаана за предоставление образцов для экспериментов.

1. *Люминесцентный анализ*. Под ред. М.А.Константиновой-Шлезингер (М.: ГИФМЛ, 1961).
2. Марфунин А.С. *Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах* (М.: Наука, 1975).
3. Соломонов В.И., Михайлов С.Г. *Импульсная катодолюминесценция и ее применение для анализа конденсированных веществ* (Екатеринбург, Изд-во УрО РАН, 2003).
4. Mesyats G.A., Osipov V.V., Tarasenko V.F. *Pulsed Gas Lasers* (Bellingham, Washington, USA: Opt. Eng. Press, SPIE, 1995).
5. Takiyama K., Abd-Elrahman M.I., Fujita T., et al. *Solid State Commun.*, **99**, 797 (1996).
6. Fujii A., Takiyama K., Maki R., et al. *J. Lumin.*, **94-95**, 355 (2001).
7. Месяц Г.А. *Импульсная энергетика и электроника* (М.: Наука, 2004).
8. Алексеев С.Б., Орловский В.М., Тарасенко В.Ф. *Письма в ЖТФ*, **29** (10), 29 (2003).
9. Тарасенко В.Ф., Орловский В.М., Шунайлов С.А. *Изв. вузов. Сер. Физика*, **46** (3), 94 (2003).
10. Тарасенко В.Ф., Шпак В.Г., Шунайлов С.А. и др. *Письма в ЖТФ*, **29** (21), 1 (2003).
11. Алексеев С.Б., Губанов В.П., Орловский В.М., Тарасенко В.Ф. *Письма в ЖТФ*, **30** (20), 35 (2004).
12. Липатов Е.И., Тарасенко В.Ф., Орловский В.М. и др. *Письма в ЖТФ*, **31** (6), 29 (2005).
13. Верховский В.С., Ломаев М.И., Панченко А.Н., Тарасенко В.Ф. *Квантовая электроника*, **22**, 9 (1995).
14. Квасков В.Б. В сб.: *Алмаз в электронной технике* (М.: Энергоатомиздат, 1990).
15. Walker G., El Jaer A., Sherlock R., et al. *J. Lumin.*, **72-74**, 278 (1997).
16. Васильев Е.А., Иванов-Омский В.И., Помазанский Б.С. и др. *Письма в ЖТФ*, **30** (19), 7 (2004).
17. Prins J.F. *Mater. Res. Innov.*, **1**, 243 (1998).
18. Месяц Г.А., Соломонов В.И., Михайлов С.Г. и др. *ДАН*, **339**, 757 (1994).
19. Dean P.J. *Phys. Rev.*, **139**, A588 (1965).
20. Ильин В.Е., Соболев Е.В. *ЖПС*, **7**, 432 (1967).
21. Соболев Е.В., Дубов Ю.И. *ФТТ*, **17**, 1142 (1975).
22. Kawarada H., Yokota Y., Mori Y., et al. *J. Appl. Phys.*, **67**, 983 (1990).
23. Manfredotti C., Apostolo G., Cinque G., et al. *Diam. Relat. Mater.*, **7**, 724 (1998).
24. Ломаев М.И., Панченко А.Н., Соснин Э.А., Тарасенко В.Ф. *Газоразрядные источники спонтанного ультрафиолетового излучения* (Томск: Изд-во Томского госуд. ун-та, 1999).
25. Kanda H., Watanabe K., Koizumi S., et al. *Diam. Relat. Mater.*, **12**, 20 (2003).
26. Yokota Y., Tachibana T., Miyata K., et al. *Diam. Relat. Mater.*, **8**, 1587 (1999).
27. Robins L.H., Farabaugh E.N., Feldman A. *Phys. Rev. B*, **48**, 14167 (1993).
28. Wight D.R., Dean P.J. *Phys. Rev.*, **154**, 689 (1967).