

ФОСФОРЕСЦЕНЦИЯ И ЗОННАЯ СХЕМА РУБИНА

З.Л.Моргенштерн, В.Б. Неуструев

В кристаллах рубина после мощного оптического возбуждения (в лазерном осветителе несколькими вспышками импульсной лампы мощностью 450 дж) обнаружена длительная фосфоресценция, которую можно еще уверенно регистрировать по прошествии 2-3 суток с момента возбуждения. Эта фосфоресценция затухает по гиперболическому закону с показателем ≈ 1 , а спектр ее расположен в области R -линий.

С целью выяснения природы и механизма наблюдаемого явления нами исследовались начальные стадии затухания фосфоресценции при возбуждении ее различными интенсивностями и длинами волн падающего света. Обнаружено, что через 2-3 сек после прекращения возбуждения интенсивность фосфоресценции изменяется по гиперболическому закону с показателем ≈ 1 , а в начале затухания наблюдается еще более резкая временная зависимость. Результаты измерений начальной яркости (I_0) в зависимости от интенсивности возбуждения (E) показали, что $I_0 \sim E^{2+2,5}$. Эти данные свидетельствуют о рекомбинационном характере процесса [1], т.е. о том, что он идет через зону проводимости.

Измерения спектральной зависимости возбуждения фосфоресценции позволили определить длинноволновую границу этого возбуждения, которая оказалась равной 6030 Å (≈ 2 эв). Понятно, что такой квант света недостаточен для выброса электрона с основного уровня иона хрома в зону проводимости, и было естественным предположить, что имеет место сложный процесс возбуждения - многофотонный или многоступенчатый.

Для дискриминации между этими возможностями была поставлена серия опытов с возбуждением рубина двумя световыми импульсами, действовавшими либо практически одновременно (длительность первого импульса (накачка) была 2,2 мсек, второго (подсветка) - 0,8 мсек; время задержки начала второго импульса относительно начала первого $\tau_{\text{задерж}} = 0,6$ мсек) либо последовательно ($\tau_{\text{задерж}} = 2,4$ мсек); при этом во втором случае импульс подсветки действовал тогда, когда в ре-

результате действия импульса накачки 2E -уровни были заселены (время жизни на 2E -уровнях, как известно [2], 3,6 мсек).

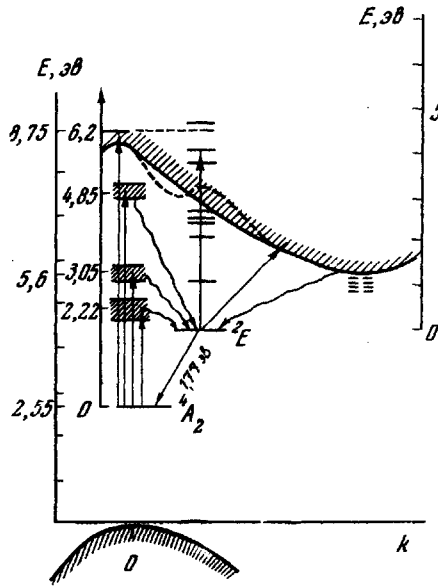
Если имеет место двухфотонный процесс возбуждения, то должна появиться неаддитивная добавка интенсивности флуоресценции в случае одновременного ее возбуждения двумя импульсами по сравнению с возбуждением обоими импульсами отдельно, и такой добавки не может быть при последовательном действии обоих импульсов. Если же имеет место ступенчатый процесс возбуждения через 2E -уровни, то и в случае последовательного действия двух импульсов должна быть неаддитивная добавка. Наши исследования показали, что при обоих временах задержки имеется неаддитивная добавка, причем при $\tau_{\text{задерж}} = 2,4$ мсек она примерно такой же величины, как и при $\tau_{\text{задерж}} = 0,6$ мсек. Из этих результатов можно сделать вывод о том, что в нашем случае осуществляется процесс ступенчатого возбуждения флуоресценции через 2E -уровни.

Таким образом, при мощном оптическом возбуждении становится возможным переход электрона из основного состояния иона хрома в зону проводимости путем последовательного поглощения двух квантов света. Из зоны проводимости большая часть электронов сваливается обратно на 2E -уровни и затем переходит в основное состояние, давая кванты флуоресценции, меньшая же их часть^{I)} оседает на локальных уровнях вблизи дна зоны и затем медленно (время жизни на этих уровнях относительно велико), через зону и 2E -уровни, возвращается в основное состояние, испуская кванты флуоресценции.

Полученные нами данные и результаты предыдущих исследований спектров поглощения рубина [3] и корунда [4] позволяют предложить зонную схему рубина, которая может оказаться полезной при объяснении оптических и полупроводниковых процессов, разыгрывающихся в кристаллах рубина.

Известно, что в области $\lambda \approx 1410 \text{ \AA}$ наблюдается резкий рост показателя поглощения корунда. Этот рост обусловлен, по-видимому,

прямыми переходами из валентной зоны в зону проводимости и таким образом соответствующее энергетическое расстояние между этими зонами можно считать равным $\approx 8,75$ эв. Однако наличие небольшого поглощения с максимумом при 1800 Å и хвостом, простирающимся до ≈ 2200 Å, говорит, по-видимому, о сложной структуре зон и о существовании также и не прямых переходов между зонами; последнее может свидетельствовать о сдвиге зон в пространстве импульсов. Таким образом зоны ко-



Зонная схема рубина

рунда мы можем расположить, как это представлено на рисунке: прямой переход соответствует 8,75 эв и не прямые доходят до 5,6 эв. Резкий рост показателя поглощения рубина в области 2000 - 2100 Å [3] можно объяснить прямым переходом электронов с основного уровня иона хрома в зону проводимости кристалла и таким образом можно определить положение основного уровня иона хрома в запрещенной зоне корунда (рисунок). Далее уже несложно расположить остальные уровни иона хрома, рассчитанные ранее [5] 2).

6286 В рамках предлагаемой схемы можно легко объяснить, почему столь малоэнергетичный квант (≈ 2 эв) способен перевести электрон с ${}^2E-$

уровня в зону проводимости: здесь, по-видимому, осуществляется непрямой переход. Следует, правда, заметить, что согласно нашей схеме красная граница возбуждения фосфоресценции должна находиться при еще больших длинах волн ($\approx 1,2$ эв); возможно, что в наших опытах она определена неточно: поскольку процесс сугубо нелинейный и осуществляются непрямые переходы, требуются, видимо, еще большие интенсивности возбуждения и большая чувствительность установки для более точного определения этой границы.

В заключение выражаем благодарность М.Д.Галанину и Д.Т.Свиридову за интерес к работе и ценные дискуссии.

Физический институт
им. П.Н.Лебедева
Академии наук СССР

Поступило в редакцию
19 октября 1965 г.

Литература

- [1] В.В.Антонов-Романовский. Докл.АН СССР, 2, 93, 1936.
- [2] Н.А.Толстой, П.П.Феофилов. Докл. АН СССР, 85, 551, 1952.
- [3] Т.Н.Maiman, R.H.Hoskins, I.J.D'Haenens, C.K.Asawa, V.Evtuhov. Phys.Rev., 123, 1151, 1961.
- [4] J.Romand, V.Vodar. Spectrochimica acta, 8, 229, 1956;
H.Friedman. Physics of Upper Atmosphere, Acad. Press.,
N.-Y., 1960, p.160.
- [5] S.Sugano, J.Tanabe. J.Phys. Soc. Japan, 13, 880, 1958;
Д.Т.Свиридов. Кандидатская диссертация. Ин-т кристаллографии,
М., 1964.

-
- 1) По нашим ориентировочным подсчетам квантовый выход исследованной нами фосфоресценции не более 10^{-7} .
 - 2) Разнесение уровней иона хрома по оси k рис. 1 сделано для того, чтобы, не загромождая чертежа, различить дублетную и квадруплетную системы.