

в сигнале, являющемся результатом двойного нелинейного преобразования излучения трехмодового лазера, с резким изменением интенсивности боковой моды, вызванным быстрым ростом добавки в нее интенсивности комбинационного тона при изменении настройки в весьма узкой области. В нашем случае резкие изменения интенсивности мод через нелинейную часть показателя преломления активной среды могут приводить к резкому установлению собственной эквидистантности спектра мод в узкой области настроек, что соответствует наиболее сильному подавлению флуктуаций ЧМБ ( $f_L=0$ ). Этим, по-видимому, и определяется крутизна склонов, а следовательно, и ширина области эффективного подавления девиации ЧМБ.

Автор благодарен В. В. Тучину за стимулирование интереса к работе.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] В. М. Геликонов, Ю. И. Зайцев, П. А. Хандохин. Квант. электрон., 2, 2255, 1975.
- [2] С. А. Гончуков, О. Е. Породников, Е. Д. Проценко, В. А. Семчишен. Письма ЖЭТФ, 14, 235, 1971.
- [3] С. А. Гончуков, В. М. Ермаченко, Е. Д. Проценко. ЖЭТФ, 65, 487, 1973.
- [4] Т. Б. Толчинская, Е. А. Тиунов, Э. Е. Фрадкин. Квант. электрон., 4, 362, 1977.
- [5] А. А. Мальцев. Радиотехника и электроника, 18, 572, 1973.
- [6] В. В. Тучин, В. И. Четвериков. В сб.: Лазерные пучки, 106. Хабар. политехн. инст., Хабаровск, 1979.
- [7] В. П. Капралов. Измерит. техн., 2, 22, 1974.
- [8] Ю. В. Троицкий. Опт. и спектр., 31, 158, 1971.

Поступило в Редакцию 12 ноября 1980 г.

УДК 535.37-32

### ВАКУУМНАЯ УФ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ $Al_2O_3$

А. И. Кузнецов, Т. Э. Йессаар, Б. Р. Намозов, Т. В. Уйбо

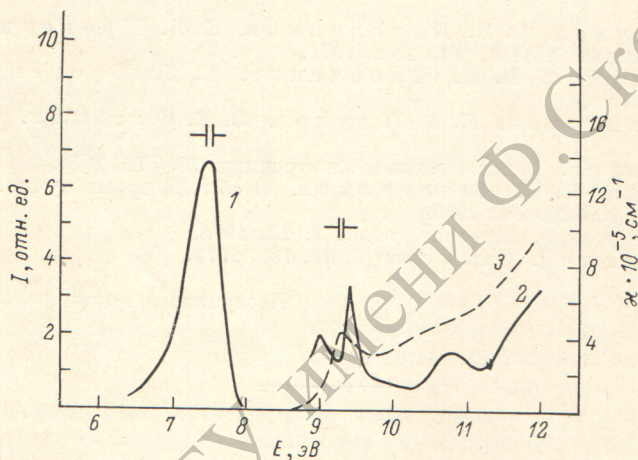
Исследование люминесценции неактивированных (чистых) кристаллов окислов металлов третьей группы представляет принципиальный интерес в аспекте поиска автолокализации электронных возбуждений в этих кристаллических системах. Вопрос об автолокализации в окислах металлов вообще является очень малоисследованным.

К настоящему времени данные об автолокализации в окислах металлов третьей группы получены для окиси иттрия  $Y_2O_3$  [1] и окиси галлия  $\beta-Ga_2O_3$  [2].

Окись алюминия  $\alpha-Al_2O_3$  (корунд или лейкосапфир) характеризуется коротковолновой люминесценцией в вакуумной УФ (ВУФ) области спектра ( $\lambda < 200$  нм или  $E > 6.0$  эВ) с максимумом интенсивности при 7.5 эВ (165 нм). Ранее эта люминесценция наблюдалась при возбуждении рентгеновскими лучами [3] и электронами [4]. В последнем случае было установлено, что ВУФ люминесценция  $Al_2O_3$  является типичной и может быть возбуждена при 80—295 К в кристаллах различной чистоты, в порошках и керамике. Имеющиеся данные позволяют предполагать, что люминесценция 7.5 эВ в  $Al_2O_3$  является собственной и принадлежит, например, автолокализованным экситонам (АЛЭ). Однако для доказательства этой гипотезы нужны дополнительные данные, в особенности данные по спектрам фотолюминесценции, полученные при прямом оптическом создании экситонов.

В данной работе впервые были измерены спектр ВУФ фотолюминесценции  $Al_2O_3$ , а также спектр возбуждения этой люминесценции. Для измерения спектров ВУФ фотолюминесценции был изготовлен специальный вакуумный монохроматор со средней светосилой (относительное отверстие 1 : 8) и со средней дис-

персией ( $12.5 \text{ \AA}/\text{мм}$ ). Монохроматор имеет рабочую область  $50\text{--}300 \text{ нм}$ . Кристаллы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  помещались в гелиевый криостат, жестко сочлененный с монохроматором. Возбуждение люминесценции осуществлялось резонансной линией  $124 \text{ нм}$  ( $\approx 10 \text{ эВ}$ ) криптона лампы КрР-2П. В качестве приемника использовался ФЭУ-39А. Для измерения спектра возбуждения применялся фотоэлемент с лейкосапфировым окном и с фотокатодом на основе CsJ, имеющий максимальную чувствительность в области  $8.0 \text{ эВ}$  ( $155 \text{ нм}$ ). Так как чувствительность фотоэлемента в области  $\lambda \geq 200 \text{ нм}$  на 2—3 и более порядков ниже, чем в максимуме, можно было быть уверенным, что приемник регистрирует практически только ВУФ фотоны. Ток фотоэлемента измерялся электрометром ВК2-16. Для измерения спектра возбуждения применялся вакуумный монохроматор по схеме Сейя—Намиока с проточной водородной лампой. Во всех измерениях использовались наиболее совершенные кристаллы  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , выращенные по методу ГОИ [5]. Толщина кристаллов составляла  $1.0\text{--}1.5 \text{ мм}$ .



Спектры ВУФ фотолюминесценции (1), возбуждения люминесценции (2) и фундаментального поглощения (3)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Спектр 1 измерен при  $T=20 \text{ К}$ , спектры 2 и 3 при  $T=295 \text{ К}$ . В спектр возбуждения 2 внесены поправки на коэффициенты отражения.

На рисунке кривая 1 представляет спектр ВУФ фотолюминесценции  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , измеренный при  $20 \text{ К}$ . Он имеет форму широкой полосы с максимумом при  $7.45 \text{ эВ}$  и полушириной более  $0.5 \text{ эВ}$ . Положение максимума, коротковолновый край и полуширина искажены резким падением чувствительности ФЭУ-39 в этой области спектра. По виду этого спектра можно судить о локализованном характере центра люминесценции и о сильном электрон-фононном взаимодействии в нем. При  $20 \text{ К}$  это свечение достаточно интенсивно. По оценкам Рансимена, проведенным при рентгеновском возбуждении [3], эффективность ВУФ свечения  $\text{Al}_2\text{O}_3$  только на порядок или менее ниже, чем люминесценции АЛЭ в NaJ. Поэтому можно заключить, что излучение  $7.5 \text{ эВ}$  происходит после полной колебательной релаксации в центре люминесценции. При оптическом и рентгеновском [3] возбуждениях интенсивность люминесценции  $7.5 \text{ эВ}$  максимальна в области температур между  $77$  и  $4 \text{ К}$ , при комнатной температуре она сильно потухает.

Спектр возбуждения люминесценции  $7.5 \text{ эВ}$  удалось измерить при  $295 \text{ К}$  в области  $8.8\text{--}12 \text{ эВ}$  (кривая 2). Длинноволновая граница измерений определялась геометрией эксперимента («на просвет») и прозрачностью  $\text{Al}_2\text{O}_3$  для возбуждающего света с  $E < 8.75 \text{ эВ}$ . Как видно из кривой 2, люминесценция эффективно возбуждается в двух участках спектра:  $8.8\text{--}9.7 \text{ эВ}$  и при  $E > 11.5 \text{ эВ}$ . Экситонный максимум поглощения в  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при  $295 \text{ К}$  расположен при  $9.25 \text{ эВ}$ , а край межзонных переходов при  $9.5 \text{ эВ}$  [6] (кривая 3). При сравнении кривых 2 и 3 видно, что люминесценция  $7.5 \text{ эВ}$  эффективно возбуждается при прямом оптическом создании экситонов и плохо в области края межзонных переходов.

Таким образом, можно сказать, что люминесценция 7.5 эВ возбуждается посредством экситонного механизма передачи энергии.

В экситонном максимуме, где коэффициент поглощения  $\kappa$  составляет  $\approx 4 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$ , наблюдается довольно глубокий провал в спектре возбуждения. Хорошо известно, что антибатность спектров поглощения и возбуждения характерна для подвижных экситонных возбуждений: экситоны до момента локализации и излучательной аннигиляции успевают мигрировать на поверхность и «погибнуть» на ней безызлучательно вследствие ее тушащего действия. На рисунке видно, что в точке начала уменьшения выхода люминесценции при 9.0 эВ  $\kappa \approx 1 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$ . Из этого можно заключить, что пробег экситонов в  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при 295 К очень приближенно составляет несколько сот ангстрем (до 1000 Å).

Следует иметь в виду, что общая длина пробега, в принципе, может складываться из пробега экситонов в «горячем» (свободном) состоянии и из термоактивационной диффузии в частично или полностью релаксированном состоянии. В  $\text{Al}_2\text{O}_3$  экситоны в свободном состоянии, по-видимому, находятся очень короткое время, так как наши многократные попытки обнаружить люминесценцию свободных экситонов при низких температурах и 295 К не дали результата.

Ранее мы исследовали в наносекундном диапазоне кинетику передачи энергии в  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на  $F^+$ -центры [7]. При 295 К были обнаружены две стадии: с (аппаратурным) временем в несколько наносекунд и в 50–100 нс. При низкой температуре (80 К) наблюдалась только более быстрая стадия. Так как параметр времени жизни  $\tau$  для люминесценции 7.5 эВ составляет 22 нс (80 К) и  $\tau < 7$  нс (295 К), то очевидно, что экситоны в полностью релаксированном излучательном (7.5 эВ) состоянии не принимают участия в передаче энергии (на  $F^+$ -центры). Можно высказать предположение, что в  $\text{Al}_2\text{O}_3$  экситоны мигрируют в частично релаксированном состоянии. Указанные факты не означают, что роль свободных экситонов в передаче энергии в  $\text{Al}_2\text{O}_3$  должна быть ничтожной. Малое время жизни экситонов в свободном состоянии может обуславливаться их высокой подвижностью и эффективным захватом на ловушках, в том числе на  $F^+$ -центрах.

Большая подвижность экситонов затрудняет решение вопроса об их автолокализации в  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . В наиболее чистых кристаллах, используемых нами, содержание примесей составляет  $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . При такой концентрации среднестатистическое расстояние между примесными центрами может быть около 400 Å, что близко или меньше длины диффузии экситонов. Поэтому нельзя пока исключать возможность того, что люминесценция 7.5 эВ обусловлена радиационным распадом экситонов, захваченных на мелких типичных ловушках. Вопрос об автолокализации экситонов в  $\text{Al}_2\text{O}_3$  требует дальнейших исследований.

Авторы благодарят Ч. Б. Лущика за интерес и обсуждение данной работы и М. И. Мусатова за предоставление кристаллов.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] А. И. Кузнецов, В. Н. Абрамов, Н. С. Роозе, Т. И. Савихина. Письма ЖЭТФ, 28, 652, 1978.
- [2] T. Harwig, F. Kellendonk, S. Slappendel. J. Phys. Chem. Solids, 39, 675, 1978.
- [3] W. A. Runciman. Sol. St. Communs., 6, 537, 1968.
- [4] А. И. Кузнецов, И. Л. Куусманн, М. И. Мусатов, А. А. Ратас, В. Н. Абрамов. Письма ЖЭТФ, 3, 60, 1977.
- [5] М. И. Мусатов, Л. И. Белевцева. Изв. АН СССР, неорг. мат., 12, 358, 1976.
- [6] В. Н. Абрамов, М. Г. Карин, А. И. Кузнецов, К. К. Сидорин. ФТТ, 21, 80, 1979.
- [7] V. V. Mürk, A. I. Kuznetsov, B. R. Namozov. Phys. St. Sol. (a), 63, 20, 1981.

Поступило в Редакцию 9 февраля 1981 г.