

К. РЕБАНЕ, Т. МАУРИНГ, Р. ВАНЕМ

ГОРЯЧАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ НА КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ПЕРЕХОДАХ МОЛЕКУЛЯРНОГО ИОНА OH^- В КРИСТАЛЛАХ KBr И KCl

K. REBANE, T. MAURING, R. VANEM. KUUM LUMINESTSENTS MOLEKULAARSE IOONI OH^-
VONKEOLEMINEKUTEL KBr JA KCl KRISTALLIDES

K. REBANE, T. MAURING, R. VANEM. HOT LUMINESCENCE FROM VIBRATIONAL TRANSI-
TIONS OF OH^- MOLECULAR ION IN KBr AND KCl CRYSTALS

Инфракрасное (ИК) поглощение является одним из традиционных методов изучения колебаний решетки кристаллов и локальной динамики в примесных центрах кристаллов. Обратные ИК поглощению решеткой переходы — спонтанные излучательные переходы — до настоящего времени не наблюдались. Это обусловлено, как известно, большой скоростью колебательной релаксации возбужденных колебательных состояний решетки в сравнении с их излучательным временем жизни, в силу чего выход свечения исчезающе мал. Наблюдение этого излучения дало бы ценную информацию о процессах колебательной релаксации, в частности, дало бы непосредственный экспериментальный критерий времени жизни возбужденных колебательных состояний, когда система находится на основном электронном уровне.

Одним из импульсов, побудивших нас предпринять опыты по обнаружению ИК испускания, послужила теоретическая работа [1], в которой предсказывалось удивительно длительное время жизни возбужденных колебательных состояний молекулярных кристаллов. Этот вывод был получен в пренебрежении некоторыми возможностями релаксации, которые, на наш взгляд, могут играть очень существенную роль. Мы поставили целью либо найти ИК испускание, которое в случае справедливости [1] должно обладать заметной интенсивностью, либо получить определенную оценку для верхней границы интенсивности ИК испускания, тем самым и для нижней границы скорости колебательной релаксации*.

С другой стороны, поиски ИК испускания на чисто колебательных переходах представляли для нас интерес в связи с нашими исследованиями по горячей люминесценции в примесных центрах кристаллов. А именно: с точки зрения конкуренции между излучательными переходами и колебательной релаксацией положение с излучательным колебательным переходом вполне аналогично ситуации в горячей люминесценции на вибронных переходах, т. е. люминесценции, испускаемой из

* Мы не нашли ИК испускания в кристалле N_2 . Предварительные оценки показывают, что колебательная релаксация происходит все же значительно быстрее, чем предсказывается в [1]. Мы надеемся обсудить эту проблему в отдельной публикации.

возбужденного электронного состояния примесного центра в ходе колебательной релаксации до установления теплового равновесия с решеткой [2].

Эта аналогия становится еще глубже, если ее рассматривать с позиций общего подхода ко вторичному свечению (см., напр., [3]). В связи с этим нами были начаты поиски «горячей колебательной люминесценции» в примесных молекулах в кристаллах. В этих системах внутримолекулярные колебания представляют собой локальные колебания кристалла высокой частоты, превышающей максимальную частоту решетки в 3—5 (напр., NO_2^- , O_2^- в щелочногалоидных кристаллах) или даже 10—15 раз (двухатомные молекулы, содержащие водород).

Назначение данной заметки — сообщить об экспериментальном наблюдении горячей люминесценции на колебаниях в основном электронном состоянии молекулы OH^- , внедренной в качестве примеси в кристаллы KCl и KBr .**

Молекулярные ионы OH^- , введенные в решетки кристаллов KBr или KCl , имеют частоту внутримолекулярного колебания около 3600 см^{-1} , что составляет суммарную частоту не менее 15—20 фононов решетки.

Источником фотовозбуждения примеси OH^- служила водородная лампа, излучение которой в области 200 нм фокусировалось при помощи кварцевой линзы на поверхность кристалла. Последующий акт излучательной или безызлучательной дезактивации электронного состояния приводит центры на разные возбужденные колебательные уровни основного электронного состояния. Стоксовы потери таковы, что подавляющее большинство систем оказывается после излучательного перехода на колебательных уровнях 0, 1, 2 и 3. Среди переходов последующей колебательной релаксации есть некоторая доля излучательных ИК переходов $1 \rightarrow 0$, $2 \rightarrow 1$, $3 \rightarrow 2$, имеющих частоту около 3600 см^{-1} . Особое внимание уделялось сборанию и детектированию радиации. С помощью линзы из фтористого лития излучаемая ИК радиация фокусировалась на входную щель призматического монохроматора SPM-2 . Для удаления рассеянного света перед монохроматором был поставлен интерференционный фильтр, пропускающий в области $2\text{—}3,5 \text{ мкм}$. Выходящее из монохроматора излучение направлялось эллиптическим зеркалом на чувствительную поверхность фотоспротивления из сернистого свинца, охлаждаемого жидким азотом. ИК излучение от нагретого анода водородной лампы отфильтровывалось водяным фильтром толщиной $0,5 \text{ см}$, пропускание которого в области вибронного возбуждения OH^- составляло примерно 70—80%.

Переменный электрический сигнал от приемника излучения, получаемый при помощи модулирования возбуждающего света частотой 17 гц , усиливался предварительным и узкополосным усилителями с последующим детектированием сигнала на синхронный детектор СД-1 с постоянной времени $\tau = 10 \text{ сек}$. Регистрируемые спектры выписывались на самописце КСП-4 . Для охлаждения исследуемых образцов до температуры $4,2^\circ \text{ К}$ был использован иммерсионный криостат с оптическими окнами из CaF_2 .

Зарегистрированные спектры излучения в диапазоне от 3000 до 5000 см^{-1} показали наличие очень слабой полосы в области 3600—

** Наше внимание было привлечено конкретно к весьма выгодной для данной цели системе — молекула OH^- в ЩГК благодаря работе [4], в которой эта система предлагается для обнаружения ИК испускания на колебаниях и описывается экспериментальная установка, совпадающая в основных звеньях с используемой нами. О нахождении искомого излучения в [4] не сообщается.

3700 см^{-1} , интенсивность которой немного превышает уровень темнового сигнала (см. рисунок, а). Для дополнительного контроля при фиксированных длинах волн было промерено изменение сигнала при облучении кристалла возбуждающим светом по сравнению с сигналом от необлученного кристалла. Как видно (рисунок, б), результат вполне определенный: внутри полосы излучения наблюдается изменение сигнала, в то время как вне полосы ИК излучения такого изменения нет.

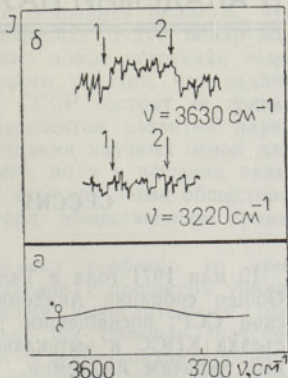
В итоге мы заключаем, что нам удалось экспериментально наблюдать ИК горячую люминесценцию на чисто колебательном переходе. Исследование горячей люминесценции на колебательных переходах является перспективным с помощью методов фурье-спектроскопии, в особенности в отношении локальных колебаний меньшей частоты.

На данном этапе мы еще не можем говорить о структуре спектра: для ее измерения потребуются дальнейшее увеличение чувствительности установки. Более точное знание интегральной интенсивности и формы полосы позволило бы оценить относительный вклад переходов $1 \rightarrow 0$, $2 \rightarrow 1$, $3 \rightarrow 2$ и найти отсюда скорость колебательной релаксации. На основе полученных пока данных мы можем заключить, что колебательная безызлучательная релаксация даже для очень высококачественного локального колебания OH^- происходит весьма быстро по сравнению с излучательным временем жизни. Мы склонны также считать, что в полосу дают вклад и излучательные переходы $3 \rightarrow 2$, $2 \rightarrow 1$; из-за ангармонизма это приводит к вытягиванию полосы в длинноволновую сторону от частоты $1 \rightarrow 0$ перехода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Овчинников А. А., ЖЭТФ, 7, 263 (1969).
2. Hıznyakov V. V., Rebane K. K., Tehver I. J., Light Scattering Spectra of Solids, Proc. Int. Conf., New-York Univ., Springer-Verlag, 1968, p. 513; Rebane K., Saari P., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., 17, 241 (1968); Saari P., Rebane K., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., 18, 255 (1969); Saari P., Rebane K., Solid State Comm., 7, 887 (1969).
3. Rebane K., Вторичное свечение примесного центра кристалла, Тарту, 1970; Saari P., Phus. stat. solidi (b), 47, K79 (1971).
4. Capelletti R., Fermi F., Fieschi R., Colour Centres in Ionic Crystals, Int. Conf., Univ. of Reading, U. K. (Abstract No. 108), 1971.

Институт физики и астрономии
Академии наук Эстонской ССР



а — спектр излучения OH^- в кристаллах KBr и KCl при фотовозбуждении; б — изменение сигнала в полосе излучения ($\nu = 3630 \text{ см}^{-1}$) и вне полосы излучения ($\nu = 3220 \text{ см}^{-1}$) при облучении кристалла KCl-OH^- возбуждающим светом: 1 — начало возбуждения, 2 — конец возбуждения.

Поступила в редакцию
5/1 1972