

А. ТРЕЩАЛОВ, А. ФРЕЙБЕРГ, Любовь РЕБАНЕ

ПОЛЯРИЗАЦИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ И КИНЕТИКА ПЕРЕОРИЕНТАЦИЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПРИМЕСИ O_2^- В МОНОКРИСТАЛЛЕ CsBr

Электронно-колебательные спектры и процессы переориентации молекулярных ионов O_2^- и S_2^- в кристаллах щелочных галогенидов с гранецентрированной кубической решеткой изучены довольно детально (см., напр., обзоры [1,2]). Представляет интерес установить особенности поведения примесных молекул O_2^- в кристалле с объемно-центрированной кубической решеткой. Некоторые сведения о спектрах [3,4] и температурном тушении люминесценции [5] O_2^- в CsCl и CsBr, приготовленных в виде поликристаллических таблеток, нельзя считать достаточными.

В данной работе изучались спектры поглощения (возбуждения) и люминесценции ионов O_2^- в монокристалле CsBr. На основе поляризации люминесценции определена равновесная ориентация иона O_2^- в CsBr. С помощью поляризованной люминесценции изучены также процессы переориентации и их зависимость от температуры.

1. Методика измерения и кристаллы

Монокристаллы CsBr, содержащие ионы O_2^- , выращивались методом Киропулоса из специально очищенной зонной плавкой соли в газовой смеси из 95% гелия и 5% кислорода с добавлением 0,8 вес.% CsO_2 . Парциальное давление кислорода выбиралось из соображений предотвращения разложения CsO_2 при температуре плавления соли. Активатор CsO_2 синтезировался окислением растворенного в жидком аммиаке металлического цезия кислородом, который продувался через раствор при температуре $-40^\circ C$. *

Для нахождения кристаллографических граней в кристаллическом блоке CsBr использовался описанный в [6] метод пластической деформации кристалла. Сущность метода заключается в деформации при вдавливании иглой предварительно полированной поверхности кристалла и исследовании образованных фигур деформации, форма и симметрия которых существенно зависят от ориентации кристалла. Фигуры деформации особенно четко видны при помещении кристалла между скрещенными поляроидами. Последующий рентгенографический контроль показал, что погрешность определения ориентации кристалла деформационным способом составляла $\pm 3^\circ$. **

* Выражаем благодарность В. Тыниссоо за большую помощь, оказанную при синтезе CsO_2 .

** Благодарим сотрудников ТГУ А. Хаава и Л. Мюрсеппа за любезное содействие при рентгенографических измерениях.

Спектры люминесценции и возбуждения регистрировались на установке, включающей двойной монохроматор МДР-1 для монохроматизации возбуждающего света и двойной монохроматор ДФС-12 для анализа люминесценции. Приемником служил охлаждаемый парами азота ФЭУ-79, работающий в режиме счета фотонов. Импульсы накапливались в многоканальном анализаторе NTA-512В, откуда содержание каналов передавалось в память ЭВМ для дальнейшей обработки и выписывалось на самописце.

2. Спектральные характеристики кристалла $\text{CsBr}-\text{O}_2^-$

Спектр люминесценции кристалла $\text{CsBr}-\text{O}_2^-$, как и спектры люминесценции O_2^- в кристаллах с гранцентрированной кубической решеткой, состоит из серии узких бесфононных линий, которые являются повторениями чисто-электронной линии по внутримолекулярным локальным колебаниям. Положения всех измеренных в спектре люминесценции бесфононных линий приведены в таблице. Структура вибронной полосы хорошо повторяется с номером ν и поэтому на рис. 1 в нижнем левом

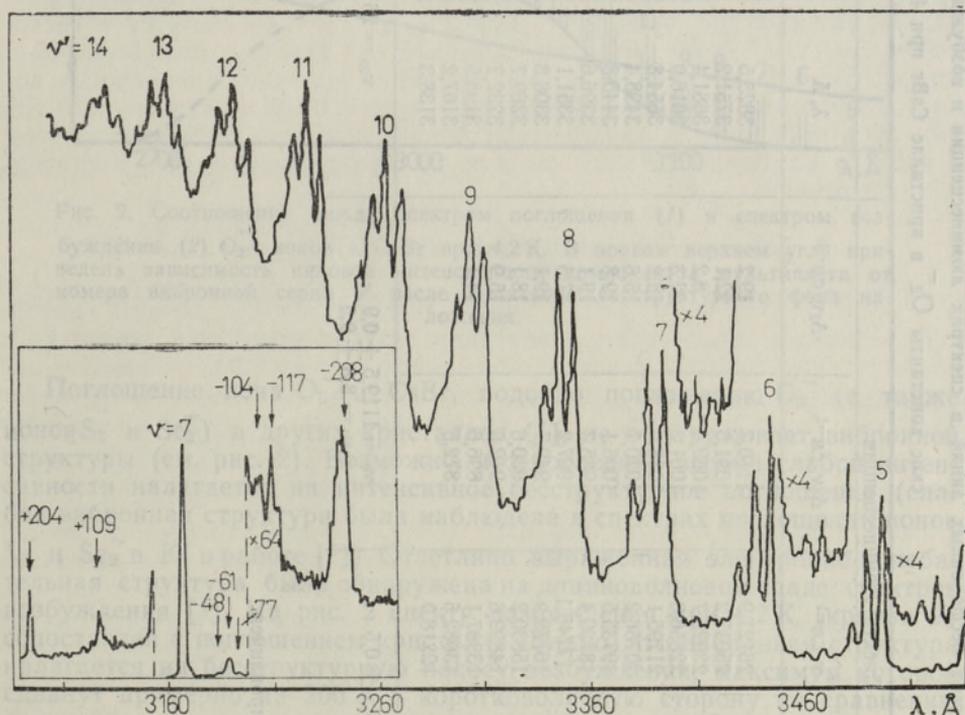


Рис. 1. Спектр возбуждения O_2^- в CsBr при 4,2 К. Спектральная ширина щели 0,8 Å. В нижнем левом углу показана вибронная группа $\nu=7$ в спектре люминесценции $\text{CsBr}-\text{O}_2^-$ при 4,2 К. Цифры указывают расстояние пиков в спектре от бесфононной линии, см^{-1} .

углу изображена только вибронная группа $\nu=7$. Стрелками показаны положения найденных в группе $\nu=7$ дополнительных максимумов. Линия на расстоянии $+204 \text{ см}^{-1}$ от бесфононной линии является изотопическим повторением последней. Наибольшую интенсивность в фо-

Положения и разности частот бесфоновых линий в спектрах люминесценции и возбуждения, а также выраженные в см^{-1} спектроскопические константы O_2^- в кристалле CsBr при 4,2 К

ν	Спектр люминесценции				Спектр возбуждения			
	$\lambda, \text{Å}$	$\nu, \text{см}^{-1}$	$\Delta_{IV}, \text{см}^{-1}$	$\Delta_{2V}, \text{см}^{-1}$	$\lambda, \text{Å}$	$\nu, \text{см}^{-1}$	$\Delta_{IV}, \text{см}^{-1}$	$\Delta_{2V}, \text{см}^{-1}$
0	3826,2	26127,9	1110,7	19,2	3825,5	26132,7	517,8	12,7
1	3996,1	25017,2	1091,5	22,1	3751,2	26650,5	505,1	13,4
2	4178,4	23925,7	1069,4	8,2	3681,4	27155,6	491,7	17,3
3	4373,9	22856,3	1061,2	22,3	3616,0	27647,3	474,7	20,3
4	4586,9	21795,1	1038,9	18,2	3554,8	28122,0*	454,4	17,9
5	4816,5	20756,2	1020,7	15,6	3498,4	28576,4	436,5	16,9
6	5065,6	19735,5	1005,1	19,8	3445,8	29012,8	419,6	19,4
7	5337,2	18730,4	985,3	19,1	3396,6	29432,4	400,2	19,2
8	5633,8	17745,1	967,2	17,5	3351,1	29832,6	381,0	19,9
9	5957,9	16779,9	949,7	19,1	3308,8	30213,6	361,1	10,9
10	6315,3	15830,2	930,6	18,1	3269,7	30574,7	350,2	19,5
11	6709,7	14899,6	912,5	15,9	3232,7	30924,9	330,7	21,3
12	7147,5	13987,1	896,6	14,1	3198,5	31255,6	309,4	19,3
13	7637,0	13082,5	872,5		3167,2	31564,9	290,1	
14	8182,5	12218,0			3138,3	31855,0		
		$\nu_{00} = 26127,9 \pm 0,5$	$\nu_0 = 1119,5 \pm 0,9$ $x_0\nu_0 = 8,8 \pm 0,5$			$\nu_{00} = 26132,7 \pm 0,5$		$\nu_0 = 526,4 \pm 0,9$ $x'\nu_0' = 8,6 \pm 0,6$

* Получено интерполированием.

нонном крыле бесфонных линий имеет максимум при -61 см^{-1} . В крыле спектра люминесценции видно также несколько слабых максимумов, в том числе максимум при -208 см^{-1} , расстояние которого от бесфонной линии увеличивается с номером ν . Суммарные безразмерные стоксовые потери на кристаллические колебания в группе $\nu = 7$ при $4,2 \text{ К}$ равны $0,63$.

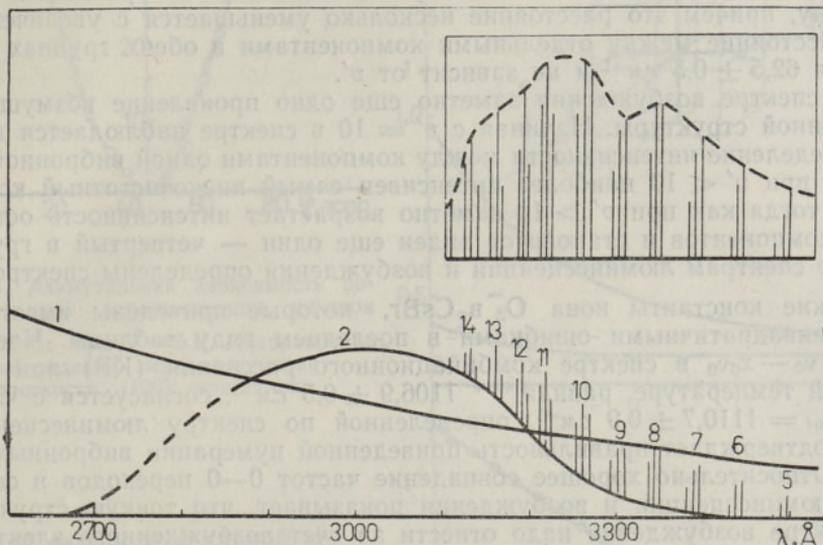


Рис. 2. Соотношение между спектром поглощения (1) и спектром возбуждения (2) O_2^- ионов в CsBr при $4,2 \text{ К}$. В правом верхнем углу приведена зависимость пиковой интенсивности компонентов мультиплета от номера вибронной серии ν' после вычитания бесструктурного фона наложения.

Поглощение иона O_2^- в CsBr, подобно поглощению O_2^- (а также ионов S_2^- и Se_2^-) в других кристаллах [7], не обнаруживает вибронной структуры (см. рис. 2). Возможно, что последняя весьма слабой интенсивности налагается на интенсивное бесструктурное поглощение (слабая вибронная структура была наблюдена в спектрах поглощения ионов S_2^- и Se_2^- в KI в работе [8]). Отчетливо выраженная электронно-колебательная структура была обнаружена на длинноволновом спаде спектров возбуждения [4]. На рис. 2 спектр возбуждения при $4,2 \text{ К}$ (кривая 2) сопоставлен с поглощением кристалла. Видно, что вибронная структура налагается на бесструктурную полосу возбуждения, максимум которой сдвинут примерно на 200 \AA в коротковолновую сторону по сравнению с максимумом интенсивности структурной части. Структурная часть спектра возбуждения на рис. 2 изображена отдельно в правом верхнем углу. Видно, что его огибающая имеет провал в области вибронных переходов $\nu' = 8, 9$ и 10 . Аналогичное возмущение в распределении интегральных интенсивностей вибронных полос наблюдалось в [8] в спектре поглощения S_2^- в KI. Все эти особенности спектров поглощения и возбуждения подтверждают высказанное в [7] предположение о нескольких частично перекрывающихся возбужденных электронных состояниях и позволяют в принципе восстановить адиабатические потенциалы двух нижних возбужденных электронных состояний.

На рис. 1 изображена часть спектра возбуждения O_2^- в CsBr при 4,2 К, содержащая вибронную структуру. В согласии с данными [4], каждая вибронная группа содержит несколько компонентов. Положения самого длинноволнового из них приведены в таблице. Более детальное рассмотрение показывает, что компоненты не составляют одной вибронной серии; они должны быть разделены на две группы, из которых группа малой интенсивности сдвинута на 235 см^{-1} в коротковолновую сторону, причем это расстояние несколько уменьшается с увеличением ν' . Расстояние между отдельными компонентами в обеих группах равняется $62,5 \pm 0,5 \text{ см}^{-1}$ и не зависит от ν' .

В спектре возбуждения заметно еще одно проявление возмущения вибронной структуры. Начиная с $\nu' = 10$ в спектре наблюдается перераспределение интенсивности между компонентами одной вибронной полосы: при $\nu' < 10$ наиболее интенсивен самый низкочастотный компонент, тогда как при $\nu' > 10$ заметно возрастает интенсивность остальных компонентов и становится виден еще один — четвертый в группе.

По спектрам люминесценции и возбуждения определены спектроскопические константы иона O_2^- в CsBr, которые приведены вместе со среднеквадратичными ошибками в последнем ряду таблицы. Частота $\nu_{01} = \nu_0 - x_0\nu_0$ в спектре комбинационного рассеяния (КР) при комнатной температуре, равная *** $1106,9 \pm 0,5 \text{ см}^{-1}$, согласуется с частотой $\nu_{01} = 1110,7 \pm 0,9 \text{ см}^{-1}$, определенной по спектру люминесценции, что подтверждает правильность приведенной нумерации вибронных полос. Относительно хорошее совпадение частот 0—0 переходов в спектрах люминесценции и возбуждения показывает, что тонкую структуру в спектре возбуждения надо отнести за счет возбужденного электронного состояния.

3. Равновесная ориентация ионов O_2^- в кристалле CsBr

В большинстве щелочногалогенидных кристаллов с гранцентрированной решеткой равновесная ориентация молекулярной оси ионов O_2^- параллельна $\langle 110 \rangle$ кристаллографическим осям. Такая ориентация для основного электронного состояния была установлена по спектрам ЭПР [9]. Долгое время считалось [10], что люминесценция O_2^- ионов в большинстве кристаллов-оснований при гелиевых температурах остается неполяризованной. Для интересующей нас в данной работе системы — ион O_2^- в кристалле CsBr с объемно-центрированной решеткой, какие-либо данные ЭПР, как и вообще сведения об ориентации центров и процессах переориентации, отсутствуют.

Как показали измерения, возбуждение кристаллов CsBr— O_2^- поляризованным светом приводит к поляризованной люминесценции.**** Это позволило определить ориентацию дипольного момента перехода по угловым зависимостям поляризованной люминесценции методом, разработанным П. П. Феофиловым [11] для неподвижно ориентированных в решетке анизотропных центров.

Азимутальные зависимости поляризованной люминесценции O_2^- центров в CsBr, были сняты при температурах 5 и 15 К. Как будет показано ниже, при $T = 15 \text{ К}$ все эквивалентные ориентации сохраняют во время измерения одинаковые исходные заселенности благодаря достаточно

*** Авторы благодарят К. Халлера за измерение спектра КР.

**** Поляризация люминесценции была зафиксирована также в спектре O_2^- в KCl и, по-видимому, имеет место и в других кристаллах.

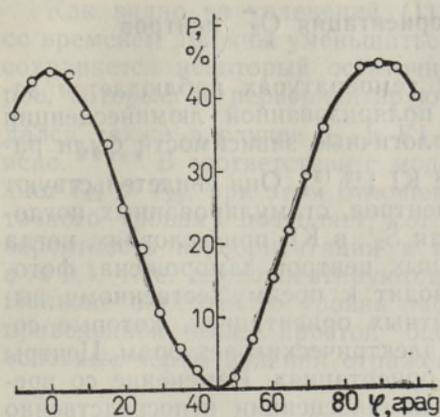


Рис. 3. Азимутальная зависимость поляризованной люминесценции центров O_2^- в CsBr при $T=5$ К. Направление возбуждения перпендикулярно плоскости (100) кристалла.

высокой скорости тепловой переориентации O_2^- центров в основном электронном состоянии. При $T=5$ К, когда туннельные вероятности переориентации малы, заселенности ориентаций поддерживались одинаковыми, используя во время измерения малую интенсивность возбуждения; при этом эффект перераспределения центров по ориентациям под действием возбуждения (см. ч. 4) пренебрежимо мал, и искажений азимутальной зависимости не наблюдается. На рис. 3 для примера приведена азимутальная зависимость поляризованной люминесценции при 5 К. Отсутствие 100%-ной поляризации при углах 0 и 90° можно отнести за счет оптически стимулированной переориентации O_2^- центров в возбужденном электронном состоянии, а также за счет присутствия в кристалле «неорганизованных» центров, речь о которых пойдет ниже. Вид зависимости показывает, что дипольный момент перехода ${}^2P_u \leftarrow {}^2P_g$ лежит по направлениям $\langle 100 \rangle$ кристалла CsBr. Поскольку для перехода ${}^2P_u \leftarrow {}^2P_g$ дипольный момент параллелен межъядерной оси O_2^- иона, то тем самым показано, что молекулярные ионы O_2^- ориентированы в кристалле CsBr по осям $\langle 100 \rangle$.

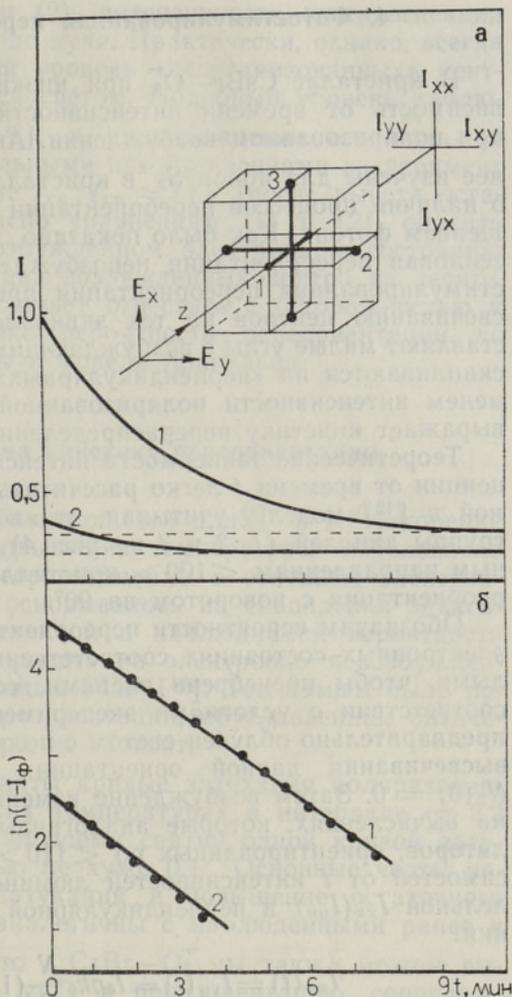


Рис. 4. Временные зависимости поляризованной люминесценции O_2^- ионов в CsBr: $I_{xx}=I_{yy}$ (1), $I_{xy}=I_{yx}$ (2); а — в линейном масштабе, б — в логарифмическом масштабе с вычитанием остаточного уровня; вверху — схема геометрии эксперимента.

4. Фотостимулированная переориентация O_2^- центров

В кристалле $CsBr-O_2^-$ при низких температурах наблюдается зависимость от времени интенсивности поляризованной люминесценции при поляризованном возбуждении. Аналогичные зависимости были ранее изучены для ионов S_2^- в кристалле KI [12, 13]. Они свидетельствуют о наличии процессов переориентации центров, стимулированных поглощением фотона. Как было показано для S_2^- в KI , при условиях, когда тепловая переориентация невозбужденных центров заморожена, фотостимулированная переориентация приводит к преимущественному высвечиванию центров на тех эквивалентных ориентациях, которые составляют малые углы с возбуждающим электрическим вектором. Центры скапливаются на «перпендикулярных» ориентациях. Изменение со временем интенсивности поляризованной люминесценции непосредственно выражает кинетику перераспределения центров.

Теоретические зависимости интенсивности поляризованной люминесценции от времени t легко рассчитать исходя из варианта рассмотренной в [12] модели, учитывая, что в случае O_2^- в $CsBr$ имеется три группы диполей (1, 2 и 3 на рис. 4), ориентированных по ортогональным направлениям $\langle 100 \rangle$ кристалла, между которыми возможна переориентация с поворотом на 90° .

Обозначим вероятности переориентации в основном и возбужденном электронных состояниях соответственно через Q и q и примем их малыми, чтобы пренебречь членами, содержащими их произведения. В соответствии с условиями эксперимента предположим, что кристалл предварительно облучен светом с поляризацией E_x (или E_y) до полного высвечивания данной ориентации: $N_3(0) = 0$ или, соответственно, $N_2(0) = 0$. Затем возбуждение изменим на E_y (E_x). Не останавливаясь на вычислениях, которые аналогичны приведенным в [12] для осцилляторов, ориентированных по $\langle 110 \rangle$, приведем выражения для зависимостей от t интенсивностей люминесценции с поляризацией, параллельной I_{xx} (I_{yy}) и перпендикулярной I_{xy} (I_{yx}) поляризации возбуждения:

$$I_{xx}(t) = I_{yy}(t) = I_0 p k_0 \frac{N}{2} (1 - 2q) \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right), \quad (1)$$

$$I_{xy}(t) = I_{yx}(t) = I_0 p k_0 \frac{N}{2} q \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right), \quad (2)$$

$$\frac{1}{\tau_0} = 2p k_0 (q + Q), \quad (3)$$

где k_0 — плотность падающих на кристалл фотонов; p — эффективное сечение поглощения одним центром; N — общее число O_2^- ионов в кристалле.

На рис. 4, а приведены кривые затухания поляризованной люминесценции при геометрии эксперимента, соответствующих I_{xx} и I_{xy} (см. схему) и температуре 4,2 К. Кривая I_{xx} определяется кинетикой опустошения ориентации 3, а в кривую I_{xy} дают вклад те центры ориентации 2, которые перешли из 3 в возбужденном состоянии. В полном соответствии с моделью экспериментальные зависимости I_{xx} и I_{xy} экспоненциально спадают со временем. На рис. 4, б эти же кривые после вычитания остаточного уровня приведены в логарифмическом масштабе. Видно, что они имеют одинаковое характеристическое время затухания τ , которое, согласно уравнению (3), определяется суммарной вероятностью фотостимулированной переориентации.

Как видно из уравнений (1) и (2), интенсивности люминесценции со временем должны уменьшаться до нуля. Практически, однако, всегда сохраняется некоторый остаточный уровень «неорганизованных» центров, которые не переориентируются светом. Подобный уровень наблюдался также в случае S_2^- в KI [13], и происхождение его пока не ясно. ***** В соответствии с модельными представлениями эксперимент дает $I_{xx} > I_{xy}$, при этом отношение $I_{xx} : I_{xy} \approx 7:1$ (после вычета остаточного уровня) позволяет, согласно уравнениям (1) и (2), оценить вероятность переориентации в возбужденном электронном состоянии: $q \approx 0,1$, т. е. переориентируются два возбужденных центра из десяти. Наличие остаточного уровня заставляет отнестись с осторожностью к приведенной выше простой оценке вероятности переориентации, но основные черты явления отражены в модели правильно.

5. Влияние температуры на кинетику переориентации

В [13] было показано, что наблюдающееся для S_2^- в KI ускорение процессов переориентации при повышении температуры обусловлено термически активированными переориентациями в основном электронном состоянии. Это утверждение основывалось на совпадении зависящей от температуры части, выделенной в наблюдаемой вероятности переориентации, и тепловой переориентации электронно невозбужденных центров, определенной с помощью ЭПР [14]. Тем самым было показано, что часть вероятности переориентации, обусловленная оптическим возбуждением, от температуры не зависит.

Для ионов O_2^- в CsBr были сняты кривые затухания поляризованной люминесценции при нескольких температурах в интервале от 2,2 до 15 К. Температура кристалла во время снятия одной кривой затухания поддерживалась с точностью не хуже $0,1^\circ$. Основные черты явления — уменьшение времени затухания и повышение остаточного уровня люминесценции — были аналогичны с наблюдаемыми ранее в кристалле KI— S_2^- [13]. Считая, что в CsBr— O_2^- мы также можем выделить тепловую переориентацию $\gamma(T)$ и переориентацию, сопровождающую фотовозбуждение, приходим к следующим выражениям для зависимости от T кривых затухания интенсивности поляризованной люминесценции:

$$I_{xx}(t, T) = I_{yy} =$$

$$= I_0 p k_0 N \tau(T) (1 - 2q) \left[\gamma(T) + (\gamma(T) + p k_0 (q + Q)) \exp\left(-\frac{t}{\tau(T)}\right) \right], \quad (4)$$

$$I_{xy}(t, T) = I_{yx} = I_0 p k_0 N \tau(T) q \left[\gamma(T) + (\gamma(T) + p k_0 (q + Q)) \exp\left(-\frac{t}{\tau(T)}\right) \right], \quad (5)$$

$$\tau^{-1}(T) = 2p k_0 (q + Q) + 5\gamma(T). \quad (6)$$

Устремив $t \rightarrow \infty$, получим зависящий от T остаточный уровень люминесценции, характеризующий динамическое равновесие между ориентационным упорядочением центров под действием поляризованного облучения и беспорядочной тепловой переориентацией. Из эксперимен-

***** Частично он может быть отнесен за счет немоноблочности образца и ошибки в его ориентации. Вместе с тем малая степень поляризации остаточного сигнала ($P = 14\%$) не может быть объяснена «неорганизованными» центрами.

гальных кривых затухания при каждой температуре были рассчитаны значения $\tau^{-1}(T)$ и затем путем вычитания $\tau^{-1}(0) = 2\rho k_0(q + Q)$, характеризующего независимую от температуры фотостимулированную переориентацию, определена вероятность тепловой переориентации

$$\gamma(T) = \frac{1}{5} [\tau^{-1}(T) - \tau^{-1}(0)]. \quad (7)$$

За $\tau(0)$ бралось значение τ , определенное из кривых затухания при самой низкой из фиксированных температур (2,2 К), при которой, как показывает эксперимент, тепловая переориентация исчезающе мала. На рис. 5 приведена экспериментальная температурная зависимость полученной таким образом вероятности тепловой переориентации. Видно, что в исследованной области температур $\gamma(T)$ экстраполируется суммой двух экспонент

$$\gamma(T) = \gamma_{01} \exp(-\Delta E_1/kT) + \gamma_{02} \exp(-\Delta E_2/kT), \quad (8)$$

параметры которых следующие: энергии активации $\Delta E_1 = 14 \text{ см}^{-1}$ и $\Delta E_2 = 110 \text{ см}^{-1}$; частотные факторы $\gamma_{01} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ сек}^{-1}$ и $\gamma_{02} = 1,1 \cdot 10^3 \text{ сек}^{-1}$. Термически активированный процесс с энергией активации $\Delta E_1 = 14 \text{ см}^{-1}$ естественно отнести за счет туннельных переори-

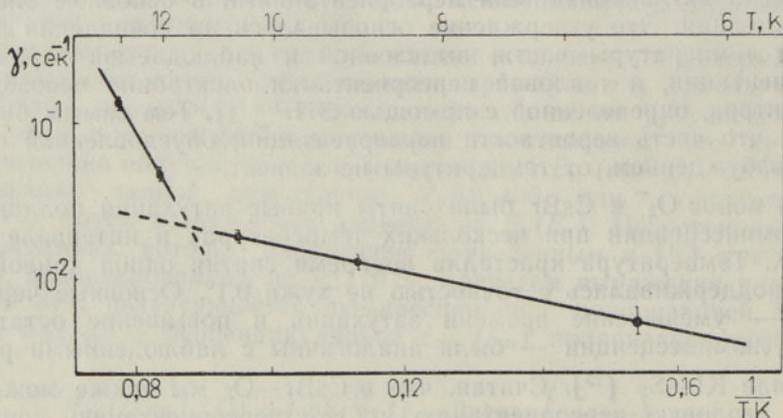


Рис. 5. Температурная зависимость вероятности тепловой переориентации $\gamma(T)$ центров O_2^- . Дискретные точки соответствуют значениям, определенным из экспериментальных кривых затухания. Сплошная линия — экстраполяция суммой двух термически активированных процессов.

ентаций с первого возбужденного либрационного уровня. В пользу туннельного характера процесса говорит и малая величина частотного фактора γ_{01} .

Участие в переориентации низкочастотного либрационного уровня определяет то, что в случае O_2^- в CsBr тепловая переориентация полностью не вымораживается. Экстраполируя кривую на рис. 5 в область низких температур, получим, что при $T = 2,2 \text{ К}$ время жизни центра с заданной ориентацией оси составляет $\sim 10^5 \text{ сек}$. В области $T > 11 \text{ К}$ основную роль играет тепловая переориентация с $\Delta E_2 = 110 \text{ см}^{-1}$ и значительно большей вероятностью, которая может быть обусловлена, например, надбарьерными переходами. При $T > 15 \text{ К}$ быстрая тепловая переориентация полностью подавляет упорядочение ориентации облучением, так что интенсивность люминесценции оказывается не зави-

сящей от времени. Можно думать, что, как и для S_2^- в KI, $\gamma(T)$ характеризует переориентацию оптически невозбужденных центров O_2^- , тогда как оптически стимулированная часть переориентации от температуры не зависит. Отсюда следует важный вывод о том, что переориентация, сопровождающая оптическое возбуждение центра, совершается из температурно-неравновесных состояний, т. е. в ходе колебательной релаксации как после акта поглощения фотона в возбужденном электронном состоянии, так и после акта излучения в основном электронном состоянии. Действительно, если бы основную роль в фотостимулированной переориентации играл процесс, идущий после установления равновесия в возбужденном электронном состоянии, то и термически активированная часть также должна была бы характеризовать электронное состояние, чего не наблюдается в эксперименте. Особенно ярко это видно на примере S_2^- в KI, где туннельные переориентации в основном состоянии выморожены и где, соответственно этому, кинетика остается неизменной вплоть до $T = 9,5$ К, а ускоряться начинает лишь после вступления процессов тепловой переориентации в основном электронном состоянии [13].

ЛИТЕРАТУРА

1. Ребане Л. А., Физика примесных центров в кристаллах, под ред. Г. С. Завта, Таллин, 1972, с. 353.
2. Rebane K. K., Rebane L. A., J. Pure Appl. Chem., 37, 161 (1974).
3. Ребане Л. А., Саари П. М., ФТТ, 12, 1945 (1970).
4. Сильдос И., Ребане Л., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., 20, 354 (1971).
5. Ребане Л. А., Авармаа Р. А., Тр. ИФА АН ЭССР, № 37, 63 (1968).
6. Smakula A., Klein M. W., J. Opt. Soc. Amer., 39, 445 (1949).
7. Ребане Л. А., Тр. ИФА АН ЭССР, № 37, 14 (1968); Авармаа Р. А., Тр. ИФА АН ЭССР, № 37, 52 (1968).
8. Vella G. J., Rolfe J., J. Chem. Phys., 61, 41 (1974).
9. Zeller N., Känzig W., Helv. Phys. Acta, 40, 845 (1967).
10. Ikezawa M., Rolfe J., J. Chem. Phys., 58, 2024 (1973); Rolfe J., Lipssett F., King W., Phys. Rev., 123, 447 (1961).
11. Феофилов П. П., Поляризованная люминесценция атомов, молекул и кристаллов, М., 1959.
12. Трещалов А., Сильдос И., Ребане Л., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., 22, 451 (1973).
13. Ребане Л., Трещалов А., Хальдре Т., ФТТ, 16, 2236 (1974).
14. Bachmann K., Känzig W., Zeller N., Zimmerman A., Phys. Kondensierten Mater., 7, 360 (1968).

Институт физики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
6/V 1975

A. TRESTSALOV, A. FREIBERG, LJUBOV REBANE

CsBr MONOKRISTALLI MOLEKULAARSE LISANDI O_2^- POLARISEERITUD LUMINESTSENTSKIIRGUS JA ÜMBERORIENTEERUMISE KINEETIKA

Uuriti CsBr monokristalli sisestatud O_2^- -iooni neeldumis-, ergastus- ja luminesentsispektreid temperatuuril 4,2 K ning määrati tema spektroskoopilised konstandid. Kirjeldatakse ergastus- ja luminesentsispektrite struktuuri. Leiti, et luminesentskiirgus on polariseeritud ning et O_2^- -ioonid on kristallis orienteeritud kristallograafiliste telgede $\langle 100 \rangle$ suunas. Polariseeritud luminesentsi ajaliste sõltuvuste abil uuriti O_2^- -ioonide fotostimuleeritud ümberorienteerumist tasakaaluliste $\langle 100 \rangle$ suundade vahel. Leiti, et O_2^- -tsentri fotoergastatud ümberorienteerumise tõenäosus ergastatud elektronseisundis on $\approx 0,1$. Soojusliku ümberorienteerumise tõenäosust võib kirjeldada kahe termiliselt akti-

veeritud protsessi summaga vastavalt võrrandile $\gamma(T) = \gamma_{01} \exp(-\Delta E_1/kT) + \gamma_{02} \exp(-\Delta E_2/kT)$, kus

$$\begin{aligned} \Delta E_1 &= 14 \text{ cm}^{-1}, & \Delta E_2 &= 110 \text{ cm}^{-1}, \\ \gamma_{01} &= 5 \cdot 10^{-3} \text{ sek}^{-1}, & \gamma_{02} &= 1,1 \cdot 10^3 \text{ sek}^{-1}. \end{aligned}$$

Esimest protsessi interpreteeritakse kui O_2^- -tsentri tunnelüंबरienteerumist esimeselt ergastatud võnkeseisundilt. Teine protsess on tõenäoliselt seotud barjääri ületamisega

A. TRESHCHALOV, A. FREIBERG, LYUBOV REBANE

POLARIZATION OF THE LUMINESCENCE AND REORIENTATION KINETICS OF O_2^- IN CsBr

Absorption, excitation and luminescence spectra of O_2^- in CsBr were investigated at $T = 4,2$ K and spectroscopic constants were obtained. Polarization of the luminescence was observed, and the equilibrium orientations of O_2^- in the volume-centred lattice of CsBr were established to be $\langle 100 \rangle$. Photostimulated reorientation kinetics of O_2^- were investigated on the basis of the time dependence of the polarized luminescence. The reorientation probability of O_2^- centres in excited electronic state was estimated $q \sim 0.1$. The temperature-dependent part of the reorientation probability γ is caused by reorientations taking place in the ground electronic state. There are two activated processes in $\gamma(T)$ with $\Delta E = 14$ and 110 cm^{-1} and with the preexponential factor $\gamma_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ and $1.1 \cdot 10^3 \text{ sec}^{-1}$. The first process is connected with the tunnelling through the first excited librational state of O_2^- ; the second one is probably conceived as overbarrier transitions.