

К. РЕБАНЕ, Л. РЕБАНЕ

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СПЕКТРЫ ИЗЛУЧЕНИЯ КИСЛОРОДА В ЩЕЛОЧНОГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ

Спектры люминесценции активированных кислородом щелочногалогидных кристаллов привлекают внимание своей четкой колебательной структурой, которая ярко выражена даже при комнатной температуре [1-4]. При гелиевых температурах обнаружено, что каждая из колебательных полос электронно-колебательного спектра обладает «тонкой структурой» [5, 6]. С целью дальнейшего изучения этой структуры и выяснения ее природы нами проведено более детальное измерение спектров люминесценции при температуре 4,2° К.

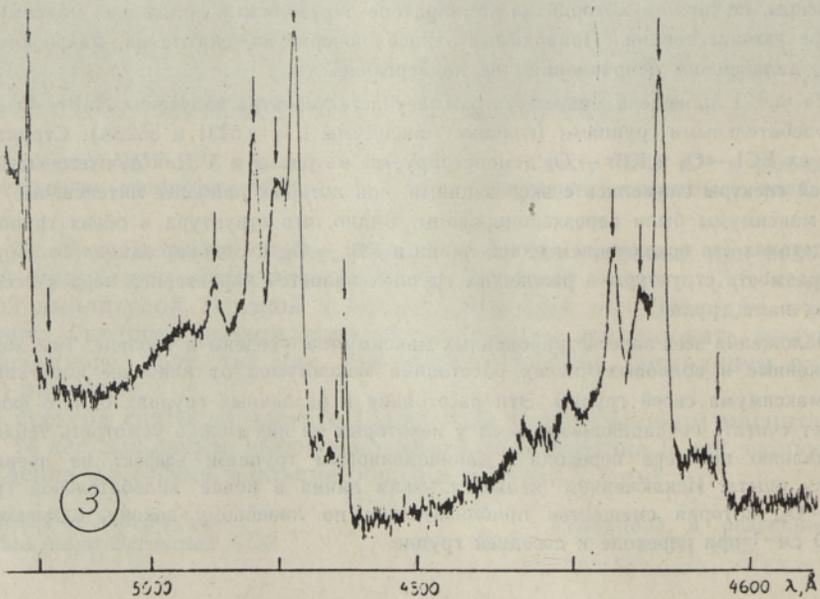
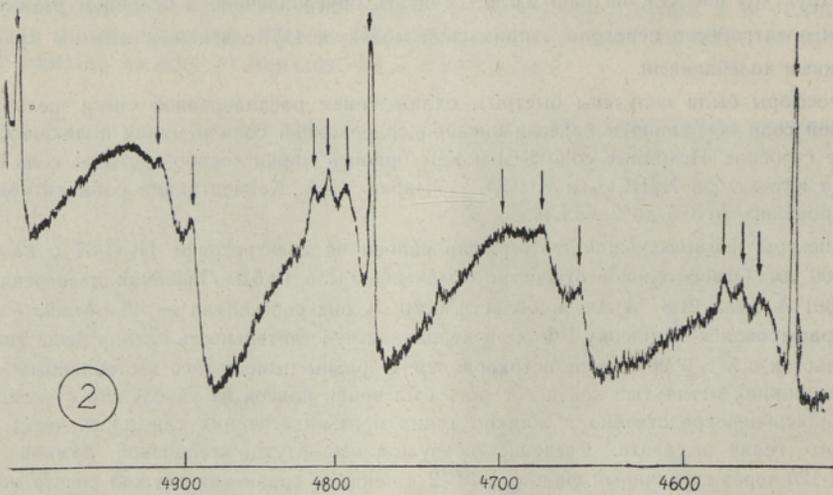
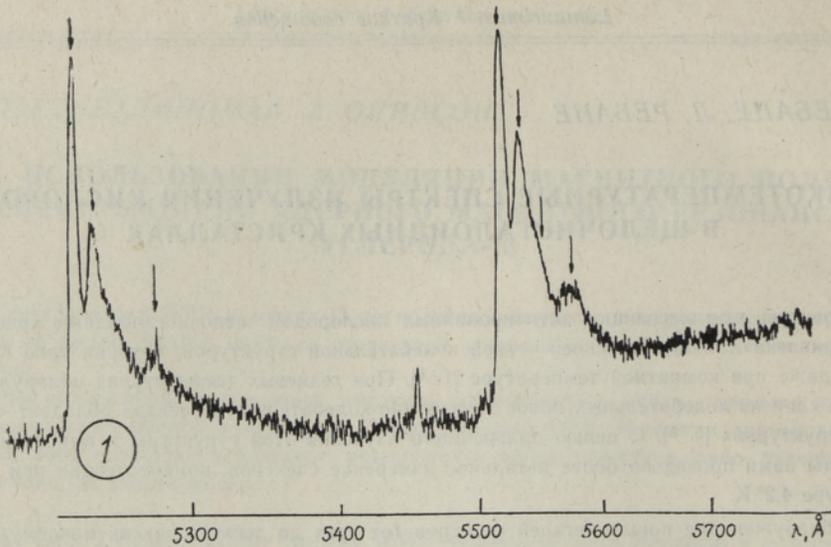
Обнаружен ряд новых деталей спектров (от трех до десятка четких максимумов). Эту структуру следует, на наш взгляд, считать обусловленной в основном взаимодействием электронного перехода в примесной молекуле O_2^- с искаженными ею кристаллическими колебаниями.

Фосфоры были получены быстрым охлаждением расплавленной смеси щелочногалогидной соли основания и навески кислородсодержащей соли и имели поликристаллическое строение. Исходные соли КСl и КВг брались марки «особо чистый»; соль NaВг и соли активатора $NaHCO_3$ и $KHCO_3$ — марки ЧДА. Концентрации соли активатора варьировались от 0,5 до 2 мол. %.

Спектры люминесценции фотографировались на спектрографе ИСП-67 с камерой $F = 500$ мм. Относительное отверстие объектива было 1:5,2. Линейная дисперсия для $\lambda = 4861$ Å была 21,8 Å/мм; в области 6000 Å она составляла ~ 40 Å/мм. Спектр фотографировался на пленку РФ-3; спектральная чувствительность пленки была такова, что участок с $\lambda > 6500$ Å не регистрировался. Образцы помещались в стеклянный криостат, в нижний оттянутый конец которого был впаян поясик из фиолетового стекла. Они находились непосредственно в жидком гелии и люминесценция снималась через слой жидкого гелия и азота. Свечение возбуждалось ртутно-ксеноновой лампой типа ГСВД-120 через стеклянный фильтр УФС-2. Спектром сравнения служил спектр железной искры, по линиям которой на компараторе определялось положение максимумов в спектре люминесценции. Приводимые записи почернения, снятые на микрофотометре МФ-4, дальнейшим исправлениям не подвергались.

На рис. 1 приведена микрофотограмма участка спектра излучения $NaВг-O_2$ с двумя колебательными группами (главные максимумы с $\lambda = 5231$ и 5522 Å). Структура в спектрах $КСl-O_2$ и $КВг-O_2$ демонстрируется на рис. 2 и 3. Для лучшего выявления деталей спектры снимались с экспозициями, при которых наиболее интенсивные (главные) максимумы были переэкспонированы. Видно, что структура в обеих группах во всех деталях (за исключением одной линии в $КВг-O_2$, см. ниже) одинакова. Хорошая повторяемость структуры в различных группах является характерной чертой всех изученных нами групп.

Положения всех зарегистрированных максимумов сведены в таблице. Там же даны выраженные в волновых числах расстояния максимумов от наиболее коротковолнового максимума своей группы. Эти расстояния в различных группах одного фосфора следует считать совпадающими: хотя у некоторых из них можно усмотреть тенденцию к убыванию по мере перехода к длинноволновым группам, эффект не превышает ошибку опыта. Исключением является узкая линия в конце колебательной группы $КВг-O_2$, которая смещается приблизительно по линейному закону, сдвигаясь на 20-30 cm^{-1} при переходе к соседней группе.



KBr — O₂ $\Delta\omega_{cp}$

$\lambda, \text{Å}$	4432	4651		4888		5145		5427		5736		6074		6448			
ω, cm^{-1}	22563	—	21501	149	20456	146	19436	135	18426	135	17434	141	16464	123	15509	113	135
Ω, cm^{-1}	—	1062	—	1045	—	1020	—	1010	—	992	—	970	—	955	—	—	—
$\lambda, \Delta\omega$	—	4619	—	4854	—	5109	—	5387	—	5690	—	6028	—	6401	—	—	—
	—	—	—	4861	30	5116	24	5395	25	5702	34	6040	33	—	—	—	29
	—	—	—	4873	81	5129	74	5412	84	5717	83	6059	85	—	—	—	81
	—	—	4665	214	4904	210	5162	199	5446	199	5761	217	6102	201	—	—	207
	—	—	4680	282	4920	277	5180	266	5466	266	5780	274	6126	265	—	—	272
	—	—	—	—	—	—	—	—	5501	384	5812	369	6161	358	—	—	370
	—	—	4707	405	4953	412	5216	399	5508	408	5824	405	6177	400	—	—	405
	—	—	—	—	—	—	—	—	5535	494	5860	510	6206	476	—	—	—
	—	—	—	—	5090	958	5362	923	5651	864	5974	835	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

KCl — O₂

$\lambda, \text{Å}$		4547		4777		5025		5300		5600		5927		6294				
ω, cm^{-1}		21994	—	20936	—	19900	—	18867	—	17857	—	16872	—	15888	—	—	—	
Ω, cm^{-1}		—	1058	—	1036	—	1033	—	1010	—	985	—	984	—	—	—	—	
$\lambda, \Delta\omega$		4559	59	4793	74	5044	75	5315	52	5618	58	5945	51	—	—	—	61	
		4571	119	4804	120	5056	122	5335	122	5638	120	5971	124	—	—	—	121	
		4580	161	4814	164	5067	164	5346	163	5623	166	5985	164	—	—	—	164	
		—	—	—	—	—	—	5366	231	5675	236	—	—	—	—	—	—	
		—	—	—	—	5112	339	5397	338	5710	344	6049	340	—	—	—	340	
		4655	512	4894	504	5155	501	5445	502	5756	484	6103	484	—	—	—	498	
		4673	594	4919	607	5183	606	5470	585	5776	544	6137	577	—	—	—	585	
		4698	706	—	—	5207	695	5497	684	5810	645	6176	680	—	—	—	682	
		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

NaBr — O₂

$\lambda, \text{Å}$			4721		4966		5231		5522		5841		6191				
ω, cm^{-1}			21182	—	20137	—	19117	—	18109	—	17120	—	16152	—	—	—	—
Ω, cm^{-1}			—	1045	—	1020	—	1008	—	989	—	968	—	—	—	—	—
$\lambda, \Delta\omega$			—	—	—	—	5243	44	5535	42	5855	41	6208	44	—	—	43
			—	—	—	—	—	—	5552	97	5872	90	—	—	—	—	—
			—	—	—	—	5280	188	5578	181	5905	185	—	—	—	—	185

Примечание. В первой строке приведены положения главных максимумов; Ω — разность частот смежных главных максимумов, сопоставляемая с частотой внутримолекулярного колебания; $\Delta\omega$ — расстояние максимумов от наиболее коротковолнового в колебательной группе.

Рис. 1. Микрофотограмма участка спектра излучения NaBr—O₂ при 4,2° K, содержащего две колебательные группы ($\lambda = 5231$ и 5522 Å). Максимумы, отмеченные стрелками, приведены в таблице.

Рис. 2. Микрофотограмма участка спектра излучения KCl—O₂ при 4,2° K, содержащего две колебательные группы ($\lambda = 4547$ и 4777 Å). Максимумы, отмеченные стрелками, приведены в таблице.

Рис. 3. Микрофотограмма участка спектра излучения KBr—O₂ при 4,2° K, содержащего две колебательные группы ($\lambda = 4651$ и 4888 Å). Максимумы, отмеченные стрелками, приведены в таблице.

Предварительная интерпретация и выводы

1. Мы склонны приписать тонкую структуру взаимодействию электронного перехода в молекуле O_2^- с колебаниями кристалла. Веским доводом в пользу этого заключения является ярко выраженная повторяемость структуры, представляющая собой хорошую иллюстрацию теоретической картины колебательной структуры спектра в «идеальном случае», т. е. в случае сильного взаимодействия с одним локальным колебанием высокой частоты и более слабого взаимодействия с остальными колебаниями (ср. [7]).

2. Внедрение O_2^- в кристалл может довольно сильно возмущать динамику решетки в своем ближайшем окружении. Поэтому не обязательно требовать соответствия всех максимумов структуры предельным частотам ветвей колебаний идеального кристалла-основания. Вращение молекулы O_2^- , еще имеющее место при гелиевых температурах [8], по-видимому, приводит в рассматриваемых спектрах к дополнительному уширению колебательных квазилиний.

3. Линию в спектре $KBr-O_2$, линейно смещающуюся с номером группы, заманчиво отнести к следующему главному максимуму и интерпретировать ее как копию главного максимума (в смысле набора колебательных квантовых чисел), сдвинутого вследствие колебательного изотопического эффекта в коротковолновую сторону [9]. Величина сдвига, соответствующая изменению частоты колебания на $20-30 \text{ см}^{-1}$, хорошо согласуется с теоретической оценкой для замены одного атома O^{16} на изотоп O^{18} , но не ясно, соблюдается ли требуемое для естественной смеси изотопов кислорода отношение 1 : 250 для интенсивностей сдвинутой линии и главного максимума. Не ясно также, почему эта линия не наблюдается в других фосфорах. Для закономерного линейного сдвига «копии» главного максимума нужно, в конечном счете, изменение частоты внутримолекулярного колебания O_2^- , которое может быть вызвано и другими причинами.

4. Возможно, что некоторую роль в образовании структуры играет расщепление электронных термов, но пока нет необходимости привлекать это явление к интерпретации спектров. Действительно, если считать, что главные максимумы в спектре $KBr-O_2$ возникают в результате комбинации с электронным переходом n квантов колебания O_2^- и одного кванта кристаллического колебания с частотой около 140 см^{-1} , то роль перехода, не сопровождающегося изменением колебательного состояния решетки, остается за самым коротковолновым максимумом в каждой группе и отпадает необходимость в интерпретации антистоксового крыла. Вполне допустимо считать, что в $KBr-O_2$ безразмерные стоксовы потери больше единицы. Это допущение также объясняет большую протяженность колебательного спектра, заметно превышающую максимальную предельную частоту колебания кристалла основания. Однако пока не ясно, удовлетворяют ли интегральные интенсивности следующих членов в серии линий по колебанию 140 см^{-1} соотношениям для факторов Франка—Кондона. Если не удовлетворяют, то приходится, по-видимому, привлечь для интерпретации расщепление электронного термина.

5. Из сравнения структуры спектров $KBr-O_2$, $KCl-O_2$ и $NaBr-O_2$, $NaCl-O_2$ [5, 6] хорошо видно, что проявляющаяся в спектре локальная динамика решетки определяется катионом основания, как это и должно быть при размещении O_2^- в анионном узле решетки [8]. Взаимодействие с кристаллическими колебаниями сильнее в случае калия, чем натрия.

Авторы благодарны Е. Ф. Гроссу и сотрудникам его лаборатории за предоставленную возможность выполнить измерение спектров.

Авторы особенно признательны Б. П. Захарчене за ценные советы и И. И. Тахистойой за участие в измерениях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Nonrath W., Ann. Phys., **29**, 421 (1937).
2. Akpinar S., Ann. Phys., **37**, 429 (1940).
3. Ewles J., Varmbly D., Proc. Phys. Soc. (London), **B 69**, 670 (1956).
4. Шмитс О., Закис Ю., Изв. АН СССР, Сер. физ., **25**, 385 (1961).
5. Rolfe J., Lipsett F., King W., Phys. Rev., **123**, 447 (1961).
6. Rolfe J., J. Chem. Phys., **40**, 1664 (1964).
7. Ребане К. К., Теория оптических электронно-колебательных переходов в примесном центре кристалла, Тартуский гос. ун-т, ротап rint. 1963.
8. Känzig W., J. Phys. Chem. Solids, **23**, 479 (1962).
9. Ребане К. К., Тр. XVI Совещания по спектроскопии, т. III (в печати).

Low-temperature emission spectra of oxygen in alkali halide crystals.

*Институт физики и астрономии
Академии наук Эстонской ССР*

Поступила в редакцию
8/VI 1965

ÜLEVAATEID * ОБЗОРЫ

VI ÜLELIIDULINE POOLJUHTIDE TEOORIA ALANE NÕUPIDAMINE

Käesolev nõupidamine toimus Kišinjovis oktoobris 1964. Sellest võttis osa üle 200 teadlase, nende hulgas ka eksperimentaatoreid. Perekamad delegatsioonid olid saanud Moskvast, Leningradist, Kiievist, Sverdlovskist, Tbilisist ja Harkovist. Eesti NSV teadlastest avanes võimalus konverentsist osa võtta Teaduste Akadeemia korrespondentliikmel K. Rebasel ning V. Hižnjakovil, I. Tehveril ja allakirjutanul akadeemia Füüsika ja Astronoomia Instituudist. Viimaseil aastail on pooljuhtide teooria alal aktiivselt töötanud Kišinjovi noored teadlased, kes esitasid ka arvukalt ettekandeid. Konverentsi korraldamine nende kodulinnas oli selle töö tunnustuseks.

Organiseeriv komitee oli konverentsile esitatud originaaluurimused klassifitseerinud temaatika järgi ning andnud ettekandjate, nn. reporterite käsutusse. Viimased esinesid plenaaristungitel ulatuslikumate ettekannetega, milles andsid ülevaate neist töödest vastava probleemi uurimisolukorra taustal. Piiratud arv autoreid said sõna tähtsamate uurimistulemuste esitamiseks õhtustel sektiioonide istungeil.

Tänu ka nõupidamise sellisele organiseerimisele kristalliseerusid suhteliselt selgesti välja pooljuhtide teooria aktuaalsed uurimissuunad. 1962. aastal Bakuus toimunud konverentsiga võrreldes võib konstateerida käsitletava küsimusteringi ahenemist töö-

poollest aktuaalsete ja praktikale vajalike suundade kasuks ning samal ajal märkida uurimistööde olulist süvenemist. Pooljuhtseadmed jäävad endiselt tehnika eeslinile, nagu märkis sissejuhatavas sõnavõtus Ukraina NSV Teaduste Akadeemia akadeemik S. Pekar. Seda eelkõige peamiselt seetõttu, et nad on väliste mõjutuste suhtes võrratult tundlikumad kui näiteks metallid. Piisab, kui öelda, et pooljuhtidel töötavate termoelementide kasutegur on viidud 8 protsendini. Kui seda kasutegurit õnnestub kolmekordistada, mis peaks olema reaalne, hakkavad looduslikel temperatuuride vahel töötavad pooljuhtseadmed välja tõrjuma söeelektrijaamu.

Konverentsil käsitletud aktuaalsetest probleemidest tuleb eelkõige märkida plasmaefektide uurimist pooljuhtides. Reporterietekande selle kohta esitas L. Gurevitš (Leningrad). Kui pooljuhis on tekitatud küllaldasel hulgal laengukandjaid, võivad neis levida nn. plasmavõnkumised. Viimased omakorda mõjutavad mitmesuguseid teisi pooljuhis levivaid laineid, näit. elektromagnetilisi, tehes seda sobivate tingimustel selliselt, et neid laineid on võimalik võimendada. Analooiline olukord esineb ka ultrahelilainete puhul (V. Gurevitš, Leningrad). Seda laadi uurimistööd on tihedalt seotud ülekandenähtuste kvantiteooriaga (reporter A. Efros, Leningrad).