

Письма в ЖЭТФ, том 19, вып. 6, стр. 378 – 382

20 марта 1974 г.

ОСОБЕННОСТИ ЭМИССИОННОГО СПЕКТРА ТВЕРДОГО АРГОНА

И.Я.Фучоль, Е.В.Савченко, А.Г.Белов
Ю.Б.Полторацкий

В эмиссионном спектре твердого аргона обнаружены новые полосы квазиатомный переход ${}^3P_1 - {}^1S_0$, расщепленный в поле кристалла, и полоса, которая приписана переходам с высоких колебательных уровней состояния ${}^1\Sigma_u^+$ в ван-дер-ваальсов минимум терма ${}^1\Sigma_g^+$. Предположено существование барьера на потенциальной кривой терма ${}^1\Sigma_u^+$.

До последнего времени считалось установленным, что люминесценция кристаллов отвердевших газов происходит из состояний самозах-

ваченных экситонов, отвечающих образованию в решетке возбужденных молекул типа Ag_2^* [1 - 3]. Самая коротковолновая полоса спектра излучения отождествляется с переходами из нижайшего колебательного состояния термов $^1\Sigma_u^+$ и $^3\Sigma_u^+$ на отталкивательную ветвь основного состояния $^1\Sigma_g^+$. На рис. 1 представлена схема экситонных зон твердого аргона, выполненная с учетом параметров экситонного поглощения [4] и потенциальных кривых молекул Ag_2 [5]. Заполнение нижайшего колебательного состояния термов $^1\Sigma_u^+$ и $^3\Sigma_u^+$ происходит как рекомбинационным путем из состояний самозахваченной дырки Ag_2^+ (при возбуждении в зону проводимости), так и в результате релаксации из экситонных состояний. Состояниям свободных экситонов в решетке инертных газов соответствует случай сильной экситон-фононной связи. Учитывая малость энергии поляризационного взаимодействия в решетках инертных газов, легко понять, что вокруг узла с электронным возбуждением может возникать деформация решетки. Действительно, за время жизни возбуждения ($\tau_b \approx 10^{-9}$ сек) успевает произойти релаксация к новому стационарному состоянию локального экситона молекулярного типа ($\tau_{лок} \approx 10^{-11}$ сек).

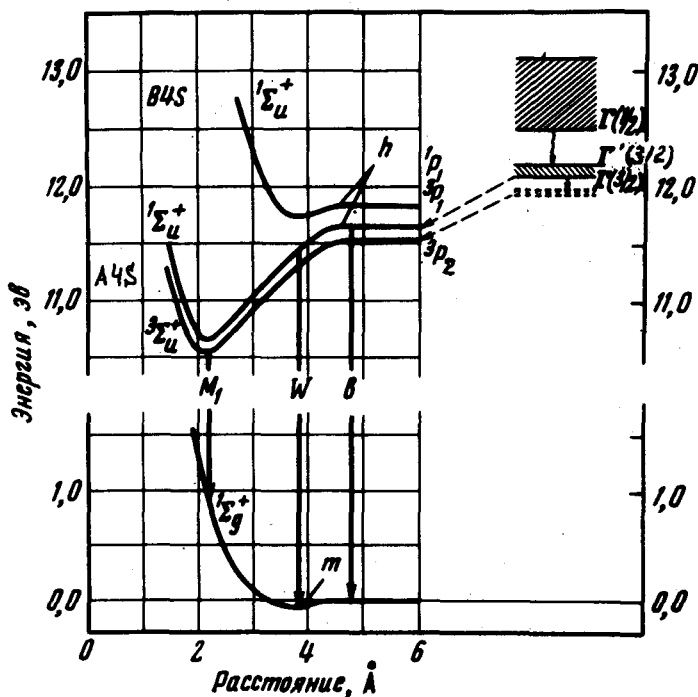


Рис. 1. Схема нижайших экситонных состояний твердого аргона и потенциальных кривых двухатомной молекулы Ag_2 .

Несколько иная ситуация была обнаружена в твердом неоне [6, 2]. Эксперименты, выполненные с высоким разрешением, позволили однозначно установить происхождение люминесценции в кристаллах неона [2]. Оказалось, что в решетке неона релаксация экситонного возбуждения происходит в центры атомного типа. Молекулярных полос, харак-

терных для люминесценции тяжелых инертных газов, обнаружить не удалось. Только с длинноволновой стороны квазиатомного перехода ${}^3P_2 - {}^1S_0$ была замечена полоса в виде несимметричного отщепления с интенсивностью на порядок меньшей, чем интенсивность квазиатомных полос (см. рис. 2 [2]).

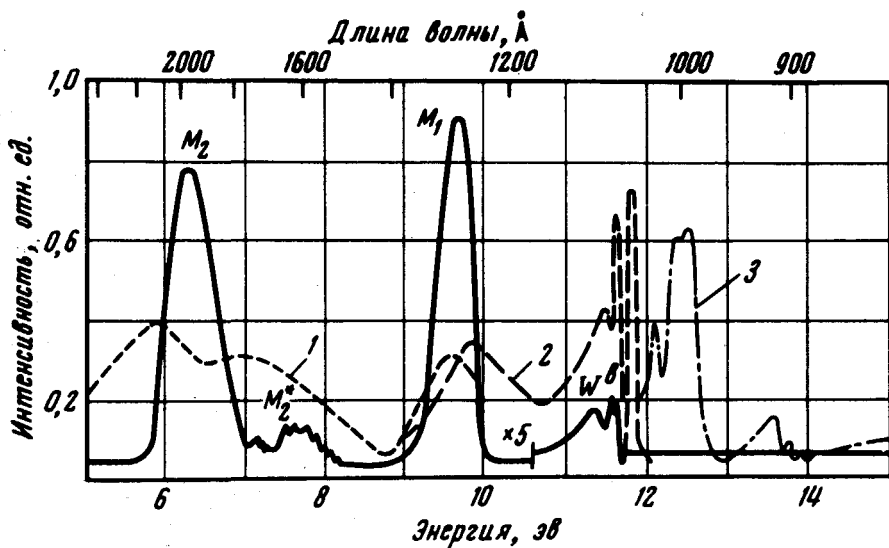


Рис. 2. Эмиссионные спектры кристаллов аргона при 4°K (сплошная линия). Пунктиром (кривые 1 и 2) нанесен эмиссионный спектр газообразного Ar [8, 9], штрих-пунктиром – спектр поглощения твердого Ar [10] (кривая 3)

В люминесценции всех кристаллов инертных газов наблюдается удивительный, на первый взгляд, факт: частоты излучения полос атомного типа в неоне, так же как и полосы молекулярного типа в ксеноне, криптоне и аргоне, оказываются очень близкими к частотам соответствующего перехода в свободном атоме или молекуле [2]. Это свидетельствует, что в процессе релаксации вокруг возбуждения произошла такая деформация решетки, которая привела к существенному уменьшению резонансного обменного взаимодействия. Другими словами, вокруг центра излучения происходит расталкивание атомов и образуется микрополость [2, 3, 7]. Заметим, что в спектрах поглощения инертных кристаллов эффекты резонансного взаимодействия выражены достаточно ярко [4].

Недавно мы с улучшенной техникой регистрации вновь исследовали спектры катодолуминесценции кристаллов чистого аргона. Измерения были выполнены в широком температурном интервале от 2 до 25°K . Проводился температурный отжиг образцов. Другие детали методики описаны в работах [2, 7]. В этих экспериментах были обнаружены новые полосы излучения твердого аргона в области атомных переходов. На рис. 2 представлен спектр излучения кристаллов аргона. Спектр содержит, во-первых, интенсивные максимумы квазимолекулярного типа M_1 , M_2 , M_2^* , аналогичные полосам, присутствующим в твердом ксено-

не и криптона, и, во-вторых, несколько новых полос, обозначенных b^1 , b^0 и W с интенсивностью почти в тридцать раз меньшей, чем интенсивность полосы M_1 при 9,63 эв. Узким полосам b^1 и b^0 соответствуют энергии излучения 11,64 эв (1065 Å) и 11,58 эв (1070 Å). Максимум полосы W расположен при 11,37 эв (1090 Å).

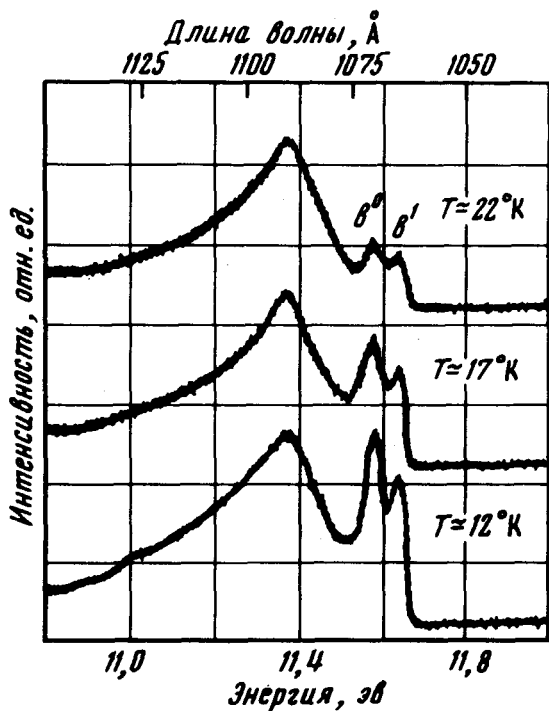


Рис. 3. Интенсивность полос люминесценции кристаллов аргона в области атомного перехода ${}^3P_1 - {}^1S_0$ при различных температурах

Чтобы установить корреляцию узких полос b^1 и b^0 с атомными уровнями аргона были исследованы примесные состояния Ar в решетке Ne при изменении концентрации от 0,1 до 80 мол.% Ar. При малых концентрациях видны интенсивные составляющие $P - S$ перехода: ${}^1P_1 - {}^1S_0$ и ${}^3P_1 - {}^1S_0$, каждая из которых в решетке неона расщепляется на две компоненты. По мере увеличения концентрации аргона интенсивность обеих компонент термина 1P_1 уменьшается и при концентрациях свыше 30 мол.% практически видны только компоненты 3P_1 термина. При дальнейшем увеличении концентрации Ar в решетке Ne компоненты 3P_1 термина переходят в полосы b^1 и b^0 чистого аргона. Поскольку в газовой фазе переходу ${}^3P_1 - {}^1S_0$ соответствует энергия 11,62 эв, сдвиг полос в кристалле относительно газа весьма мал и равен, соответственно, для b^1 и b^0 компонент + 0,02 и - 0,02 эв. Идентификация полос b^1 и b^0 как компонент квазиатомного локального перехода ${}^3P_1 - {}^1S_0$ в решетке аргона приводит к следующим выводам: а) в решетке аргона (в отличие от неона) происходит безызлучательный переход из экситонных состояний $\Gamma(1/2)$ к нижней зоне серии $\Gamma(3/2)$; б) излучение наблюдается из релаксированного состояния локального экситона квазиатомного типа (3P_1); стоксов сдвиг по отношению к экситонному поглощению равен $E = 0,5$ эв; в) эффект кристаллического окружения проявляется в расщеплении квазиатомного перехода на две компоненты;

г) малый сдвиг перехода ${}^3P_1 - {}^1S_0$ в излучении по сравнению с атомной линией свидетельствует, что вокруг локального центра возбуждения произошла деформация решетки с уменьшением резонансного обменного взаимодействия.

Полоса W , которая начинается сразу за переходом ${}^3P_1 - {}^1S_0$, по нашему мнению, может быть приписана переходам из высоких колебательных состояний ${}^1\Sigma_u^+$ терма в ван-дер-ваальсов минимум основного состояния (см. рис. 1). На рис. 3 представлена температурная зависимость интенсивности полос b^1 , b^0 и W . По мере повышения температуры интенсивность полос b^1 и b^0 заметно уменьшается по сравнению с интенсивностью полосы W . Это может служить доказательством существования активационного барьера между атомным уровнем 3P_1 и молекулярным термом ${}^1\Sigma_u^+$ в решетке аргона. Грубая оценка показывает, что высота барьера на потенциальной кривой терма ${}^1\Sigma_u^+$ не менее 30°K ($0,003 \text{ эв}$). Наша оценка не противоречит анализу молекулярной системы ${}^1\Sigma_u^+$ в газовой фазе по данным работы [5]. Подробное обсуждение механизма высвечивания полосы W будет проведено в последующей статье.

В заключение отметим, что спектр твердого аргона представляет первое надежное наблюдение того факта, что одновременно могут существовать локальные экситонные состояния нескольких типов — самозахваченные экситоны молекулярных центров (полоса M_1) и релаксированные состояния атомных центров (полосы b).

Физико-технический институт
низких температур
Академии наук Украинской ССР

Поступила в редакцию
8 февраля 1974 г.

Литература

- [1] Н.Г.Басов, О.В.Богданкевич, В.А.Данилычев, А.Г.Девятков, Г.Н.Кашников, Н.П.Ланцов. Письма в ЖЭТФ, 7, 404, 1968; J. Luminescence, 1, 834, 1970.
- [2] И.Я.Фуголь, Е.В.Савченко, А.Г.Белов. Письма в ЖЭТФ, 16, 245, 1972.
- [3] O.Cheshnovsky, B.Raz, J.Jortner. J. Chem. Phys., 57, 4628, 1972.
- [4] G.Baldini. Phys. Rev., 128, 1562, 1962.
- [5] Y.Tanaka, K.Yoshino. J.Chem. Phys., 53, 2012, 1970.
- [6] R.E.Packard, F.Reif, C.M.Surko. Phys. Rev. Lett., 25, 1435, 1970.
- [7] И.Я.Фуголь, Е.В.Савченко, А.Г.Белов. Тезисы III Всесоюзной конференции по ВУФ излучению, Харьков, 1972.
- [8] T.D.Strickler, E.T.Arakawa. J. Chem. Phys., 41, 1783, 1964.
- [9] P.G.Wilkinson. Can. J. Phys., 45, 1715, 1967.
- [10] R.Naensel, G.Keitel. Phys. Rev. Lett., 23, 1160, 1969.