

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА В КРИСТАЛЛЕ ZnS-Mn

В. Ю. Егоров, А. В. Кроль, Н. В. Лещичев и А. И. Рыскин

Спектр люминесценции кристалла ZnS-Mn при достаточно низкой температуре имеет выраженную фоновую структуру со сравнительно узкими максимумами в об-

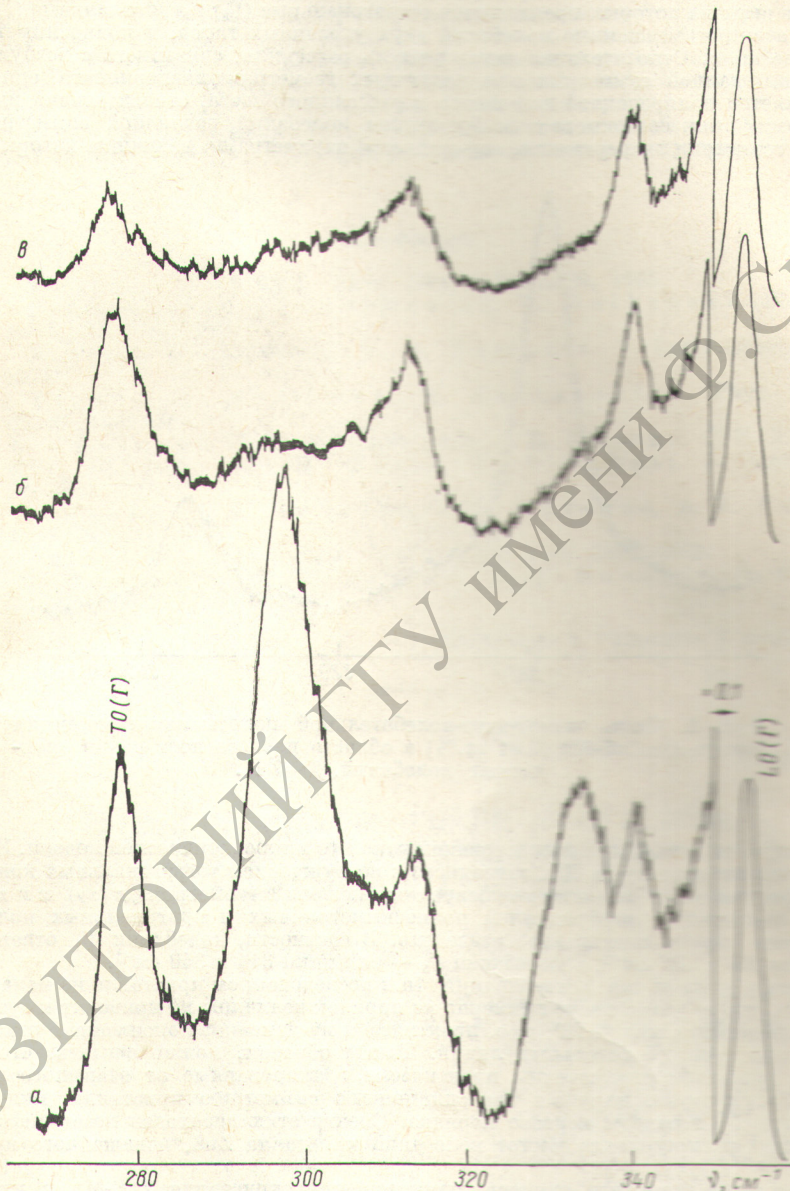


Рис. 1. Спектры КР кристалла ZnS-Mn (5 ат.%) в геометриях эксперимента.

$a - z(xy)x, I = I(\Gamma_1) + I(\Gamma_3) + I(\Gamma_5), б - z(xy)x, I = I(\Gamma_3) + \frac{2}{3}I(\Gamma_5), в - z(xz)x,$

$I = 2I(\Gamma_3) + \frac{1}{3}I(\Gamma_5).$ Ориентация лабораторной системы координат указана в [4].

$T = 77 \text{ К.}$

ласти оптических колебаний кристалла ZnS, т. е. на расстоянии $\sim 300 \text{ см}^{-1}$ от бесфоновой линии [1]. Сходная структура на том же расстоянии от возбуждающей линии наблюдается и в спектре комбинационного рассеяния (КР) этого кристалла [2]. Хотя сами по себе спектры люминесценции и КР измерены с хорошей точностью (соответ-

ственно [3, 4]), отсутствие поляризационных измерений, должным образом учитывающих структуру исследованных образцов, не позволяет провести детальное сопоставление указанных спектров. Такое сопоставление проводится в настоящей работе.

Были исследованы кристаллы ZnS-Mn, имеющие структуру микродвойника сфалерита [5]. Ось двойникования [111] — единственное общее направление для двух индивидуумов двойника, направления в перпендикулярной оси двойникования плоскости {111} эквивалентны. Целесообразно поэтому ориентировать одну из осей лабораторной системы координат по оси [111], а две других — в плоскости {111}. Ориентация лабораторной системы координат для подобного кристалла и вид тензоров рассеяния приведены в [6].

На рис. 1 показаны спектры КР кристалла ZnS-Mn в трех геометриях эксперимента, в двух из которых проявляются тетрагональные (Γ_3) и тригональные (Γ_5) колебания, а в третьей, помимо колебаний двух указанных типов, и полносимметричные (Γ_1) колебания. Относительная интенсивность рассеяния, связанного с возбуждением колебаний данной симметрии при различных геометриях эксперимента, однозначно определяется поляризацией падающего и рассеянного света, относительная интенсивность рассеяния, связанного с возбуждением колебаний различной симметрии при данной геометрии эксперимента, определяется параметрами, величины которых могут

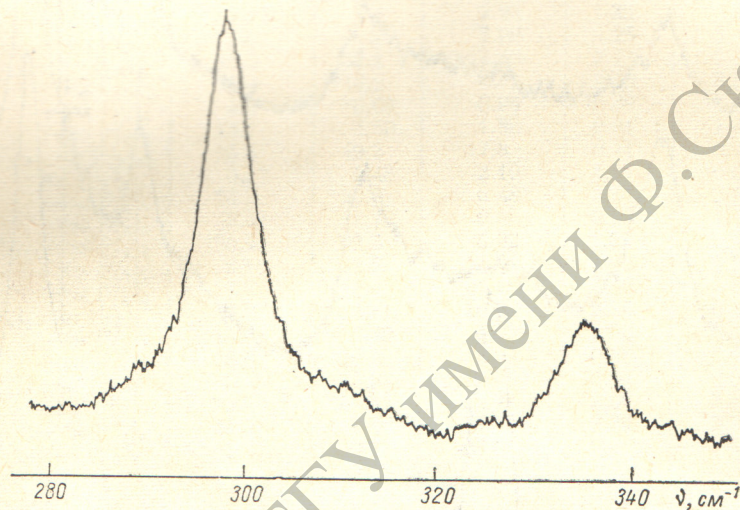


Рис. 2. Часть электронно-колебательной полосы люминесценции кристалла ZnS-Mn (0.01 ат.%) в области первого повторения оптических колебаний. $T=7$ К.

быть получены только при использовании какой-то микроскопической модели. Из рис. 1 видно, что интенсивность КР, связанного с возбуждением тетрагональных колебаний, пренебрежимо мала [это ясно из сравнения спектров в геометриях $z(xy)$ x и $z(xz)x$], а КР, связанное с возбуждением полносимметричных и тригональных колебаний, достаточно хорошо спектрально разделено. В частности, колебания Γ_1 ответственны за линии 297 и 334 см^{-1} , а колебания Γ_5 — за линии 314 и 340 см^{-1} .

Несмотря на то что концентрация Mn в исследованном кристалле не мала, можно показать, что ее уменьшение примерно на порядок величины не приводит к существенному изменению спектра КР, т. е. практически не изменяет положения и относительных интенсивностей отдельных линий. Таким образом, можно считать, что за КР в этом кристалле ответственны практически изолированные от взаимного влияния ионы Mn, которые, нарушая трансляционную симметрию кристалла, индуцируют в спектре КР переходы первого порядка. Спектр этих переходов несет информацию о функции распределения частот колебаний кристалла ZnS, искаженного примесью Mn [6].

Фонная структура спектра люминесценции кристалла ZnS-Mn в указанной области, как видно из рис. 2, хорошо воспроизводит спектр КР, связанный с возбуждением полносимметричных колебаний — в ней проявляются частоты 298 и 335 см^{-1} , у первой из этих линий с высокочастотной стороны имеется неявно выраженное плечо, которое можно проследить и в спектре КР. Та часть спектра КР, которая связана с возбуждением тригональных колебаний, практически не представлена в спектре люминесценции.

Основное состояние иона Mn^{2+} 6A_1 , будучи орбитальным синглетом, взаимодействует только с полносимметричными колебаниями. Первое возбужденное состояние 4T_1 , из которого происходит люминесценция, взаимодействует с колебаниями Γ_1 , Γ_3 и Γ_5 . Для всех указанных колебаний положения равновесия осцилляторов в основном и возбужденном состояниях сдвинуты друг относительно друга, поэтому в принципе

все эти колебания должны проявляться в спектре люминесценции. Доминирующая роль полносимметричных колебаний в рассматриваемой части спектра указывает на большую чувствительность перехода ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ к полносимметричной компоненте тензора деформации, т. е. к вестороннему сжатию кристалла. Заметим, что в работе [7] подобная чувствительность наблюдалась на переходе ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E$, 6A_1 , верхние термы которого, так же как и «люминесцентный» терм 4T_1 , связаны с термом 6G свободного иона Mn^{2+} . Поскольку термы 4E , 4A_2 в первом порядке теории возмущений не смешаются под действием полносимметричной компоненты тензора деформации, естественно предположить, что эта чувствительность отражает специфику всех термов, связанных с термом 6G свободного иона Mn^{2+} , т. е. имеет место и для перехода ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$.

Следует отметить, что наличие в спектре люминесценции структуры в акустической (низкочастотной) области полосы указывает на то, что указанный переход взаимодействует и с колебаниями Γ_5 . Действительно, полносимметричные (относительно Mn) колебания, в которых участвуют легкие анионы, имеют весьма малую амплитуду на частотах, соответствующих акустической области спектра [6]. То же относится и к тетрагональным колебаниям. Только дипольно-активные колебания Γ_4^- , в которых участвуют тяжелый ион Mn [6, 8] имеют заметную амплитуду в акустической области спектра.

Литература

- [1] D. Langer, S. Ibuki. Phys. Rev., 138, A809, 1965.
- [2] R. Beserman, M. A. Nusimovici, M. Balkanski. Phys. stat. solidi, 34, 309, 1969.
- [3] M. Zigone, R. Beserman, B. Lambert. J. Luminescence, 9, 45, 1974.
- [4] M. Zigone, R. Beserman, M. Balkanski. J. Phys. Colloqu., C3, 35, 153, 1973.
- [5] Г. В. Ананьева, К. К. Дубенский, А. И. Рыскин, Г. И. Хилько. ФТТ, 10, 2415, 1967; E. Ebina, T. Takahasi. J. Appl. Phys., 38, 3079, 1967.
- [6] А. В. Кроль, Н. В. Левичев, А. Л. Натадзе, А. И. Рыскин. ФТТ, 20, 154, 1978.
- [7] R. Parrot, C. Blanchard. Phys. Rev., B6, 3992, 1972.
- [8] А. В. Васильев, Б. З. Малкин, А. Л. Натадзе, А. И. Рыскин. ЖЭТФ, 71, 1192, 1976.

Поступило в Редакцию 8 июля 1977 г.

УДК 537.873

ТУШЕНИЕ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ NO ($E^2\Sigma^+$, $V'^2\Delta$), ВОЗБУЖДАЕМОЙ В ВАКУУМНОЙ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА

Е. Н. Терещенко и Н. Я. Додонова

За последние 10—15 лет в отечественной и зарубежной литературе появилось большое число публикаций, посвященных исследованию деактивации молекулы NO в различных электронных возбужденных состояниях. При этом наиболее широко изучены свойства NO в возбужденных состояниях $A^2\Sigma^+$ и $B^2\Pi$. Переходом с вытучением в основное электронное состояние соответствуют γ -полосы NO — переход $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ — и β -полосы — переход $B^2\Pi - X^2\Pi$. Между тем для молекулы NO характерно наличие электронных возбужденных состояний с энергией 6—9 эВ [1] (рис. 1).

Настоящая работа посвящена изучению деактивации электронных возбужденных состояний $E^2\Sigma^+$ и $V'^2\Delta$ молекулы NO при столкновениях с атомами и молекулами добавленных газов методом тушения флуоресценции. В данной работе возбуждение осуществлялось вакуумным ультрафиолетовым излучением, а флуоресценция наблюдалась в видимой (переходы $E^2\Sigma^+ - A^2\Sigma^+$ и $V'^2\Delta - B^2\Pi$) и ближней ультрафиолетовой (переходы $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ и $B^2\Pi - X^2\Pi$) областях спектра. Установка описана ранее [2]. В качестве источника излучения в настоящей работе применялся разряд в Хе ($\lambda = 147$ нм). Применялась система регистрации, работающая в режиме счета импульсов.

В спектре флуоресценции NO наряду с интенсивными γ - и β -полосами в ближней ультрафиолетовой области наблюдались две системы полос в области 590—600 нм (рис. 2)

Согласно [3], наблюдаемые полосы принадлежат переходам $E^2\Sigma^+ - A^2\Sigma^+$ (600 нм) и $V'^2\Delta - B^2\Pi$ (590 нм). Двойные максимумы в спектре являются результатом наложения вращательных полос переходов с различных колебательных уровней. Впервые