

## УНИВЕРСАЛЬНАЯ КОМПОНЕНТА СВЕЧЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ (К ВОПРОСУ О НЕОБЫЧНОМ СВЕЧЕНИИ МИКРОКРИСТАЛЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ ИОНЫ $\text{Eu}^{2+}$ )

В. А. Бонч-Бруевич и В. В. Овсянкин

Установлено, что при низких температурах в спектрах люминесценции поверхностей широкого класса объектов (кристаллов, стекол, пластмасс, металлов) наблюдается мощная компонента (365—375 нм), происхождение которой у некоторых кристаллов связывалось ранее в ряде работ с переходами в ионе  $\text{Eu}^{2+}$ . Показано, что эта компонента не имеет отношения к ионам  $\text{Eu}^{2+}$  и возникает в результате адсорбции неидентифицированного вещества, входящего в состав воздуха лаборатории.

В серии работ [1-3] обсуждается природа ультрафиолетового свечения различных по происхождению кристаллов, обладающего совокупностью интересных свойств и наблюдаемого либо у микрокристаллов, либо на поверхности неоднородных участках кристаллов большого размера. Наиболее характерными спектрально-кинетическими чертами этого свечения являются узкополосность ( $\Delta\nu \approx 40 \text{ см}^{-1}$  при 4 К), малая инерционность (80 пс) и нелинейность спектральных характеристик, проявляющаяся с ростом плотности мощности возбуждающего света [3]. При попытках интерпретации механизма свечения авторы [1-3] исходят из предположения о том, что его центрами являются ионы  $\text{Eu}^{2+}$ , обосновывая это двумя аргументами: наличием у иона  $\text{Eu}^{2+}$  перехода  ${}^6I \rightarrow {}^8S_{7/2}$  [4], совпадающего со спектральной областью наблюдаемого свечения (367—375 нм) и наличием следов  $\text{Eu}$  во всех исследованных кристаллах.

Сопоставляя свойства обнаруженного свечения с характером электронного строения ионов  $\text{Eu}^{2+}$ , авторы [1-3] делают вывод о парадоксальной природе явления, обращая внимание на несопоставимость наблюдаемых характеристик свечения с допускаемыми природой внутриконтинуального  ${}^6I(4f^7) \rightarrow {}^8S_{7/2}(4f^7)$  перехода в ионе  $\text{Eu}^{2+}$ . Действительно, малая чувствительность спектра свечения к характеру кристаллического окружения, казалось бы, подтверждает предположение о том, что оно связано с переходами внутри экранированной  $4f$ -оболочки. Однако высокий квантовый выход ( $> 0.1$ ) и малое время жизни возбужденного состояния приводят к величинам силы осциллятора излучательного перехода ( $\geq 1.3$ ), превышающим типичные величины для  $4f \rightarrow 4f$ -переходов ( $10^{-6}$ ) по крайней мере на шесть десятичных порядков. В рамках энергетической схемы иона  $\text{Eu}^{2+}$ , обсуждаемой в [3], не находят однозначного объяснения факты нелинейного поведения спектров с ростом плотности мощности возбуждающего света и связь природы свечения с микрокристаллическим состоянием объектов. Существенно, однако, что сами по себе параметры свечения не уникальны и даже типичны для систем с делокализованным оптическим электроном, таких, как органические молекулы с сопряженными связями, полупроводники и т. п.

В этом сообщении мы покажем, что для преодоления трудностей в интерпретации механизма свечения следует лишь отказаться от предположения о его связи с ионами  $\text{Eu}^{2+}$ . При исследовании ультрафиолетовой (УФ) люминесценции ряда кристаллов с помощью установки, осуществляющей выборку быстрорелаксирующих компонент спектров [5], мы обнаружили свечение, спектр которого (рис. 1) и прочие характеристики, такие, как независимость спектра от длины волны возбуждающего света (337, 353 и 265 нм), температурные зависимости, изменения с ростом плотности мощности возбуждения, безынерционность, из-

меренная с точностью до 100 пс [6], оказались идентичными с таковыми у «необычного свечения микрокристаллов, содержащих ионы  $\text{Eu}^{2+}$ » [3]. Сходство свойств свечения, исследованного нами и в работах [1-3], несомненно указывает на единую природу изучаемого явления, а анализ совокупности указанных характеристик, подробный перечень которых содержится в [3], позволяет утверждать, что свечение следует трактовать как фотолюминесценцию.

Наиболее разительное отличие результатов нашего исследования от результатов работ [1-3] заключается в том, что нам не удалось как-либо ограничить круг объектов, обладающих описываемым свечением. Свечение наблюдается с поверхностей ионных, ковалентных, органических кристаллов, молекулярных кристаллов типа замороженных газов, с поверхностями стекол, пластмасс, ме-

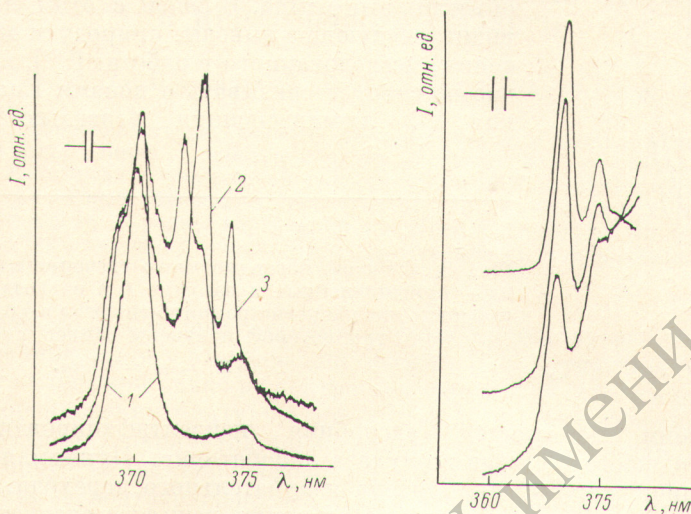


Рис. 1. Спектры поверхностного свечения матированной кварцевой пластинки при слабом возбуждении (1 — 300 Вт/см<sup>2</sup>) и мощном возбуждении (2, 3 — 1 МВт/см<sup>2</sup>).

Спектры 2 и 3 зарегистрированы от двух различных и случайно выбранных точек поверхности пластинки.  $T = 8 \text{ К}$ ,  $\lambda_{\text{возб.}} = 337 \text{ нм}$ .

Рис. 2. Спектры поверхностного свечения матированных пластинок из плексигласа, стекла, стали.

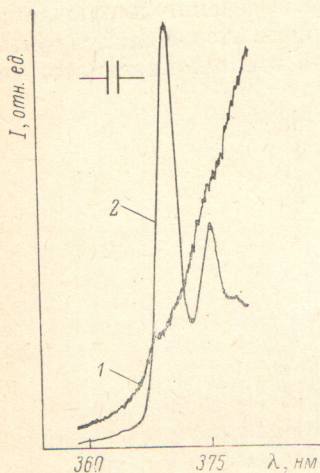
$T = 8 \text{ К}$ ,  $\lambda_{\text{возб.}} = 337 \text{ нм}$ .

таллов (рис. 2). Возможность уверенного наблюдения свечения связана лишь с качеством поверхности объекта — при прочих равных условиях интенсивность люминесценции тем больше, чем сильнее развита его поверхность. Поэтому наиболее воспроизводимые результаты получаются на порошкообразных материалах.

Возникают вопросы: имеет ли это свечение какое-либо отношение к ионам  $\text{Eu}$ , не является ли оно неким универсальным свойством развитых поверхностей, или, что было бы наиболее естественным предполагать, возникает в результате адсорбции каких-то компонент окружающей атмосферы. Для получения ответа на эти вопросы мы проделали несложные опыты, суть которых состояла в сравнении спектров свечения микрокристаллов, приготовленных в вакууме и на воздухе. В качестве объекта мы выбрали кристаллы  $\text{KCl}$ , так как они, во-первых, обладают ярко выраженным поверхностным свечением описываемого типа и, во-вторых, легко поддаются механическому измельчению. Опыты проводились следующим образом. Два примерно одинаковых кристалла ( $\sim 8 \times 8 \times 20 \text{ мм}$ ) помещались внутрь двух одинаковых тонкостенных трубок из нержавеющей стали. К одному из концов каждой трубки через соответствующие переходы припаивалась кварцевая ювета с двойными стенками и вакуумированным промежутком между ними (конструкция юветы исключала возможность наблюдения свечения от ее стенок, так как свечение наружной стенки не попадало в апертуру спектрального прибора). Второй конец одной из трубок припаивался к вакуумной системе; другая трубка оставалась открытой на воздух. После про-

грева и достижения давления около  $5 \cdot 10^{-7}$  тор трубка, присоединенная к вакуумной системе, сдавливалась снаружи, что приводило к измельчению кристалла в условиях ненарушенного вакуума. Вторая трубка сдавливалась аналогичным образом. Перед помещением в гелиевый криостат «УТРЕКС», с помощью которого производилось охлаждение объектов в процессе измерений, первая кювета отпаивалась от вакуумной системы, а вторая от сдавленной трубки.

Результаты этих опытов приведены на рис. 3. Видно, что измельчение кристалла в условиях вакуума не приводит к заметному возникновению свечения, тогда как аналогичная обработка кристалла в



невакуумированных условиях приводит к появлению свечения, имеющего интенсивность, обычную для объектов этого типа. В связи с этим наиболее очевидны следующие выводы: природу и механизм свечения, исследованного в работах [1-3], ни в коем случае не следует связывать с ионами  $E_u$ ; универсальная УФ люминесценция развитых поверхностей

Рис. 3. Спектры поверхностного свечения микрокристаллов KCl, приготовленных в вакууме 1 и на воздухе 2, чувствительность канала регистрации уменьшена в 4 раза и равна той, при которой получены записи рис. 2.

$T = 8 \text{ K}$ ,  $\lambda_{\text{возб.}} = 337 \text{ nm}$ .

обязана своим появлением адсорбции неидентифицированного нами вещества, входящего в состав воздуха в лаборатории. Принимая во внимание большую величину силы осциллятора излучательного перехода, можно предположить, что искать ответственное за свечение вещество следует в классе органических соединений. Можно предположить также, что адсорбция носит физический характер, поскольку спектр свечения обнаруживает слабую чувствительность к природе адсорбента.

В заключение заметим, что поиски вещества, ответственного за свечение, могут быть небезынтересны и с практической точки зрения. Дело в том, что изменения в спектре люминесценции, наблюдаемые при повышенных плотностях возбуждения (рис. 1), следует, на наш взгляд, связывать с генерацией лазерного излучения поверхностно адсорбированными молекулами, для которых естественными резонаторами служат либо микротрещины поверхности, либо микроскопические кольцевые резонаторы. В связи с этим искомое вещество может явиться основой для эффективного лазерного красителя на ближнюю УФ область спектра.

#### Литература

- [1] R. L. Fork, D. W. Taylor, K. R. German, A. Kiel, E. Buehler. Bull. Am. Phys. Soc., 19, 308, 1974.
- [2] R. L. Fork, D. W. Taylor, K. R. German, A. Kiel, E. Buehler. Phys. Rev., Lett., 32, 781, 1974.
- [3] R. L. Fork, D. W. Taylor. Phys. Rev. B, 19, 3365, 1979.
- [4] А. А. Каплянский, П. П. Феофилов. Опт. и спектр., 13, 129, 1962.
- [5] В. А. Бонч-Бруевич, П. В. Игнатьев, В. В. Овсянкин. Опт. и спектр., 44, 734, 1978.
- [6] В. А. Бонч-Бруевич, Н. А. Толстой. ЖТФ, 44, 457, 1974.

Поступило в Редакцию 6 августа 1980 г.