

При возбуждении светом за пределами этой области (при $\lambda_{\text{в}} \sim 450$ нм) появлялся спектр, характерный для ФЛ необлученных образцов. Стимулированное УФ светом свечение γ -облученных кристаллов обнаруживало при включении и выключении возбуждающего света соответственно разгорание и затухание (порядка минут).

Следует отметить также, что освещение при 77° К светом с $\lambda_{\text{в}} = 365$ нм вызывает увеличение интенсивности ПС кристаллов, γ -облученных при комнатной температуре и охлажденных до температуры жидкого азота.

Сохранение ПС кристаллов, облученных при 300° К и охлажденных до температуры жидкого азота, может указывать на освобождение дырок как туннельным путем с некоторых глубоких уровней захвата, так и термически с мелких уровней, заполненных в результате охлаждения. Такое заполнение мелких ловушек может быть связано с захватомдвигающихся в момент охлаждения дырок на ряде мелких уровней локализации, а также туннельными переходами из одних центров захвата в другие, т. е. с причинами, рассмотренными в работе [6].

Совпадение спектрального состава ГЛ и ПС показывает, что в рекомбинационных процессах ПС принимают участие те же центры TR^{2+} и виды дырок, что и в процессах ГЛ при соответствующих температурах. Аналогичные электронно-дырочные процессы, связанные с освобождением светом одного или нескольких типов дырок с уровней захвата, разыгрываются и в случае ФЛ γ -облученных образцов.

В случае активаторов Dy, Ho, Er при 77° К в ГЛ и ПС проявляются в основном кубические центры активатора [1, 8]. Что касается Pr и Nd, то как в ГЛ, так и в ПС при 77° К весьма интенсивны группы линий, проявляющиеся в ФЛ и в случае $\text{CaF}_2\text{-NdF}_3$ [2], идентифицированные как линии свечения тетрагонального центра. Таким образом, в кристаллах $\text{CaF}_2\text{-PrF}_3$ и $\text{CaF}_2\text{-NdF}_3$ в радиационно-стимулированных процессах принимают заметное участие некубические центры активаторов. Так как переходы в этих центрах проявляются в ПС и ФЛ γ -облученных образцов, можно предположить, что эти центры являются местом рекомбинации локализованных на них электронов и освобожденных оптически или термически дырок. При нагревании γ -облученного при 77° К образца $\text{CaF}_2\text{-NdF}_3$ до 300° К и повторном охлаждении до 77° К (или при охлаждении до 77° К кристалла $\text{CaF}_2\text{-NdF}_3$, γ -облученного при 300° К) в спектре ПС при 77° К исчезает целый ряд линий, в частности линии, относящиеся к тетрагональным центрам Nd^{3+} (см. характерную тетрагональную линию 922 нм). Оставшиеся линии могут относиться к центрам как с локальной, так и с нелокальной компенсацией заряда.

Внедрение в решетку CaF_2 ионов Pr и Nd имеет ряд отличительных черт по сравнению с внедрением таких ионов, как Dy, Ho, Er [9]. Это может объяснить наряду с индивидуальными окислительно-восстановительными характеристиками этих ионов в аналогичных узлах замеченные различия в поведении облученных кристаллов $\text{CaF}_2\text{-TRF}_3$ (TR-Pr, Nd) и $\text{CaF}_2\text{-TRF}_3$ (TR-Dy, Ho, Er).

Литература

- [1] Ш. А. Вахидов, Б. Каипов, Г. А. Тавшунский. Опт. и спектр., 28, 949, 1970.
- [2] Ю. К. Воронько, Б. И. Денкер, В. В. Осико. ФТТ, 13, 178, 1971.
- [3] J. L. Merz, P. S. Pershan. Phys. Rev., 162, 217, 235, 1967.
- [4] T. P. R. Hall, A. Leggeat, J. W. Twidell. J. Phys., C 2, 1590, 1969.
- [5] T. P. R. Hall, A. Leggeat, J. W. Twidell. J. Phys., C 3, 2352, 1970.
- [6] Н. Е. Каск, Л. С. Корниенко, А. А. Ложников, П. В. Чернов. ФТТ, 12, 3437, 1971.
- [7] Ш. А. Вахидов, Г. А. Тавшунский, Б. Каипов, А. Г. Кирич. Матер. шестой Всес. конф. по синтезу, производству и использованию сцинтилляторов. Харьков, 1971. Тез. конф., 29, Харьков, 1971.
- [8] Н. С. Альтшулер, М. В. Еремин, Р. К. Лукс, А. Л. Столов. ФТТ, 11, 3484, 1969.
- [9] В. В. Осико, И. А. Щербаков. ФТТ, 13, 983, 1971.

Поступило в Редакцию 30 сентября 1971 г.

УДК 535.371

О МЕХАНИЗМЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

И. А. Акимов

В работе [1] нами была установлена интенсивная флуоресценция твердых слоев ряда цианиновых красителей. Предполагалось, что свечение, появляющееся в кристаллической фазе, но отсутствующее в мономерных растворах данных красителей, может быть либо внутримолекулярным, и роль твердой фазы заключается в создании жесткой структуры молекулы, в результате чего уменьшается дезактивация возбу-

жденного состояния на низкочастотные колебания [2-4], либо связано с миграцией экситона по кристаллу красителя и его высвечиванием на дефектах решетки [5].

В данной работе сделана попытка выбора между этими двумя механизмами. В качестве теста использован метод люминесцентного эффекта поля [6]. Лишь в случае протекания люминесценции по второму механизму можно ожидать влияния внешнего электрического поля на интенсивность свечения, когда изменение под действием поля заполнения поверхностных или объемных уровней на глубине экранирования изменит условия распада экситонов. Контроль необходимых изменений приповерхностного изгиба зон осуществлялся по эффекту поля в фотопроводимости. Таким образом, измерения заключались в сопоставлении влияния внешнего электрического поля на фотопроводимость и люминесценцию одних и тех же слоев красителя в одинаковых условиях.

Измерения сделаны на мероцианиновом красителе 3-этил-5(3'-метилтиазолинилиден-2'-этилиден)-оксазолидинтион(2)-ОН(4) с образцами двух типов. В первом случае слой красителя толщиной от 0.5 до 1.5 мкм наносился сублимацией в вакууме 10^{-6} тор на кварцевую подложку с напыленными платиновыми электродами в виде гребенки (расстояние между тянущимися электродами 0.1 мм, длина электродов 80 мм). К слою красителя через слюдяную пластинку толщиной 10-15 мкм механически поджимался полевой электрод. Измерения проводились на воздухе. Другие образцы готовились сублимацией красителя в вакууме на кварцевую подложку с полупрозрачным электродом из окиси олова. Затем образец покрывался слоем парафина толщиной 5-10 мкм и погружался в водный раствор KCl, служивший полевым электродом. Фотопроводимость изучалась лишь на образцах первого типа при модулированном освещении. Люминесценция измерялась на флуоресцентном спектрометре Хитачи.

Результаты измерений для одного из образцов первого типа приведены на рис. 1 и 2. Слой красителя имел толщину 1.2 мкм, а слюдяная прокладка была 15 мкм. К фотоспротивлению прикладывалось напряжение $V_p = 50$ в, на полевой электрод подавалось напряжение V_g до 500 в. Как видно из рис. 2, а, наблюдалось четкое влияние внешнего электрического поля на фотопроводимость слоя. При напряженности $3 \cdot 10^5$ в/см эффект поля достигал 25-30%. Аналогичный эффект поля на органических полупроводниках наблюдался в работах [7, 8]. Проверка показала, что наблюдаемые изменения величины фототока не обязаны сквозному току через полевой электрод. Следовательно, в данных условиях внешним электрическим полем действительно удалось существенно изменять величину приповерхностного изгиба зон красителя.

Однако интенсивность люминесценции слоя при этом с точностью до 1% оставалась неизменной (рис. 2, б). На образцах второго типа даже при доведении напряжения на полевом электроде до пробивного (напряженность более 10^6 в/см) также не было обнаружено влияния внешнего электрического поля на люминесценцию слоев красителя.

Таким образом, параллельные измерения влияния внешнего электрического поля на люминесценцию и фотопроводимость слоев мероцианинового красителя показали, что не наблюдалось изменения в интенсивности свечения при значительном изменении величины приповерхностного заряда. Этот результат свидетельствует более в пользу внутримолекулярного, а не экситонного механизма люминесценции твердых слоев цианиновых красителей.

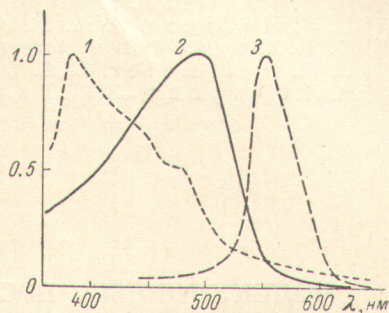


Рис. 1. Спектры поглощения (1), фотопроводимости (2) и люминесценции (3) слоя мероцианинового красителя.

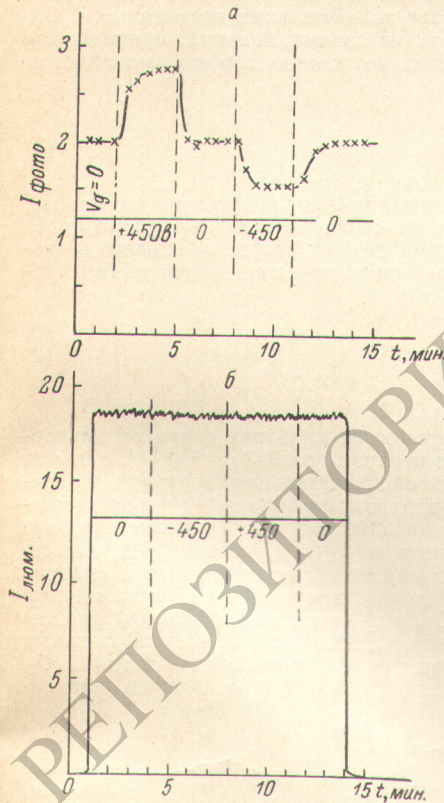


Рис. 2. Влияние внешнего электрического поля на фотопроводимость (а) и люминесценцию (б) того же слоя красителя.

- [1] И. А. Акимов. Опт. и спектр., 32, 317, 1972.
 [2] G. H. Lewis, M. Calvin. Chem. Rev., 25, 273, 1939.
 [3] П. П. Феофилов. ДАН СССР, 45, 387, 1944.
 [4] М. Д. Галанин. Труды ФИАН, 5, 332, 1950.
 [5] D. S. McClure. Solid. State Phys., 8, 1, 1959.
 [6] Г. П. Пека. Физика поверхности полупроводников. Киев, 1964.
 [7] G. H. Neilmeier, L. A. Zanon. J. Phys. and Chem. Sol., 25, 603, 1964.
 [8] М. Л. Петрова, Л. Д. Розенштейн. ФТТ, 12, 961, 1970; 13, 2325, 1971.

Поступило в Редакцию 30 ноября 1971 г.

УДК 539.194.01

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПОСТОЯННЫЕ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА

II. КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ ПОСТОЯННЫЕ D₂O₂

Г. А. Хачкурузов и И. Н. Пржевальский

Молекула перекиси дейтерия в колебательном отношении вполне аналогична молекуле H₂O₂, колебательные постоянные которой были определены в работе [1]. Колебательные спектры D₂O₂ изучены значительно менее полно, чем H₂O₂, ввиду чего определение колебательных постоянных молекулы D₂O₂, аналогичное [1], в настоящее время не представляется возможным. Однако по известным значениям колебательных постоянных H₂O₂ стало возможным определить и все колебательные постоянные D₂O₂, так как между константами ангармоничности двух изотопных молекул, принадлежащих к одной и той же точечной группе симметрии, достаточно хорошо выполняется следующее соотношение:

$$x_{ij}^{(i)} = \frac{\omega_j^{(i)} \omega_j^{(j)}}{\omega_i \omega_j} x_{ij}. \quad (1)$$

В работе [2] показано, что в случае D₂O соотношение (1) приводит к значениям x_{ij} , отличающимся от непосредственно вычисленных по спектральным данным не более чем на 1 см⁻¹. Поскольку для D₂O₂ значения гармонических частот ω_i заранее не известны, для вычисления постоянных x_{ij} (D₂O₂) в первом приближении допустимо использовать соотношение

$$x_{ij}^{(i)} = \frac{\nu_i^{(i)} \nu_j^{(i)}}{\nu_i \nu_j} x_{ij}, \quad (2)$$

где $\nu_i, \nu_j^{(i)}$ — основные частоты H₂O₂ и D₂O₂.

В инфракрасном спектре пара D₂O₂, полученном на приборах с низкой дисперсией, наблюдалась очень интенсивная полоса ν_6 с центром при 947 см⁻¹ [3, 4], сильная полоса ν_3 , для которой в [4] была частично разрешена вращательная структура и определен центр при 2661 см⁻¹, слабая полоса $\nu_2 + \nu_6$ с центром при 1985 см⁻¹ [4] и очень слабая полоса $\nu_1 + \nu_5$ с центром при 5236 см⁻¹ [3] или 5240 см⁻¹ [4]. Наиболее надежно определены центры полос ν_6, ν_5 и $\nu_2 + \nu_6$. Центр полосы $\nu_1 + \nu_5$ в работах [3, 4] определен, по-видимому, весьма неточно, как об этом свидетельствует сравнение центров очень слабых полос $\nu_3 + \nu_5, \nu_1 + \nu_6$ и $\nu_2 + \nu_5$ H₂O₂, находящихся в той же области спектра и определенных в работах [4, 5]. Кроме частот ν_6, ν_5 и $\nu_2 + \nu_6$, для молекулы D₂O₂ можно считать достаточно хорошо установленной частоту ν_3 , для которой в колебательных спектрах жидкой и твердой D₂O₂ [3, 4, 6] получены те же значения, что и для H₂O₂.

Таким образом, по спектральным данным для D₂O₂ достаточно надежно установлены следующие значения частот колебаний:

$$\nu_6 = 947 \pm 2 \text{ см}^{-1}, \quad (3)$$

$$\nu_5 = 2661 \pm 1 \text{ см}^{-1}, \quad (4)$$

$$\nu_2 + \nu_6 = 1985 \pm 3 \text{ см}^{-1}, \quad (5)$$

$$\nu_3 = 880 \pm 3 \text{ см}^{-1}. \quad (6)$$

Частота ν_1 молекулы D₂O₂ должна быть весьма близка к частоте ν_5 , подобно тому как это имеет место для H₂O₂. Об этом говорит близость значений ν_1 и ν_5 D₂O₂, известных по колебательным спектрам жидкой и кристаллической перекиси дейтерия. Согласно [3-8], различие между ν_1 и ν_5 H₂O₂ и D₂O₂, определенные по колебательным спектрам соответствующих жидкостей, одинаково и равно 10 см⁻¹, а по данным [1], различие между ν_1 и ν_5 молекулы H₂O₂ в газе равно 12.0 см⁻¹. Таким образом, располагая