

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОВ ОТРАЖЕНИЯ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ СУЛЬФАТА КАЛИЯ ПРИ НИЗКОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

В. Г. Плеханов и В. С. Осминин

При 78° К измерен спектр отражения полированных кристаллов сульфата калия в интервале энергий 6–11 эв. В области ~9.4 эв наблюдается характерная ступенька, что связывается с зона–зона-переходами. Спектр рентгенолюминесценции сульфата калия при 4.2° К состоит из интенсивной полосы с максимумом при 3.8 эв и сложной длинноволновой, в которой можно выделить подполосы с максимумом при ~3.1, 2.6 и 2.3 эв. Обсуждение результатов проведено в рамках модели молекулярного экситона Френкеля.

Несмотря на сложный анион (SO_4^{2-}), сульфаты щелочных металлов являются еще одним классом ионных соединений. Частным представителем этого класса является K_2SO_4 . Это вещество кристаллизуется в виде орторомбических кристаллов с пространственной группой симметрии D_{2h}^{16} [1]. Сульфаты щелочных металлов, как будет показано ниже, прозрачны в широком диапазоне спектра. Наряду с этим они стойки к радиационному окрашиванию [2]. Все это создает благоприятные предпосылки их практического использования в качестве оптических материалов.

Хотя первые исследования, посвященные сульфатам, восходят к 20 годам [3, 4], до сих пор они систематически не были исследованы, в частности, до сих пор не была известна такая важная физическая характеристика, как спектр фундаментального поглощения. Отдельные работы, выполненные на этих соединениях, были посвящены исследованию спектров поглощения и люминесценции примеси [5], либо исследованию парамагнитных центров, которые образуются при облучении чистых [6] или активированных кристаллов [7]. Отметим, что динамика решетки сульфатов исследована относительно полно [8].

С целью выяснения поведения и природы электронных возбуждений неактивированного сульфата калия нами были исследованы спектры отражения и люминесценция кристаллов этого вещества. Для исследования использовались кристаллы сульфата калия, выращенные из водного раствора.¹ Спектры отражения и возбуждения стационарной люминесценции измерены на вакуумном монохроматоре ВМ-1, соединенном с низкотемпературным криостатом. В качестве источника излучения применялась газоразрядная лампа с проточным водородом. Кристаллы крепились в вакуумном пространстве криостата к медному пальцу — холодопроводу. Спектры люминесценции выделялись монохроматором ЗМР-3, в них внесены все необходимые поправки. Излучение наблюдалось в направлении, перпендикулярном возбуждающему свету. Измерение спектров возбуждения производилось при равном числе фотонов в пучке возбуждающего света, что достигалось сравнением сигнала от кристалла с сигналом от салицилата натрия, квантовый выход которого, как из-

¹ Авторы приносят благодарность Н. И. Силкину за предоставленные кристаллы сульфата калия.

вестно, постоянен в широком спектральном интервале. Рентгеновозбуждение проводилось от рентгеновского аппарата УРС-55а. Низкотемпературная техника и система регистрации сигнала и температуры подробно описаны ранее [9].

На рис. 1, а приведен спектр отражения полированного кристалла сульфата калия при 78° К, угол падения света 45°. Спектр условно можно разделить на две части: длинноволновую, состоящую из структурной широкой полосы, и коротковолновую, имеющую ряд пиков.

Как известно [1], элементарная ячейка K_2SO_4 содержит четыре формульные единицы, при этом попарно они имеют разное пространственное расположение, что приводит к давидовскому расщеплению в спектрах фундаментального поглощения. Благодаря молекулярному аниону у сульфатов для них характерно наличие ярко выраженных молекулярных колебаний [8], что приводит к вибронной структуре спектра. Отчетливой структуры в спектре мы не наблюдали, хотя нужно отметить некоторую немонотонность на длинноволновом спаде спектра отражения. Даваемое ниже сравнение энергии переходов в молекуле SO_4^{2-} с максимумами в спектре отражения позволяет заключить, что природу длинноволнового пика нужно связывать с возбуждением аниона, т. е. с молекулярным экситоном Френкеля. Из расчетов энергетических термов молекулы

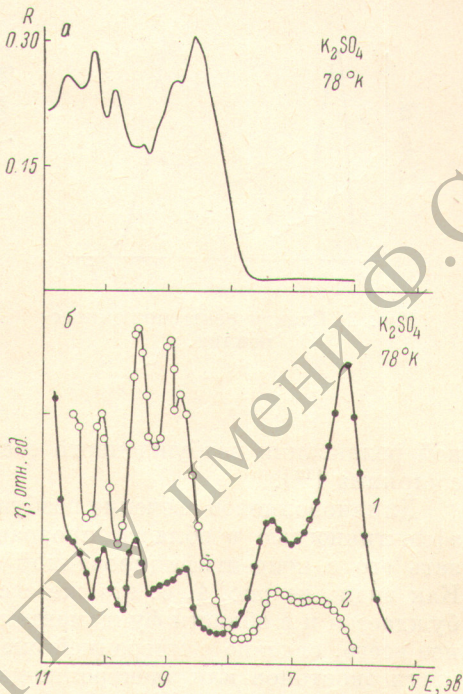


Рис. 1.

а — спектр отражения полированного кристалла; б — спектры возбуждения стационарной люминесценции для суммарной длинноволновой (1) и коротковолновой (2) полос излучения. Свечение выделялось стеклянными фильтрами СЗС-22 и УФС-6 соответственно.

SO_4^{2-} известно, что самым высоколежащим заполненным состоянием является состояние $2a_1$, а нижним пустым — $4t_2$, при этом энергия перехода между ними составляет $\sim 9-10$ эв [10, 11], что очень близко к энергии длинноволнового максимума ($E_M \approx 8.6$ эв). Разницу между этими энергиями, видимо, можно связать с влиянием кристаллического поля на энергетические уровни иона SO_4^{2-} . Характерную ступеньку в области ~ 9.4 эв, по-видимому, нужно связывать с зона—зона-переходами. Природа коротковолновых максимумов, вероятно, связана с переносом заряда с аниона на катион. Следует заметить, что в целом структурность спектра должна определяться низкой симметрией кристалла, так как группа D_{2d} имеет только одномерные неприводимые представления.

Спектр рентгенолюминесценции K_2SO_4 (рис. 2) при 4.2° К состоит из интенсивной коротковолновой полосы с $E_M = 3.8$ эв (полуширина ее $\Delta E \approx 0.3$ эв) и широкой длинноволновой со структурой при энергиях $\sim 3.1, 2.6$ и 2.3 эв.

Температурная зависимость интенсивности люминесценции обеих полос в интервале температур $T > 50^\circ$ К аналогична (рис. 3). В этой области наблюдается быстрое тушение обеих полос. От 4.2 до 50° К коротковолновое свечение незначительно тушится, в то время как длинноволновое разгорается. Благодаря медленному тушению оказалось возможным исследовать спектры возбуждения стационарной люминесценции при 78° К. Как видно из рис. 1, б, свечение коротковолновой полосы с наибольшей эффективностью возбуждается в области экситонного и зона—зона-погло-

щения. Наличие небольшого максимума в длинноволновой части спектра возбуждения коротковолновой люминесценции связано с пропусканием используемых фильтров. Свечение коротковолновой полосы безынерционно в интервале времен $t \geq 1$ сек. Все это может быть следствием того, что наблюдаемое свечение является экситонным, иными словами природу коротковолновой полосы нужно связывать с излучательной рекомбинацией экситона. Значительные стоксовские потери, что, очевидно, является следствием сильной экситон-фононной связи, свидетельствуют в пользу того, что излучательный переход экситона происходит, после колебатель-

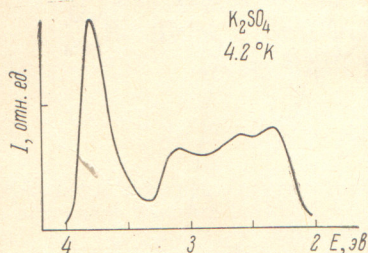


Рис. 2. Спектр рентгенолюминесценции.

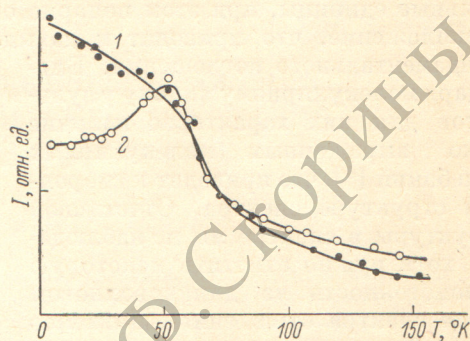


Рис. 3. Температурная зависимость интенсивности свечения коротковолновой (1) и длинноволновой (2) полос излучения.

ной релаксации возбужденного состояния, т. е. из автолокализованного состояния [12].

Длинноволновое свечение возбуждается (рис. 1, б, кривая 1) с большей эффективностью в области прозрачности основания, что позволяет связать его с неидентифицированной примесью или собственным дефектом. Как видно из рис. 1, б, это же свечение с меньшей эффективностью возбуждается и в области фундаментального поглощения. Последнее, вероятнее всего, связано с миграцией энергии от основания благодаря подвижности экситонов или электронно-дырочных пар к примеси или собственному дефекту (ср. с [13]).

Следует заметить, что грубая оценка квантового выхода экситонного свечения дает величину $\eta \approx 0.1$.

В будущем представит несомненный интерес исследование как спектра отражения, так и собственной люминесценции в поляризованном свете.

Авторы искренне благодарны Р. А. Кинку и А. И. Кузнецову за возможность проведения измерений в области вакуумного ультрафиолета, Г. Г. Лийдя за обсуждение результатов работы.

Литература

- [1] А. Н. Винчел, Г. Винчел. Оптические свойства искусственных минералов. Изд. «Наука», М., 1965.
- [2] В. В. Свиридов. Фотохимия и радиационная химия твердых неорганических веществ. Изд. «Высшая школа», Минск, 1964.
- [3] M. Traubnick. Ann. Phys., 79, 237, 1926; 84, 823, 1927; (5) 17, 654, 1933; (5) 30, 224, 1937.
- [4] Н. Ф. Жиров. Люминофоры. Госиздат оборонной промышленности, М., 1940.
- [5] Н. Е. Лущик, И. А. Мерилоо. Изв. АН СССР, сер. физ., 30, 1517, 1966; S. Radhakrishna, K. P. Paude. Proc. Nucl. Phys. and Solid State Phys. Symp., Bombay, 1972, 14e, SI, 445, 1972; Chem. Phys. Lett., 13, 62, 1972.
- [6] J. R. Morton, D. M. Bishop, M. Radnic. J. Chem. Phys., 45, 1885, 1966; K. Aiki, K. Hukuda. J. Phys. Soc. Japan, 22, 663, 1967.
- [7] В. Ф. Крутиков, Н. И. Силкин, Л. А. Трофинчук. ФТТ, 13, 617, 1971; 14, 618, 1972.

- [8] К. Накамото. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. ИЛ, М., 1966.
- [9] Г. Лийдья, В. Плеханов, А. Малышева. Изв. АН ЭССР, физ.-мат., 19, 328, 1970; G. Liidja, V. Plekhanov. J. Luminesc., 6, 71, 1973.
- [10] D. Bishop, M. Radnić, J. R. Morton. J. Chem. Phys., 45, 1880, 1966.
- [11] R. Mante. J. Chem. Phys., 46, 4645, 1967.
- [12] Р. А. Кинк, Г. Г. Лийдья, Ч. Б. Луцки, Т. А. Соовик. Изв. АН СССР, сер. физ., 31, 58, 1967.
- [13] Г. Г. Лийдья, В. Г. Плеханов. Ж. прикл. спектр., 20, 844, 1974.

Поступило в Редакцию 25 сентября 1973 г.

ЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. СКОРИН