

УДК 535.37

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ЭКСИМЕРНЫХ СОСТОЯНИЙ СИСТЕМЫ Kr—XeБелов А. Г., Клементов А. Д., Пендюр С. А.,
Фуголь И. Я., Юртаева Е. М.

Экспериментально исследованы спектры люминесценции твердых растворов Хе в матрице Кг с концентрациями от 0.003 до 3 % Хе в диапазоне длин волн 1400—1900 Å. Возбуждение матриц проводилось пучком электронов с энергией 500 эВ и током ~1 мА. Проведено разделение вкладов отдельных полос излучения в общий вид контура и установлен ход их концентрационных зависимостей. Обсуждается идентификация и происхождение наблюдаемых переходов.

Люминесцентные переходы из эксимерных состояний гомоядерных молекул благородных газов на отталкивательную ветвь основного состояния представляют особый интерес в связи с их широким использованием в практике. В бинарных растворах, в частности Kr—Xe, возникают дополнительные континуальные полосы, которые расположены между максимумами Xe_2^* ($\lambda \approx 1740$ Å) и Kr_2^* ($\lambda \approx 1490$ Å). Изменение концентрационного состава раствора позволяет плавно перестраивать спектр в достаточно широком интервале длин волн. Спектры люминесценции системы Kr—Xe исследовались в [1-5], однако в идентификации дополнительных полос до сих пор имеются разногласия, обусловленные, с одной стороны, различием условий эксперимента, а с другой стороны — трудностями выделения отдельных максимумов из объединенного контура спектрограммы.

В данной работе приводятся результаты детального исследования спектров системы Kr—Xe в области концентраций от 0.003 до 3 % Хе, где происходит основная трансформация спектра.

Эксперимент

Измерения выполнены на установке для исследования люминесценции отвердевших газов, описанной в [3]. Образцы выращивались из газовой смеси в гелиевом оптическом криостате. Чистота исследуемых газов составляла 99.975 %, содержание Хе в исходном газе Кг не превышало $5 \cdot 10^{-4}$ %. Возбуждение кристаллов проводилось пучком электронов с энергией 500 эВ и током ~1 мА. Излучение регистрировалось в режиме счета отдельных квантов монохроматором ВМР-2. Разрешение по спектру составляло 0.5 Å.

Экспериментальные результаты

Спектрограммы твердых растворов ксенона в матрице криптона в интервале концентраций от 0.003 до 3 % приведены на рис. 1. В промежуточной области между полосами Xe_2^* ($\lambda_{\max} = 1744$ Å) и Kr_2^* ($\lambda_{\max} = 1487$ Å) на всех спектрограммах рис. 1 наблюдается континуальный максимум, форма, положение и интенсивность которого немонотонно изменяются при постепенном изменении состава раствора, но вследствие большой ширины и близкого энергетического расположения все полосы люминесценции существенным образом перекрыты.

Анализ спектрограмм показывает, что промежуточный максимум представляет собой суперпозицию двух полос с $\lambda_{\max}=1565 \text{ \AA}$ и $\lambda_{\max}\approx 1610 \text{ \AA}$.

Разделение спектра проведено методом вычитания контуров. Контур полосы 1478 \AA взят из спектров чистого кристалла Кг. Контур полосы 1565 и 1744 \AA выделены из объединенного спектра при концентрации 0.03% Хе, когда интенсивности их достаточно велики, и перенесены на все другие спектрограммы

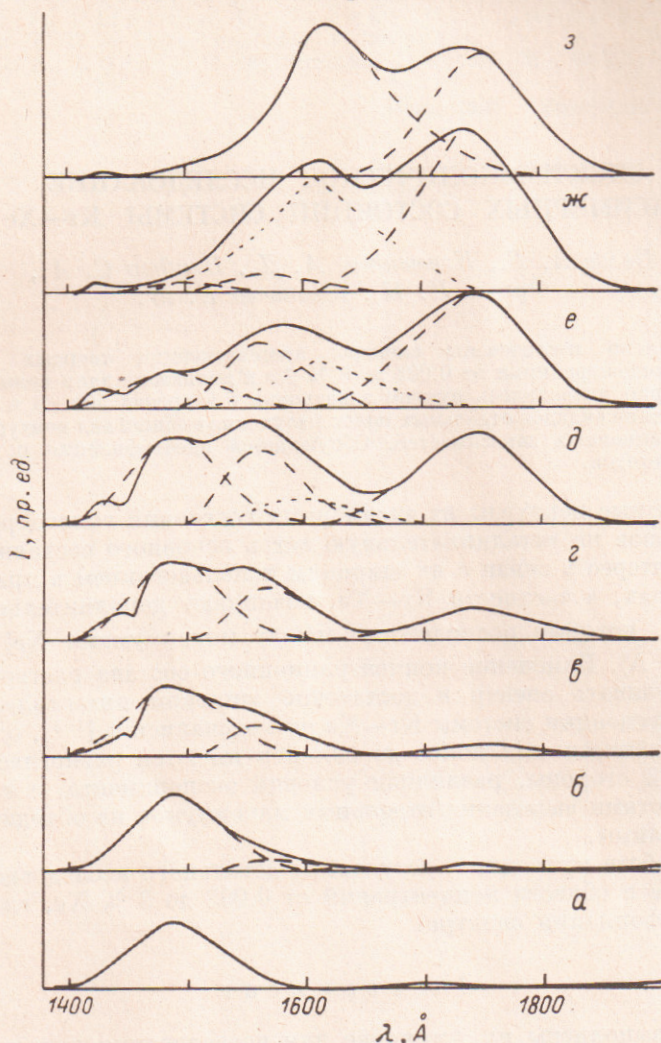


Рис. 1. Спектры люминесценции твердых растворов Кг—Хе при $T=5 \text{ K}$ (сплошные линии).
 а — чистый Кг, б — содержание Хе $C=0.003 \%$, $C, \%$: в — 0.01, г — 0.03, д — 0.1, е — 0.3, ж — 1, з — 3. Штриховые кривые описывают распределение интенсивности в основных полосах излучения.

без изменения формы. Полоса вблизи 1610 \AA выделялась на каждом спектре как результат вычитания из объединенного контура суммы указанных трех полос.

Из рис. 1 и 2 видно, что с увеличением концентрации Хе радикальные изменения происходят при концентрации 0.1% , когда начинается резкое тушение собственного излучения KCl_2 . Полоса с $\lambda_{\max}=1565 \text{ \AA}$ (полуширина $\Delta \approx 3200 \text{ cm}^{-1}$) достигает в этой области своего максимального значения, а затем также тушится с ростом содержания Хе, при этом положение ее максимума от концентрации Хе не зависит. Кроме того, в спектре появляется полоса в области 1610 \AA ($\Delta=4070 \text{ cm}^{-1}$), особенностью которой является смещение положения максимума в область меньших энергий при увеличении концентрации Хе.

Эксперименты, проведенные с различными температурами образца, показали (рис. 3), что повышение температуры от 5 до 40 К вызывает резкое усиление излучения вблизи $\lambda \approx 1610 \text{ \AA}$ и почти не влияет на полосу 1565 \AA .

Помимо основного излучения на спектрограммах отмечен на коротковолновом краю полосы 1487 \AA при добавлении Хе узкий провал в интенсивности ($\lambda = 1453 \text{ \AA}$, $\Delta \approx 800 \text{ см}^{-1}$), напоминающий полосу поглощения. Кроме того, при концентрациях $C \sim 3 \cdot 10^{-2} \%$ в спектре проявляется слабая полоса излучения ($\lambda_{\text{max}} = 1427 \text{ \AA}$, $\Delta \approx 1300 \text{ см}^{-1}$), достигающая максимума интенсивности при $C \sim 0.3 \%$. Кроме ВУФ люминесценции, спектры растворов содержат излучение в видимом диапазоне, обусловленное наличием сторонних примесей ($< 2.5 \cdot 10^{-2} \%$).

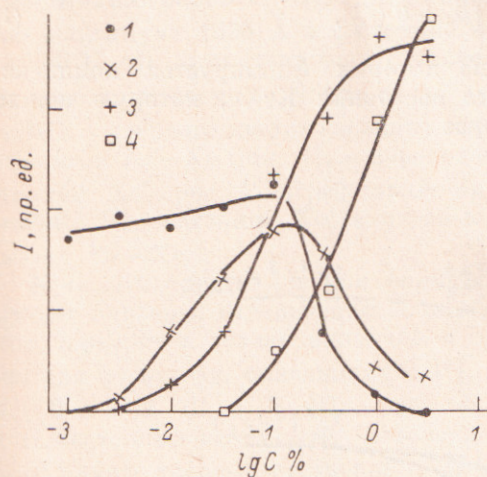


Рис. 2. Зависимость интенсивности полос люминесценции твердого раствора Кг—Хе от концентрации ксенона.

1 — полоса с $\lambda_{\text{max}} = 1487 \text{ \AA}$, 2 — полоса с $\lambda_{\text{max}} = 1565 \text{ \AA}$, 3 — полоса с $\lambda_{\text{max}} = 1744 \text{ \AA}$, 4 — полоса с $\lambda_{\text{max}} = 1610 \text{ \AA}$.

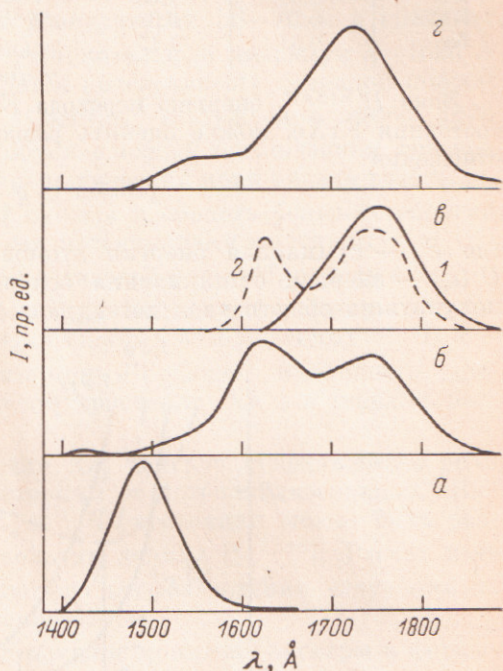


Рис. 3. Спектры люминесценции чистых кристаллов Кг (а), Хе (б) [8], твердой смеси Кг—Хе (в) и газообразного ксенона (г) [9].

а — Кг 100 %, 5 К; б — Кг — 3 % Хе, 5 К; в — Хе 100 %, 10 К (1) и 76 К (2); г — Хе 100 %, 300 К.

Обсуждение

Спектры излучения твердых растворов Кг—Хе представляют собой суперпозицию четырех непрерывных максимумов при $\lambda = 1487, 1610, 1565$ и 1744 \AA . Первый и последний из них на основе сравнения с излучением отдельных компонент в газообразной, жидкой и твердой фазах [1-5] легко идентифицируются как эксимерные переходы из нижайших возбужденных $1, 3 \Sigma_u^+$ квазимолекулярных термов на отталкивательные потенциалы основных состояний матричного криптона и примесного ксенона соответственно; поэтому дальше основное внимание будет уделено обсуждению происхождения полос с $\lambda_{\text{max}} = 1565$ и 1610 \AA .

Излучение эксимерного комплекса (КгХе)*

Полоса 1565 \AA наблюдается только в излучении растворов Кг—Хе, где четко фиксируется в газовой фазе, жидкости и кристаллическом состоянии, и является излучением из нижайшего возбужденного состояния гетероядерного эксимерного комплекса (КгХе)*. Схема потенциалов нижайших возбуждений молекул Xe_2^* , Kr_2^* и $(\text{KrXe})^*$ приведена на рис. 4. Поскольку в настоящее время точные расчеты потенциалов $(\text{KrXe})^*$ в литературе отсутствуют, мы провели оценки основных параметров глубины потенциальной ямы D_0 и равновесного

межъядерного расстояния r_e на основании экспериментальных фактов. Учитывая близкий характер ионных и молекулярных термов двухцентровых состояний, величину D_0 можно получить из сравнения глубин потенциальных ям молекулярных ионов благородных газов [6] и молекул Xe_2^* и Kr_2^* [7]. В соответствии с таблицей можно принять $D_0^{(\text{KrXe})^*} \approx 0.2$ эВ. Для проверки мы провели аналогичные оценки для нижайшего $1, 3\Sigma$ состояния $(\text{ArXe})^*$. Полученная нами величина $D_0^{(\text{ArXe})^*} = 0.11$ эВ с точностью до 0.01 эВ совпадает со значением $D_0^{(\text{ArXe})^*}$, вычисленным точно в [8].

Зная $D_0^{(\text{KrXe})^*}$, энергию перехода $E^{(\text{KrXe})^*}$ и параметры потенциала основного состояния KrXe , можно оценить равновесное межъядерное расстояние r_e из соотношения

$$E^{(\text{KrXe})^*} = E_A - [D_0 + U(r_e)], \quad (1)$$

где E_A — суммарная энергия атомов, из которых формируется комплекс, $U(r_e)$ — энергия отталкивания основного состояния KrXe , которую можно получить из общего вида потенциала Морзе

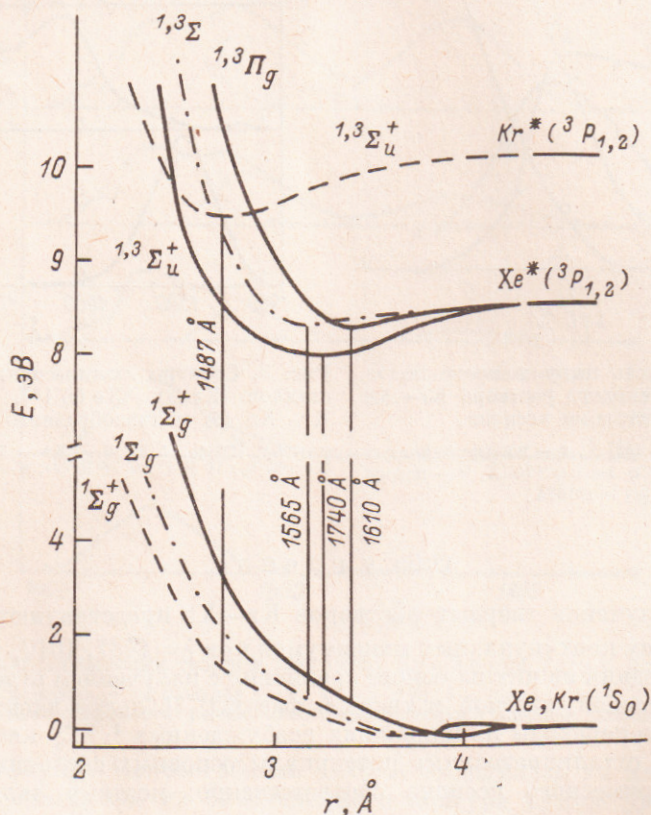


Рис. 4. Схема потенциальных кривых основных и нижайших возбужденных состояний молекул Xe_2 (сплошные линии), (KrXe) — штрих-пунктирные и Kr_2 — штриховые линии.

$$U(r_e) = \varepsilon \left[e^{2\beta \left(1 - \frac{r}{r_m}\right)} - 2e^{\beta \left(1 - \frac{r}{r_m}\right)} \right], \quad (2)$$

где ε — глубина потенциальной ямы, r_m — положение минимума, β — параметр формы потенциальной кривой. Для KrXe $\varepsilon = 2.1 \cdot 10^{-2}$ эВ, $r_m = 4.21$ Å, $\beta = 6.04$ [9]. Принимая $E^{(\text{KrXe})^*} = 7.92$ эВ, $E_A = 8.44$ эВ и $D_0 \approx 0.2$ эВ, получаем $r_e \approx 3.07$ Å.

Следует отметить, что полученное значение $D_0^{(KrXe)^*}$ существенно меньше глубины ямы аналогичного молекулярного состояния $1,^3\Sigma_u^+ Xe_2^*$ и тем более Kr_2^* . Это уменьшение обусловлено отсутствием резонансного обменного взаимодействия в гетероядерном комплексе $(KrXe)^*$.

Высокоэнергетическое примесное излучение квазимолекулярных центров Xe_2^*

Полоса 1610 \AA , наблюдаемая в твердых растворах $Kr-Xe$, имеет аналог в излучении кристаллического Xe . При температурах $50-75 \text{ K}$ в спектрах люминесценции твердого Xe появляется дополнительный максимум $\lambda=1626 \text{ \AA}$ (7.6 эВ), при этом одновременно уменьшается интенсивность основной полосы $Xe_2^* \lambda_{max} = 1740 \text{ \AA}$ ($1,^3\Sigma_u^+ \rightarrow 1,^3\Sigma_g^+$), рис. 3. Спектры возбуждения полос 1625 и 1740 \AA [1] имеют близкий характер, обусловленный поглощением фотонов в экситонные серии Γ ($^3/2$), однако низкоэнергетический край начала возбуждения максимума 1625 \AA в состояние $n=1$ смещен в область больших энергий на $\approx 0.15 \text{ эВ}$. В соответствии с расчетными потенциалами молекулы Xe_2^* [10] мы отнесли полосу излучения с $\lambda_{max}=1540 \text{ \AA}$ газовой фазы [4], полосу с $\lambda_{max}=1625 \text{ \AA}$ твердого чистого ксенона и полосу $\lambda_{max} \approx 1610 \text{ \AA}$, наблюдаемую в твердой смеси $Kr-Xe$ (рис. 4), к переходам из связанных возбужденных $1,^3\Pi_g$ -состояний Xe_2^* (рис. 4). Представляется интересным сравнить особенности заселения $1,^3\Pi_g$ состояний Xe_2^* центров в чистом кристалле Xe и в твердых растворах $Kr-Xe$.

В чистых кристаллах при формировании Xe_2^* центров существенную роль играют барьеры, отделяющие зонные состояния от автолокализованных. Высота барьеров к автолокализации в $1,^3\Sigma_u$ и $1,^3\Pi_g$ -состояния может быть рассчитана по методу, описанному в [2], используя данные [2, 7, 10]. Расчет дает $H_{max}^{1,^3\Sigma} = 0.02 \text{ эВ}$ и $H^{1,^3\Pi} = 0.03 \text{ эВ}$, поэтому для наблюдения излучения из $1,^3\Pi_g$ -состояний необходимо повышение температуры.

В случае твердых растворов ксенона в матрице криптона барьеры к формированию двучетровых возбужденных примесных состояний понижаются. Об этом свидетельствует наличие излучения из $1,^3\Pi_g$ -состояний при 5 K . Высота барьера в основном определяется энергией, необходимой для перестройки решетки криптона вокруг парного центра Xe_2^* . Поскольку для $1,^3\Pi_g$ -терма больше и внешняя орбиталь $1,^3\Pi_g$ -молекулярного состояния имеет более низкую симметрию, естественно предположить, что большая энергия взаимодействия молекулы в $1,^3\Pi_g$ -состоянии с окружающей решеткой приводит к более высокому твердотельному барьеру, чем в случае $1,^3\Sigma_u^+$ -центров. Соответственно, для появления полосы 1610 \AA необходимо либо повышение температуры, либо наличие дефектов вблизи двухатомного примесного центра.

Литература

- [1] Schwentner N., Koch E. E., Jortner J. — Internal Report DESY. Hasy-lab 80/41, 1980, v. F41, p. 1.
- [2] Fugol' I. Ja. — Adv. Phys., 1978, v. 27, N 1, p. 1.
- [3] Fugol' I. Ja., Belov A. G. — Sol. St. Commun., 1975, v. 17, p. 1425.
- [4] Salamero Y., Birot A., Brunet H., Dijols H., Galy J., Millet P., Montagne J. — J. Chem. Phys., 1981, v. 74, N 1, p. 288.
- [5] Дементьев В. Г., Дудин Ю. Ю., Клементов А. Д., Пендюр С. А. — Краткие сообщения по физике. 1983, № 10, с. 35.
- [6] Dehmer P. M., Pratt S. T. — J. Chem. Phys., 1982, v. 77, N 10, p. 4804.
- [7] Фуголь И. Я., Савченко Е. В. — В кн.: Криокристаллы / Под ред. Б. И. Веркина, А. Ф. Прихотько. Киев, 1983, с. 526.
- [8] Valee O., Glasses J., Ranson P., Chapelle J. — J. Chem. Phys., 1978, v. 69, N 41, p. 5091.
- [9] Cohen S., Klein M. — J. Chem. Phys., 1974, v. 61, N 8, p. 3240.
- [10] Ermiler W. C., Lee Y. S., Pitzer K. S., Winter N. W. — J. Chem. Phys., 1978, v. 69, N 3, p. 976.

Поступило в Редакцию 4 февраля 1985 г.