

## ОБНАРУЖЕНИЕ ЭКСИТОННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КРИСТАЛЛОВ АЗОТА В ОБЛАСТИ ВАКУУМНОГО УЛЬТРАФИОЛЕТА

*И.А.Фуголь, Ю.Б.Полторацкий, Е.В.Савченко*

В спектре излучения кристаллического азота в области вакуумного ультрафиолета наблюдались две системы полос, соответствующие запрещенным молекулярным переходам  $\tilde{a}^1\Pi_g \rightarrow X^1\Sigma_g^+$  и  $a'^1\Sigma_u^- \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ . Обнаружено расщепление вибронных полос. Приведены доказательства экситонной природы люминесценции.

Как известно, свечение твердого азота в видимой области под действием электронного пучка обусловлено образованием активного радикала N в решетке [1]. Однако до сих пор не была изучена собственная люминесценция возбужденных молекул кристаллов чистого азота. Известны лишь ранние работы Вегарда [2], в которых описано излучение запрещенной серии твердого молекулярного азота  $A^3\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$  в ультрафиолетовой области. Нами была исследована люминесценция в широком спектральном диапазоне: от 6000 до 500 Å. Удивительной особенностью кристаллов азота оказалось одновременное излучение из четырех возбужденных молекулярных состояний. Помимо известного спектра Вегарда, впервые были зарегистрированы электронно-колебательная серия  $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$  в ближней ультрафиолетовой области и два синглетных перехода  $\tilde{a}^1\Pi_g \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ ,  $a'^1\Sigma_u^- \rightarrow X^1\Sigma_g^+$  — в области вакуумного ультрафиолета. Наблюдавшиеся переходы отмечены на схеме молекулярных термов (рис. 1). В данной работе мы сообщаем об особенностях синглетных молекулярных переходов и приводим аргументы в пользу их экситонной природы.

Возбуждение кристаллов азота происходило при облучении их пучком медленных электронов с энергией 300 – 500 эв. Излучение регистриро-

валось с помощью вакуумного монохроматора ВМР-2 в режиме счета отдельных квантов. Образцы выращивались методом конденсации на охлажденную подложку гелиевого криостата [3]. Эксперименты проводились при температурах от 8 до 20К. В этом температурном интервале азот кристаллизуется в  $\alpha$ -модификацию с ГЦК решеткой, в которой на единичную ячейку приходится четыре трансляционно неэквивалентные молекулы.

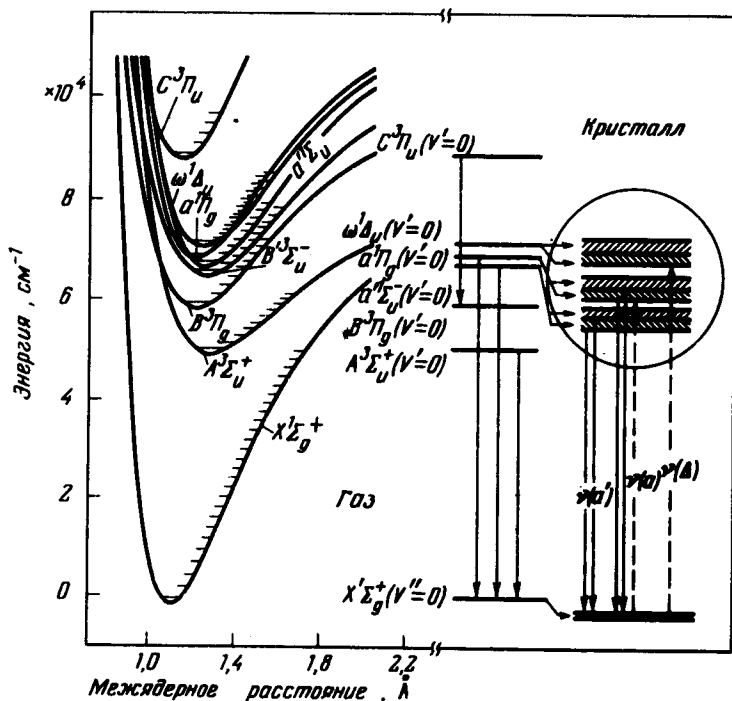


Рис. 1. Потенциальные кривые двухатомной молекулы  $N_2$  и схема синглетных экситонных состояний кристалла азота

На рис. 2 показано излучение азота, обнаруженное в области  $2000 - 1400 \text{ \AA}$ . Спектр состоит из двух электронно-колебательных систем, сильно отличающихся по интенсивности и форме полос. Расстояния между полосами в каждой отдельной системе соответствуют колебательной серии основного состояния азота с частотой  $\omega_0 = 2360 \text{ см}^{-1}$ . С ростом температуры люминесценция усиливается. Наиболее яркие спектры наблюдаются у образцов с совершенной структурой, полученных при конденсации на "горячак" подложку с последующим отжигом. Коротковолновая полоса излучения более слабой системы при  $\nu = 68600 \text{ см}^{-1}$  практически резонансно совпадает с  $0-0$  полосой перехода  $\alpha^1\Pi_g - \chi^1\Sigma_g^+$  в спектре экситонного поглощения кристаллов азота (рис. 2). Сдвиг полосы люминесценции относительно максимума поглощения составляет  $80 \text{ см}^{-1}$  при ширине полос  $\sim 300 \text{ см}^{-1}$ . Сопоставление со спектром газа [5, 6] подтверждает идентификацию слабой системы как перехода

$a^1\Pi_g \rightarrow X^1\Sigma_g^+(a-X)$ . Относительно газа система в твердом азоте смещена на  $370\text{ см}^{-1}$  в красную сторону. В газе переход  $a-X$  запрещен по четности; в кристалле запрет ослаблен [4].

Вторая более интенсивная система излучения была идентифицирована как электронно-колебательная серия  $a'^1\Sigma_u^- \rightarrow X^1\Sigma_g^+(a'-X)$ . По отношению к газу все полосы системы  $a'-X$  смещены также в красную сторону на  $440\text{ см}^{-1}$ . В спектре поглощения твердого азота и тем более в газе система  $a'-X$  не наблюдалась из-за сильного запрета на переход между  $\Sigma$ -состояниями разной симметрии. Время жизни состояний  $a^1\Pi_g$  и  $a'^1\Sigma_u^-$  в газовой фазе составляет  $10^{-4}$  и  $10^{-2}$  сек соответственно [5].

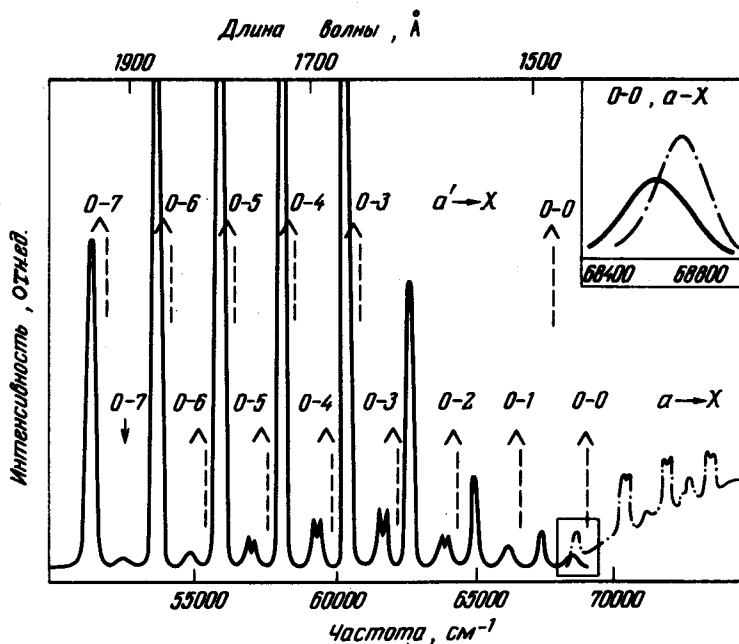


Рис. 2. Спектр люминесценции твердого азота при 20К (сплошная кривая). Штрих-пунктирная кривая — спектр поглощения твердого азота [4] ( $a^1\Pi_g \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ ). Пунктирными линиями отмечено положение полос излучения в спектре газообразного азота. Нумерация полос ( $v' - v''$ ) указана отдельно для системы  $a-X$  и  $a'-X$ . В верхнем углу показано перекрытие 0-0 полосы люминесценции (-) и поглощения (-.-) системы  $a-X$

Особенностью излучения на запрещенных переходах твердого азота является существование дублетного расщепления вибронных полос. Тонкая структура системы  $a-X$  показана на рис. 3. Величина расщепления различна у полос с разными колебательными числами и оказывается пропорциональной их полной интенсивности. Самая интенсивная вибронная полоса 0-3 имеет максимальное расщепление  $\Delta E_{0-3} = 210\text{ см}^{-1}$ . Для значительно более слабых полос 0-0 и 0-6 экспериментально из-

мерить расщепление уже оказалось затруднительным. Экстраполяция энергии расщепления по зависимости от интенсивности дает для полосы  $0-0$  величину  $\Delta E_{0-0} \approx 40 \div 50 \text{ см}^{-1}$ . Эта энергия совпадает с величиной расщепления  $0-0$  полосы в экситонном спектре поглощения системы  $a-X$  [4]. В спектре поглощения [4] расщепление вибронных полос интерпретируется как давидовское. Величина расщепления записывается в виде

$$\Delta E_{v'-v''} = A f q_{v'-v''}, \quad (1)$$

где  $A$  — константа,  $f$  — сила осциллятора данного перехода,  $q_{v'-v''}$  — факторы перекрытия Франка — Кондона. Обнаруженное нами расщепление вибронных полос люминесценции также хорошо описывается формулой вида (1).

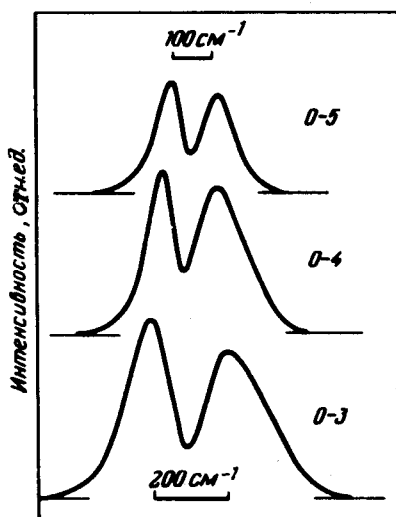


Рис. 3. Изменение величины расщепления для различных вибронных полос излучения системы  $a-X$

Полосы излучения системы  $a'-X$  имеют меньшие величины расщепления. У наиболее интенсивной вибронной полосы ( $0-5$ ) дублетное разделение составляет  $80 \text{ см}^{-1}$ . Экстраполяция для  $0-0$  перехода серии  $a'-X$  дает величину  $\Delta E_{0-0} \approx 3 \div 4 \text{ см}^{-1}$ . Расщепление полос перехода  $a'-X$  также согласуется с формулой вида (1). Их величины оказываются значительно меньше, чем для перехода  $a-X$  в соответствии с меньшей силой осциллятора системы  $a'-X$ . Совокупность всех данных свидетельствует о том, что расщепление полос в спектре люминесценции связано с коллективным характером излучения и не может быть отнесено к дефектным или примесным центрам высвечивания. Дополнительным подтверждением этой интерпретации служит отсутствие дублетной структуры примесной люминесценции азота в кристаллах инертных газов.

Поскольку вопрос о природе люминесценции кристаллического азота является новым, а сами особенности спектра необычны, подытожим основные экспериментальные данные, подтверждающие экситонный характер излучения. 1. Положение  $0-0$  полос  $a-X$  в спектрах излучения и экситонного поглощения совпадают. 2. Люминесценция наблюдается только на образцах с хорошей кристаллической структурой. 3. Введение в кристалл малых примесей инертных элементов ( $10^{-3}$  мол.% Хе, Аг) резко тушит собственную люминесценцию азота. 4. Положение полос и их относительная интенсивность постоянны для различных образцов.

Одновременное излучение из нескольких экситонных состояний следует рассматривать, по-видимому, в связи со слабым экситон-фононным взаимодействием для этих возбуждений и особенностями запрещенных переходов. Существование люминесценции из  $a^1\Sigma_u^-$  заставляет предположить интенсивное заселение этого состояния и частичное снятие строгого запрета на переход в излучении. Заселение уровня  $a^1\Sigma_u^-$  облегчено близостью трех синглетных термов и пересечением потенциальных кривых  $a^1\Pi_g$  и  $a^1\Sigma_u$  (рис. 1). Частичное снятие запрета на излучение может произойти за счет коллективных взаимодействий при высоких плотностях заселения метастабильных состояний.

Физико-технический институт  
низких температур  
Академии наук Украинской ССР

Поступила в редакцию  
22 марта 1976 г.  
После переработки  
3 июня 1976 г.

### Литература

- [1] Образование и стабилизация свободных радикалов. Под ред. А.Бас-са и Г.Бройды. М., ИИЛ, 1962.
- [2] L.Vegard, Nature, 125, 14, 1930.
- [3] И.Я.Фуголь, А.Г.Белов, Е.В.Савченко, Ю.Б.Полторацкий. ФНТ, 1, 203, 1975.
- [4] M.Brith, O.Schnepp. Mol. Phys., 9, 473, 1965.
- [5] M.Ogawa, Y.Tanaka. J. Chem. Phys., 30, 1354, 1959; 32, 754, 1960.
- [6] P.G.Wilkinson, R.S.Mulliken. J. Chem. Phys., 31, 674, 1959.