

Lubau kaitsmisele  
25.05.73.

K. Kõlbas

TARTU RIIKLIK ÜLIKOOL

Eksperimentaalfüüsika kateeder

ENSV TA Füüsika ja Astronoomia Instituut

S e a d e k r i s t a l l i m o l e k u l a a r s e  
l i s a n d i t s e n t r i k v a n t s a a g i s e  
s p e k t r i m ä ä r a m i s e k s

Diplomitöö

TRU võistlustööde komisjoni otsusega

24 juunil

1973 a. on määratud käesolevale tööle

II auhind

J. Maam TRU Teaduslik sekretär

Töö teostaja: A. Anijalg, füüsika-  
osakonna V k. üli-  
õpilane

Juhendaja: P. Saari, füüs.-mat.  
kand., ENSV TA FAI  
n.t.t.

Ms. Lõhlaid  
25. mail 1973.

Tartu 1973

## Sissejuhatus

Laialdaste praktiliste rakenduste kõrval on luminesentsnähtused mitmete efektiivsete füüsikaliste uurimismeetodite aluseks. Luminesentsspektrite ja teiste luminesentsi iseloomustavate suuruste - polarisatsiooni, saagise, kustumise - uurimine võimaldab tunda õppida aine ning selle energiaseisundite struktuuri, energia ülekandeprotsesse aines jne. Tahketes ainetes lumineseerivate lisandite, nn. luminesentsitsentrite spektroskoopia on kujunenud üheks efektiivseimaks eksperimentaalseks meetodiks tahke keha füüsikas ning, teiselt poolt on otseselt viinud sellistele olulistele praktilistele tulemustele, nagu seda on tahkel ainel töötavate laserite loomine.

Traditsioonilisteks luminesentsi uurimise objektideks on atomaarsete lisanditegaioonkristallid. Alates klassikalistest Vavilovi ja Levšini töödest on seda tüüpi kristallfosfooride uurimisel jõutud mitteorgaaniliste kristallide luminesentsi seaduspärasuste avastamiseni /1/. Ligikaudu viisteist aastat tagasi alustati Špolski poolt molekulaarsete lisanditega aktiveeritud molekulaarsete kristallide luminesentsi uurimist /2/. Nende, Špolski süs-

teemide uurimine andis rea tähtsaid andmeid molekulaarsete luminescentsentrite olemuse mõistmiseks /3/. Suhteliselt vähe on uuritud süsteeme, mis on kahe ülalmainitud kristallfosfooride klassi suhtes n.ö. vahepealsed. Nendeks süsteemideks on molekulaarsete lisanditega aktiveeritud ioonkristallid.

ENSV TA Füüsika ja Astronoomia Instituudis viimasel ajal läbiviidud uurimused näitavad, et kergete molekulaarsete lisanditega aktiveeritud ioonkristallide spektritel on rida huvitavaid iseärasusi, nagu:

- 1) Molekulaarsete lisandite korral esinevad luminescentsentris lokaalsed võnkumised, millede ilmnemisel spektris viimane omandab informatsioonirikka joonte ja ribade seeriatest koosneva struktuuri /4/.
- 2) Molekulaarsete lisanditsentrite lokaalsed võnkumised jäävad isegi ioonkristallis suhtekiselt hästi isoleerituks, mistõttu nende relaksatsiooniaeg võib olla mitte eriti väike võrreldes elektronseisundi elueaga ( $\tau_{opt} / \tau_{10} \approx 10^3 + 10^4$ ) /4/.
- 2a) Õelduga seoses on nendes süsteemides jälgitav ka kuum luminescents /4,5/.
- 3) On näidatud, et ühe iseloomulikuma molekulaarse lisanditsentri,  $\text{NO}_2^-$  -tsentri korral ei kehti Vavilovi seadus /5-8/, mille kohaselt ergastamisel ühe elektronvõnkeriba piirides on luminescentsi kvantsaagis konstantne /9/.
- 4) Špolski süsteemidest eristab neid süsteeme suhteline lihtsus, kuivõrd on tegemist põhjalikult uuritud ja tahke keha füüsika ühe mudelkristalli - ioonkristalli

maatriksis olevate kergete molekulidega. Tänu ülaltoodud omadustele on seda tüüpi kristallfosfoorid eriti sobivad lokaalse dünaamika ja relaksatsiooniprotsesside tundmaõppimiseks. Õeldust järgneb, et molekulaarse te luminesentsitsentrite korral pakub peale luminesentsispektrite mõõtmise erilist huvi ka viimase kvantsaagise uurimine, eriti kui arvestada, et luminesentsi kvantsaagise spektri teadmine on oluline molekulaarse luminesentsitsentri relaksatsioonikarakteristikute määramisel kuuma luminesentsi uurimise kaudu.

Käesoleva töö ülesandeks on luminesentsi kvantsaagise spektri automatiseeritud mõõtmisseadme konstrueerimine ja  $\text{NO}_2^-$  - tsentri kvantsaagise spektri mõõtmine KCl ja RbCl monokristallides.

Esimeses peatükis defineeritakse vajalikud mõisted ja esitatakse luminesentsi kvantsaagise mõõtmise metoodika. Teises peatükis kirjeldatakse töö käigus valmistatud luminesentsi kvantsaagise spektri määramise seadet. Kolmandas peatükis käsitletakse eksperimendi metoodikat. Neljandas peatükis esitatakse töö tulemused. Täiendavad materjalid on paigutatud lissasse.

## I peatükk

### LUMINESTSENTSI KVANTSAAGISE SPEKTRI

#### MÕOTMINE

#### 1. Põhimõisted.

Vavilovi järgi on luminestsents see osa keha kiirgusest, mida keha kiirgab üle oma soojuskiirguse, juhul kui see lisakiirgus on lõpliku, valguslaine võnkeperioodi tunduvalt ületava, kestvusega /9/. \*

Tähtsamad luminestseeruvad keha iseloomustavad suurused on:

#### 1) Neeldumine.

Valguse neeldumist aines kirjeldab Bouguer-Lamberti seadus:

$$\phi(\nu) = \phi_0(\nu) e^{-\alpha(\nu) l}, \quad (1.1)$$

kus  $\phi_0(\nu)$  - kehale sagedusega  $\nu$  langeva tasalaine intensiivsus,

---

\*) Luminestsentsi eristamiseks teistest sekundaarse kiirguse liikidest ja sekundaarse kiirguse komponentide klassifitseerimise aluseks olevate kriteeriumide täiustamine pole lõppenud ka praegusel ajal. Näit. hiljuti leitud nõrk sekundaarse kiirguse komponent, nn. kuum luminestsents, mis tekib fotoergutuse järgse võnkerelaksatsiooni käigus, ei mahu Vavilovi määratluse alla ja on teatavas mõttes luminestsentsi ja kombinatsioonhajumise suhtes vahepealsete omadustega.

$\phi(\nu)$  - valguse intensiivsus pärast paksusega  $l$  ainekihi läbimist.

Suurust  $\mathcal{K}(\nu)$  nimetatakse lineaarseks neeldumiskoeffitsiendiks. Neeldumisspektri nimetatakse neeldumiskoeffitsiendi  $\mathcal{K}(\nu)$  sõltuvust langeva valguse sagedusest /10/.

2) Kiirgusspekter.

Kiirgusspektri  $\mathcal{J}(\nu)$  nimetatakse keha poolt kiiratud kvantide arvu jaotusfunktsiooni kiiratud kvantide sageduse järgi /10/.

3) Luminestsentsi intensiivsus /10/.

Luminestsentsi intensiivsus on võrdne integraalse luminestsentskiirgusega keha pinnaühikult ajaühikus:

$$\mathcal{J} = \frac{\int_0^{\infty} \mathcal{J}(\nu) d\nu}{s \cdot t} \quad (1.2)$$

Arvestades kiirgusspektri definitsiooni saame valemist (1.2), et luminestsentsi intensiivsus on võrdne luminofoori pinnaühikult ajaühikus kiiratud luminestsentsi-kvantide koguarvuga.

4) Luminestsentsi ergutusspekter.

Luminestsentsi intensiivsus  $\mathcal{J}$  sõltub ka ergastava valguse sagedusest  $\nu$ . Tähistame seda sõltuvust  $\mathcal{B}$  -ga.

Luminestsentsi ergutusspektri nim. funktsiooni

$$\mathcal{B}(\nu) = \frac{\mathcal{J}_\nu}{\phi_0(\nu)}, \quad (1.3)$$

kui  $\phi_0(\nu) = \text{const.}$ , siis  $\mathcal{B}(\nu) \sim \mathcal{J}_\nu$ .

5) Kvantsaagis /11/.

Luminestsentsi kvantsaagis on võrdne luminestsentsi-kvantide koguarvu  $N_2$  ja luminofooris neeldunud ning

luminestsentsi põhjustanud ergastava valguse kvantide arvu  $N_n$  suhtega:

$$\gamma_k = \frac{N_k}{N_n} \quad (1.4)$$

Mõõtes luminestsentsi intensiivsuse ja luminofooris neeldunud <sup>kvantide</sup> arvu suhet sõltuvana ergastava valguse sagedusest, saame luminestsentsi kvantsaagise spektri

$$\gamma_k^{(\nu)} = \frac{J_\nu}{\phi_0^{(\nu)} - \phi^{(\nu)}} \quad (1.5)$$

kus  $\phi_0^{(\nu)}$  - kristallile langev ergastava valguse voog,  
 $\phi^{(\nu)}$  - kristalli läbiv ergastava valguse voog.

Arvestades luminestsentsi ergastusspektri definitiooni saame valemist (1.5)

$$\gamma_k^{(\nu)} = \frac{B^{(\nu)}}{1 - \frac{\phi^{(\nu)}}{\phi_0^{(\nu)}}} \quad (1.6)$$

Kiirguskvantide koguarvu teadmine võimaldab leida nn. absoluutse kvantsaagise. Kuna aga absoluutsete mõõtmiste teostamine on seotud paljude raskustega (tuleb arveata da kõikidesse suundadesse ja kõikidesse spektri osadesse kiirgumist), siis tavaliselt leitakse kvantsaagise spekter sagedusest sõltumatu kordaja täpsusega, st. leitakse nn. suhteline kvantsaagis. Käesolevas töös kasutatakse ainult suhtelisi kvantsaagise väärtusi, seoses sellega jäetakse edaspidises tekstis lühiduse mõttes sõna "suhteline" välja.

## 2. Luminofooride kvantsaagise spektrid.

On teada, et keeruliste molekulide lahustel ja raskete metallide ioonidega aktiviseeritudioonkristallidel on ergastamisel ühe elektronriba piirides luminesentsi kvantsaagis konstantne /12,13/. Ergastamise üleminekul ühelt elektronseisundilt teisele on kvantsaagise käik hüppeline /14/. Kvantsaagise niisugune kulg nendes süsteemides tuleneb sellest, et võnkerelaksatsiooni aeg on radiatsioonilise ja kiirguseta elektronülemineku eluaega võrreldes väga väike. Seega jõuab enne luminesentsiakti toimumist saabuda termodünaamiline tasakaal luminesentsitenti võnkeseisundite ja kristalli vahel. Gaasilises faasis madalal rõhul olevate vabade lihtsate molekulide korral on võnkerelaksatsiooni tõenäosus võrreldes footoni kiirgamise tõenäosusega väga väike. Taolistes süsteemides toimub luminesents põhiliselt nendelt nivoodelt, kuhu toimus ergastamine /15/. Sellega ongi seletatav kvantsaagise sõltuvus ergastava valguse sagedusest nendes süsteemides ka ergastamisel ühe elektronriba piires. /8/. On ilmne, et luminesentsi kvantsaagise sõltuvus ergastava valguse sagedusest on võimalik sellisel juhul, kui kiirgusliku ülemineku ja kiirguseta ülemineku suhe on ühe elektronseisundi erinevates võnkeseisundites erinev ning võnkerelaksatsiooni aeg ei ole oluliselt lühem kiirguseta ülemineku elueast.

ENSV TA Füüsika ja Astronoomia Instituudi teadlaste töödes /6,8/ on näidatud, et viimati kirjeldatud juht võib realiseeruda ka kondenseeritud aines: molekulaarse

lisandiga  $\text{NO}_2^-$  aktiviseeritud leelishalogeniidkristallides. Luminestsentsi kvantsaagis muutub astmeliselt ühe elektronseisundi piires, kusjuures astmed on vastavuses  $\text{NO}_2^-$  tsentri lokaalsete võnkumiste nivoodega.

### 3. Luminestsentsi kvantsaagise spektri mõõtmine.

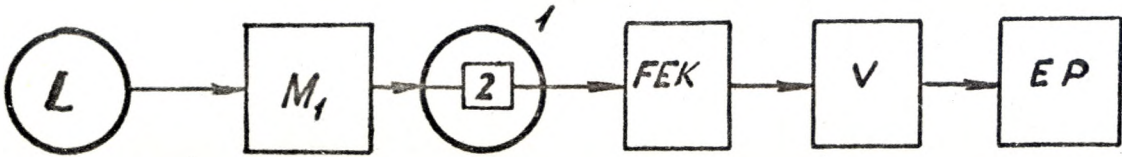
Luminestsentsi kvantsaagise definitsioonist ja valemist (1.5) ja (1.6) on näha, et kvantsaagise spekter pole otseselt mõõdetav. Luminestsentsi kvantsaagise spektri määramiseks on tarvis teostada kolm operatsiooni:

- 1) Luminofoori läbilaskvusspektri mõõtmine.
- 2) Luminestsentsi ergutusspektri mõõtmine.
- 3) Luminestsentsi kvantsaagise arvutamine valemi (1.5) või (1.6) abil.

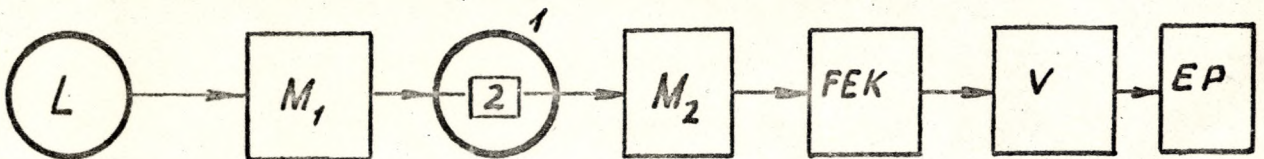
Enamkasutatavad kristallfosfooride läbilaskvusspektri ja luminestsentsi ergutusspektri mõõtmise plokskeemid on toodud joonistel 1 a ja 1 b /5-8/. Ergastava valguse saamiseks kasutatakse pideva kiirgusspektriga valgusallikaid (näiteks ülikõrgsurvelisi ksenoonlampe ДК<sub>с</sub>У). Vajaliku sagedusega ergastuskiirus eraldatakse monokromaatori  $M_1$  abil. Kristalli läbinud ergastava valguse intensiivsust mõõdetakse fotoelektronkordistiga. Kristalli läbilaskvusspekter registreeritakse näit. isekirjutava elektronpotentsiomeetri abil \*

---

\*) Isekirjutavad registreerimisseadmed ja automaatselt skaneeritavad monokromaatrid on eriti vajalikud keerulise struktuuriga spektri mõõtmisel.



Joonis 1a. Kristalli läbilaskvusspektri mõõtmise skeem.



Joonis 1b. Luminestsentsi ergutusspektri mõõtmise plokkskeem.

- L - valgusallikas
- M - monokromaator
- 1 - krüostaat
- 2 - kristall
- V - võimendi
- FEK - fotoelektronkordisti
- EP - isekirjutav elektronpotentsiomeeter

Ergutusspektri mõõtmisel (joon. 1b) eraldatakse luminescents muust sekundaarsest kiirgusest monokromaatori  $M_2$  abil. Monokromaatori asemel võib kasutada ka sobivalt valitud valgusfiltreid. Luminescentsi intensiivsuse mõõtmiseks kasutatakse sammuti fotoelektronkordistit ning registreerimiseks isekirjutajat. Kuna nii luminescentsi ergutus-spekter kui ka kristalli läbilaskvusspekter registreeritakse isekirjutaja lindile ning kvantsaagise spekter arvutatakse nendest suurustest käsitsi, siis kujutab luminescentsi kvantsaagise spektri määramine endast väga töömahukat ülesannet, eriti kui arvestada, et tavaliselt tuleb mõõdetud spektrid eelnevalt parandada nii valgusallika kiirgusspektri kui ka läbilaskvust mõõtva fotokordisti tundlikkuskõvera mittekonstantsusele. Leitava kvantsaagise täpsus pole tavaliselt suur, kuna arvutustulemustes liituvad kõigi mõõtmiste vead. Seetõttu on oluline registreerida arvutusteks vajalikud spektrid võimalikult müravabalt. Üheks halva iseloomuga müra allikaks gaaslahendusseadmeid sisaldavates optilistes süsteemides on kiiritatava objekti ni jõudva valgusvoo ajaline ebastabiilsus /16/. Täoline ebastabiilsus võib olla tingitud mitmetest asjaoludest:

- 1) Gaaslahenduslambi kiirguse intensiivsuse muutustest ja lahenduse ruumilisest ebastabiilsusest, mis omakorda võivad olla põhjustatud toitepinge ning ümbritseva keskkonna temperatuuri kõikumistest /17/.
- 2) Valguskiire teel oleva keskkonna optiliste omaduste fluktuatsioonidest /18/.

Lambi läbiva ionisatsioonivoolu või lambi toitepinge stabiliseerimine ei kõrvalda kõiki ebastabiilsuse põhjusi ning järelikult ei võimalda hoida kristallile lange-

vat valgusvoogu konstantsena /18/. Samuti piirab tulemuste täpsust, eriti juhul, kui uuritava kristalli kvantsaagis on madal, luminesentskiirgust registreeriva süsteemi tundlikkus.

Arvestades ülalmainitud raskusi, tuleks kvantsaagise spektri mõõtmisel rakendada rida täiustusi, mis seisnevad näiteks järgnevas:

- 1) Kristallile langeva ergastava valguse kvantide arv hoitakse skaneerimise käigus konstantne, st. kõrvaldatakse nii valgusvoo ebastabiilsus kui ka vajadus arvestada valgusallika spektri mittekonstantsust. Selleks kasutatakse kristallile langeva valgusvoo järgi tagasiside printsiibil töötavat valgusvoo stabilisaatorit, mis on võimeline stabiliseerima suvalist, mitte väga suurt valgusvoo muutust, sõltumata teda esile kutsunud teguritest.
- 2) Kristalli ergutuspekter ja läbilaskvuspekter mõõdetakse korraga.
- 3) Väikese intensiivsusega luminesentsi ergutuspektri mõõtmiseks kasutatakse footonite loendamise süsteemi /20/.
- 4) Nii ergutuspekter kui ka läbilaskvuspekter registreeritakse numbriliselt koos ajalise keskmistamisega paljukanalilise analüsaatori abil.
- 5) Luminesentsi kvantsaagise spektri arvutamiseks valemi (1.5) põhjal kasutatakse katseseadmega seotud elektronarvutit.
- 6) Arvutatud kvantsaagise spekter väljastatakse graafilisel kujul x-y isekirjutaja abil.

## II peatükk

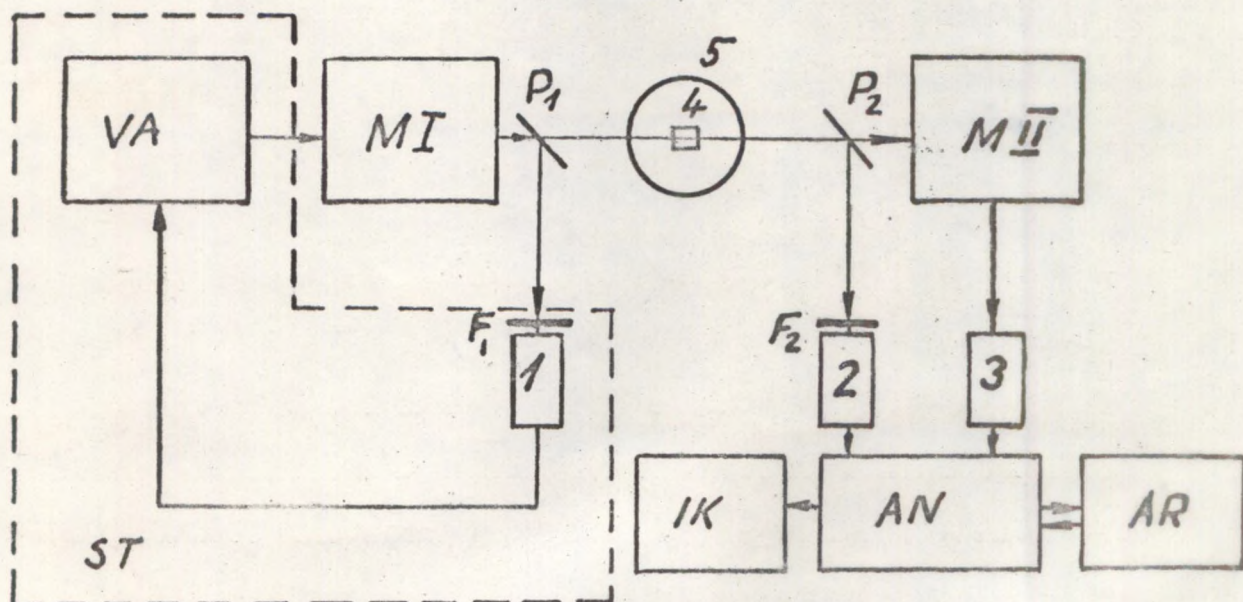
### SEADE LUMINESTSENTSI KVANTSAAGISE SPEKTRI

### MÕOTMISEKS

#### 1. Seadme plokkskeem.

Lähtudes eelmise peatüki kolmandas punktis toodud seisukohtadest on koostatud luminestantsi kvantsaagise spektri mõõtmise seadme plokkskeem (joonis 2). Plokkskeem koosneb järgmistest sõlmedest:

- 1) Stabiliseeritud ergutusseade, mis omakorda koosneb tüüritavast valgusallikast ja selle tööd reguleerivast lumogeenfiltriga varustatud fotoelektronkordistist 1 ning ergastavat kiirgust formeerivast monokromaatotist M I.
- 2) Lumogeenfiltriga fotoelektronkordisti 2 läbilaskvusspektri mõõtmiseks.
- 3) Monokromaator M II luminestantskiirguse eraldamiseks.
- 4) Footonite loendamise režiimis töötav fotoelektronkordisti 3 luminestantsi intensiivsuse mõõtmiseks.
- 5) Paljukanaliline impulssanalüsaator.
- 6) Elektronarvuti.
- 7) Kahekordinaadiline isekirjuti.



Joonis 2. Luminestsentsi kvantsaagise spektri mõõtmise seadme plokkskeem.

- ST - valgusvoo stabilisaator
- VA - valgusallikas ( ДК<sub>С</sub> III -1000)
- MI - monokromaator ( МДР -1)
- MII - monokromaator ( ДФС -12)
- 1 - fotoelektronkordisti ( ФЭУ -62)
- 2 - fotoelektronkordisti ( ФЭУ -79)
- 3 - fotoelektronkordisti ( ФЭУ -79)
- 4 - kristall
- 5 - krüostaat
- P - kvartsplaat
- F - lumogeenfilter
- AN - paljukanaliline impulssanalüsaator
- AR - raal
- IK - x-y isekirjuti

Mõõteseadme tööpõhimõtte plokk skeemi (vt. joon. 2) alusel oleks järgmine: Skaneeriva monokromaatori M I abil eraldatakse valgusallika kiirgusest luminesentsi ergastamiseks vajaliku sagedusega valgusvoog. Saadud valgusvoog jagatakse kiirte teele  $45^{\circ}$ -se nurga all paigutatud kvartssplaadi  $P_1$  abil kaheks. Kvartssplaadilt peegeldunud valgusvoog suunatakse lumogeenfiltrile (õigemini - transformaatorile)  $F_1$ . Fotokordisti 1 tüürib lumogeenfiltri luminesentsi järgi valgusallika tööd. Kuna lumogeen on kasutatavas sageduste vahemikus konstantse kvantsaagisega, siis hoitakse sellise tagasisideahela abil kristallile langev kvantide arv konstantne kogu skaneerimisvahemiku piires. Kristallist väljuv kiirgusvoog jagatakse samuti kaheks. Kvartssplaadilt  $P_2$  peegeldunud kiirguse intensiivsust mõõdetakse fotoelektronkordistiga 2, mis on varustatud samasuguse lumogeenfiltriga nagu fotokordisti 1, ning registreeritakse paljukanalilise analüsaatori abil. Mõõdetavates kristallides on luminesentskiirguse intensiivsus palju väiksem ergastava kiirguse omast; teiselt poolt, fotokordisti tundlikkuskõver on lumogeenfiltriga muudetud konstantseks. Seega mõõdab fotokordisti 2 vahetult kristalli läbilaskvust. Monokromaatori M II abil eraldatakse kvartssplaati  $P_2$  läbinud valgusvoost kristalli luminesentskiirgus. Luminesentsi intensiivsust mõõdetakse footonite loendamise süsteemiga ning registreeritakse samuti paljukanalilise analüsaatori abil. Luminesentsi kvantsaagise spektri arvutamine kristallfosfoori läbilaskvusspektri ning luminesentsi ergutuspektri

kaudu toimub elektronarvutis. Arvutustulemuste teisendamiseks graafilisse kujju suunatakse spektrit väljendav arvude massiiv tagasi paljukanalilisse analüsaatorisse, millest väljastamine toimub kahekoordinaadilisele isekirjutile.

Järgnevalt käsitleme eraldi üksikute sõlmede ehitust ja neile esitatavaid nõudeid.

## 2. Ksenoonlambi valgusvoo stabilisaator.

Eelmise peatüki punktis 3 toodud kaalutlustest lähtudes ehitati autori poolt ksenoonlambi valgusvoo stabilisaator, mille plokkskeem on toodud joonisel 3. Seadme tööpõhimõtte plokkskeemi põhjal on järgmine. Lambist väljuv valgusvoog juhitakse lumogeenfiltrile. Lumogeenplaadi luminestsentskiirguse intensiivsust mõõdetakse FEK abil. Saadud elektrilist signaali võrreldakse tugipingega. Tugipinge ja signaali vahega tüüritakse reguleerivat elementi läbivat voolu. Kuna ksenoonlambil tekivad pingelang sõltub vähe ksenoonlampi läbivast voolust /19/, siis kehtib võrdus

$$I_k = (U_G - U_L) / R = \text{const.}, \quad (2.1)$$

kus

$$I_k = I_{RE} + I_L$$

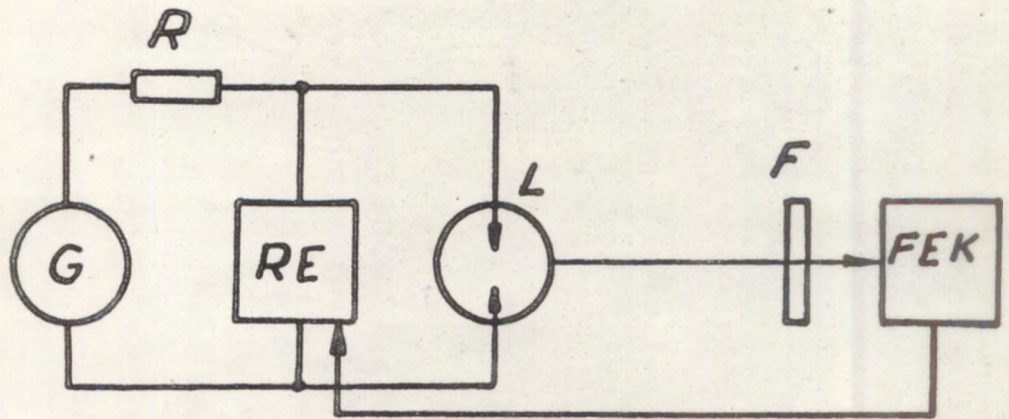
ja

$I_k$  - koguvool,

$I_{RE}$  - reguleerivat elementi läbiv vool,

$I_L$  - lampi läbiv vool,

$U_G$  - generaatori pinge



Joonis 3. Ksenoonlambi valgusvoo stabilisaatori plokkskeem.

- G - generaator
- R - ballasttakisti
- RE - reguleeriv element
- L - ksenoonlamp (ДКШ-1000)
- F - lumogeenfilter
- FEK - fotoelektronkordisti (ФЭУ-62)

$U_L$  - pingelang lambil,

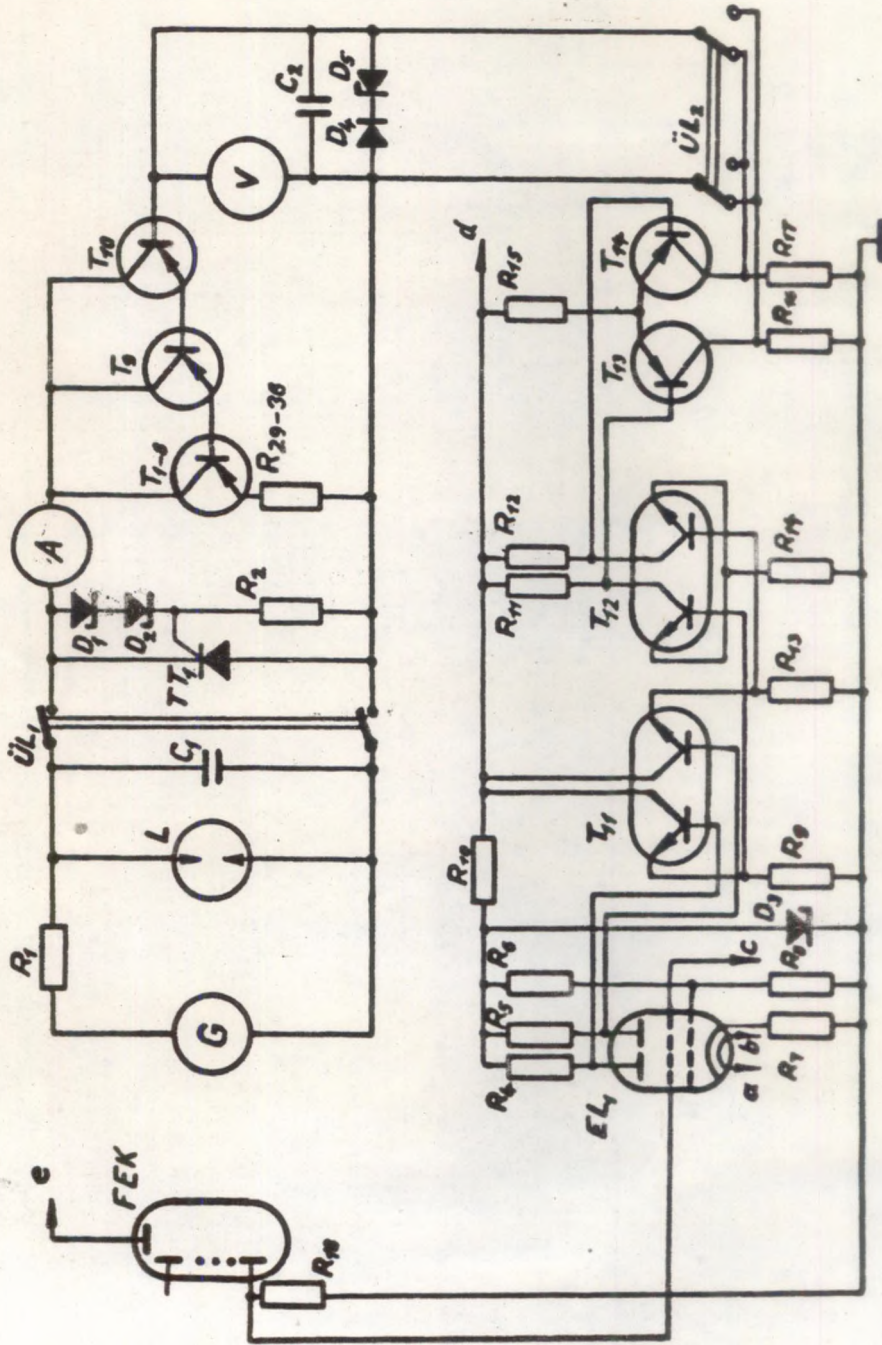
$R$  - ballasttakisti.

Valemist (2.1) saame otseselt

$$I_{RE} = - I_L \cdot \quad (2.2)$$

Valemist (2.2) on mäha, et reguleerivat elementi läbiva voolu muutumisega saame tüürida lampi läbivat voolu. Seega moodustub tagasisideahel: valgusvoog  $\rightarrow$  pinge  $\rightarrow$  lambivool  $\rightarrow$  valgusvoog. Lumogeenfiltri luminestsentskiirguse intensiivsus on võrdeline lumogeenile langevate kvantide arvuga. Järelikult hoitakse sellise tagasisideahela abil lumogeenile langevate kvantide arv ajas konstantne.

Seadme põhimõtteskeem on toodud joonisel 4. Seadme töö põhimõtteskeemi kohaselt oleks järgmine. Optiline signaal muudetakse FEK-ga elektriliseks signaaliks. Elektromeetrilisel lambil  $EL_1$  toimub FEK-lt saadud signaali võrdlus tugipingega, mis saadakse toiteplohist. Edasi toimub signaalide vahe võimendamine mikromoodulitel  $T_{11}$  ja  $T_{12}$  ning transistoridel  $T_{13}$ ,  $T_{14}$ . Võimendatud signaalide vahe antakse reguleerivale elemendile, mis kujutab endast liittransistori transistoridel  $T_{10}$ ,  $T_9$  ja  $T_1 + T_8$ . Suure hajutatava võimsuse tõttu kasutatakse lõppkaskaadis paralleelselt lülitatutena kaheksat suurevõimsuselist transistori  $\Gamma T 701 A$ . Lõppkaskaadi transistorid on monteeritud ühisele ribaradiaatorile. Radiaatoritega on varustatud ka transistorid  $T_9$  ja  $T_{10}$ . Kuna reguleerivas elemendis kasutatakse kaheksat transistori paralleelses lülituses, siis on nende emmitteritesse lülitatud tasakaalustavad takistid  $R_{29+36}$ . Süsteemis kasutatavatele transistoridele lubatav maksimaalne pinge on



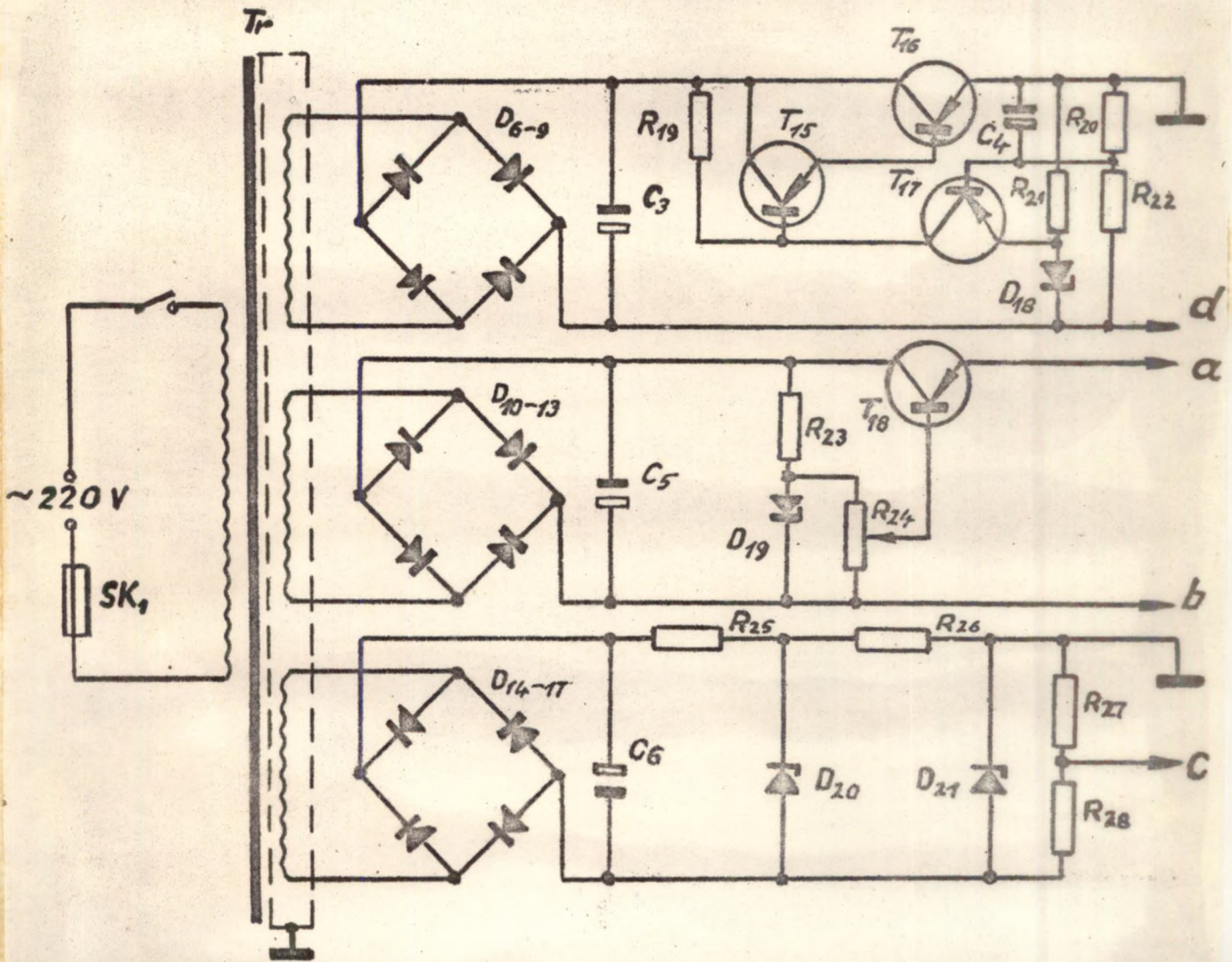
Joonis 4. Ksenoonlambi valgusvoo stabilisaatori skeem.

sõltuv<sup>-alt</sup> transistori tüübist 45 + 100 V. Maksimaalne pinge, mis võib sattuda generaatorist süsteemi ksenoonlambi juhuslikul kustumisel on 200 V. Seoses sellega on süsteemi monteeritud ülepinge kaitse trioodisel tiristoril  $TT_1$  ning tugidiodidel  $D_1$  ja  $D_2$ . Diodide  $D_1$  ja  $D_2$  valikuga on võetud kaitsme rakenduspingsiks 30 V.

Kondensaatori  $C_2$  suurus on valitud selline, et süsteem ei läheks genereerima. Reguleeriva elemendi sisendisse lülitatud tugidiod  $D_5$  kaitseb süsteemi ülekoormamise eest. Tugidiodi  $D_5$  valikuga on võetud maksimaalseks reguleerivat elementi läbivaks vooluks 15 A. Ksenoonlambi süütamiseks kasutatakse sädelahendust. Selleks, et vältida kõrgsagedusliku kõrgepinge juhuslikku sattumist süsteemi on skeemi lülitatud kondensaator  $C_1$ . Stabilisaatori töörežiimi määramiseks on skeemi lülitatud ampermeeter, mis näitab reguleerivat elementi läbivat voolu ja voltmeeter, mis näitab milline pinge on rakendatud reguleeriva elemendi sisendile. Sobiv reguleerivat elementi läbiva voolu keskväärtus saadakse FEK toitepinge suuruse valikuga.

Süsteemi toiteploki põhimõtteskeem on toodud joonisel 5. Jõutransformaatorina kasutatakse monokromaatori  $ДФС-12$  originaalfotomeetri toitetransformaatorit.

a. Võimendaja toide. Võimendaja toide saadakse pingestabilisaatorist, mis on ehitatud pooljuhtdiodidel  $D_6 + D_9$ , tugidiodil  $D_{18}$  ja transistoridel  $T_{15} - T_{17}$  analoogiliselt töös /20/ toodud skeemile. Stabiliseerimispingsiks on 18 V, lubatavaks koormusvooluks 100 mA. Pinge ebastabiilsus ei ületa  $10^{-3}$ .



Joonis 5. Stabilisaatori toiteploki skeem

- b. Küttetoide. Elektromeetrilise lambi kütmine toimub küttestabilisaatorist, mis on ehitatud dioodidel  $D_{10} + D_{13}$ , tugidoodil  $D_{19}$  ja transistoril  $T_{18}$ . Pinge<sup>eba-</sup>stabiilsus ei ületa  $10^{-2}$ .
- c. Võrdluspinge. Võrdluspinge saamiseks kasutatakse pingestabilisaatorit dioodidel  $D_{14} - D_{17}$  ning tugidoodidel  $D_{20}$  ja  $D_{21}$ . Diodina  $D_{21}$  kasutatakse väikese temperatuurikoefitsiendiga dioodi  $\mu 818 \Gamma$ . Pinge ebastabiilsus ei ületa  $10^{-4}$ .

FEK toitepinge<sup>allikana</sup> kasutatakse monokromaatori  $\mu \phi C -12$  originaalfotomeetri kõrgepingestabilisaatorit. Mikromoodulite kasutamine võimendis ja väikese temperatuurikoefitsiendiga tugidoodi kasutamine võrdluspinge allikas võimaldab saada valgusvoo hea ajalise stabiilsuse (trüv ei ületa 1% kahe tunni kohta). Stabilisaatoris kasutatud detailide spetsifikatsioon tuuakse lisas 1. Ksenoonlambi valgusvoo stabilisaatori kasutamise juhised esitatakse lisas 2.

### 3. Registreeriv süsteem.

Lähtudes eelmise peatüki kolmandas punktis toodud nõudmistest kasutatakse luminesentsi ergutusspektri mõõtmiseks fotoelektronkordistit footonite loendamise režiimis /21/. Kristalli läbilaskvusspektri registreerimine toimub tavalises, fotovoolu mõõtmise režiimis töötava fotoelektronkordisti abil. Spektrite samaaegne registreerimine viiakse läbi paljukanalilise impulssanalüsaatori vahendusel. Selleks otsustatakse ehitada analüsaatorile juurde kommutaator, mis võimaldab sisestada andmeid analüsaatorisse vaheldumisi kahe sissendi kaudu ja salvestada erinevatesse mälu osadesse.

Esimese sisendi kaudu mõõdetav kristalli läbilaskvusele vastav alalissignaali muudetakse analüsaatoris signaaliga võrdeliseks sageduseks

$$f = f_0 + ks, \text{ kus}$$

$f$  - signaalgeneraatori sagedus,

$f_0$  - sisendsignaali "0" vastav signaalgeneraatori sagedus,

$k$  - võrdetegur,

$s$  - sisendsignaali,

ja analüsaatori mällu loetakse sagedusgeneraatori võngete arv. Teise sisendi kaudu salvestatakse otse analüsaatori mällu luminesentsi intensiivsust mõõtva footonite loendamise süsteemi väljundimpulsse. Spektrite numbriline registreerimine võimaldab mõõtmistulemuste otsest ülekandmist arvutisse, kus toimub kvantsaagise spektri arvutamine.

#### 4. Andmete töötlemine.

Andmete töötlemisel tuleb arvestada järgmist:

- 1) Spektri skaneerimine toimub pidevalt.
- 2) Ergutusspektri ja läbilaskvusspektri registreerimine toimub vaheldumisi kommutaatori kaudu. Registreerimist analüsaatori mällu alustatakse läbilaskvusspektri esimesest lugemist; siis registreeritakse ergutusspektri esimene punkt jne.
- 3) Uuritavate tsentrite luminesentskiirgust registreeritakse muudest teguritest põhjustatud nõrga fooni taustal.

Nimetatud asjaolusid ja valemit (1.5) arvestades tuleb kokkuvõttes luminesentsi kvantsaagise spektri määramiseks

teostada arvutis järgmised operatsioonid:

1) Andmete sisestamine.

2) Läbilaskvusspektri nihutamine ajateljel. Läbilaskvusspektri nihutamisel ajas  $+ \tau$  võrra ( $\tau$  - ühele mälu kanalile s.o. lugemile vastav mõõtmisaeg) saavutatakse formaalselt olukord, nagu oleks läbilaskvusspektri ja luminesentsi ergutusspektri vastavad lugemid võetud samaaegselt. Selleks teostatakse spektri punktide massiiviga operatsioon

$$\overline{f(N)} = \frac{f(N) + f(N+1)}{2} ,$$

kus

$N$  - kanali number,

$\overline{f(N)}$  - nihutatud läbilaskvusspekter,

$f(N)$  - läbilaskvusspekter.

3) Neeldumisspektri leidmine:

$$f_n(N) = f_1 - \overline{f(N)} ,$$

kus

$f_n(N)$  - neeldumisspekter,

$f_1$  - neeldumisele "0" vastav analüsaatori lugem.

4) Luminesentsi ergutusspektri leidmine:

$$\overline{f_1(N)} = f_1(N) - f_{1^0} ,$$

kus

$\overline{f_1(N)}$  - uuritava luminesentsi ergutusspekter,

$f_1(N)$  - mõõdetud ergutusspekter,

$f_{1^0}$  - foon.

5) Luminestsentsi kvantsaagise spektri leidmine:

$$\eta_k^{(N)} = \overline{f_1^{(N)}} / f_n^{(N)}$$

ehk kokkuvõtlikult:

$$\eta_k^{(N)} = (f_1^{(N)} - f_{1^0}) / (f_1 - \frac{f(N) - f(N+1)}{2}).$$

6) Andmete väljastamine.

Peale arvutuste lõpetamist viiakse leitud neeldumisspekter ja kvantsaagise spekter numbrilisel kujul tagasi analüsaatorisse graafilisse kujju teisendamiseks. Tulemuste väljastamine analüsaatorist toimub kahekoordinaadilisele isekirjutajale.

Toodud algoritmile vastav arvutusprogramm arvuti "Nairi -2 " jaoks on esitatud lisa 3 .

### III peatükk

#### EKSPERIMENTAALNE OSA

##### 1. Uuritavad objektid.

Uuritavateks objektideks olid  $KCl - NO_2^-$  ja  $RbCl - NO_2^-$  lisandikristallid. Kristallid kasvatati vaakuumis Kyropouluse meetodil. Molekulaarse  $NO_2^-$  lisandi kontsentratsioon oli  $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  /1/. Vahetult mõõtmise eel lõigati monokristallidest uuritavad objektid ligikaudsete mõõtmetega  $5 \times 10 \times 15$  mm ( paksuse  $\geq 15$  mm juures on objektide neeldumine kogu spektri ulatuses küllaldane neeldumise registreerimiseks piisava täpsusega).

##### 2. Krüostaadid.

Kristallide hoidmiseks heeliumi keemistemperatuuril kasutati kahest Dewari anumast koosnevat krüostaati. Valguskiire teele jääv krüostaadi osa oli valmistatud uviolist.

Vedela lämmastiku temperatuuril töötamiseks kasutati klaaskrüostaati.

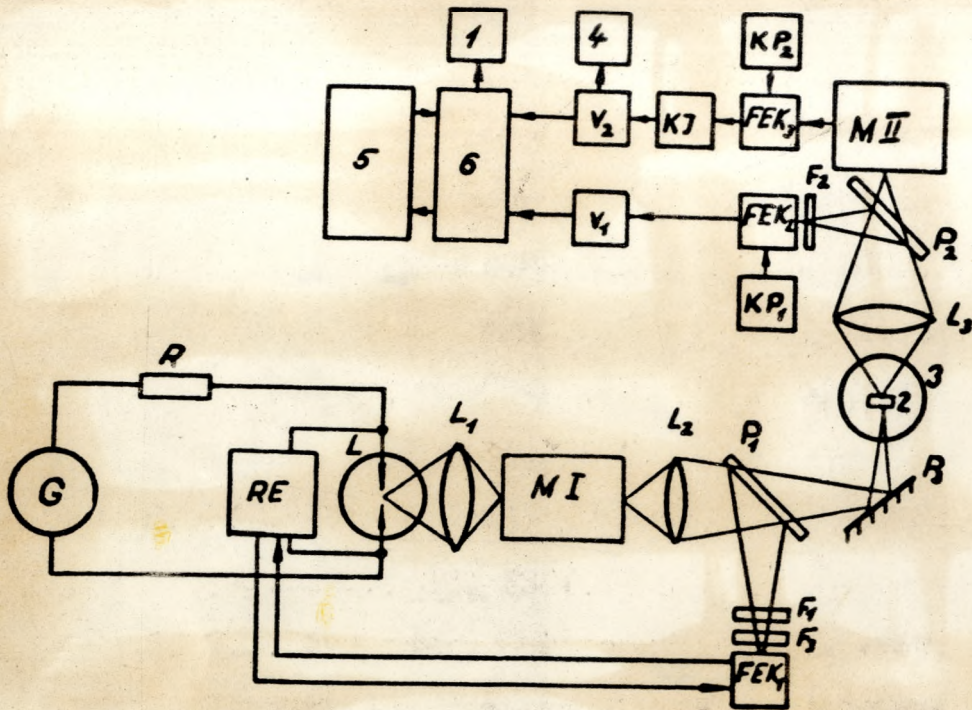
##### 3. Luminestsentsi kvantsaagise spektri mõõtmine.

Vastavalt teises peatükis toodud seisukohtadele koostatud katseseadme plokskeem on kujutatud joonisel 6.

Ergastava valguse allikana kasutatakse ülikõrgsurve ksenoonlambi ДКсУ -1000. Vajaliku sagedusega ergastusriba eraldatakse skaneeritava monokromaatori МДР -1 (valgusjõud  $M = 1:3$  ja pöördispersioon  $d = 8 \text{ \AA} / \text{mm}$ ) abil. Ksenoonlambi valgusvoo stabilisaatori tööks vajaliku suurusega optilise signaali ja kristallile langeva ergastava valguse sobiva intensiivsuse saamiseks kasutatakse monokromaatori pilude laiusi 1mm. Spektri skaneerimiskiiruseks on 20  $\text{\AA} / \text{minutis}$ . Poolläbilaskvate peeglitena kasutatakse kvartskettaid (35 x 2 mm). Lumogeenfiltrid on valmistatud klaasplaadile lumogeeni kihi kandmise teel. Lumogeenkihi paksuse leidmisel lähtuti kahest nõudest:

- 1) Filtris peab toimuma täielik ergastava valguse neeldumine.
- 2) Ei tohi toimuda lumogeeni omakiirguse märgatavat neeldumist.

Ksenoonlambi valgusvoogu stabiliseeriva fotoelektronkordisti (ФЭУ -62) ette on asetatud korrigeeriv valgusfilter, mille läbilaskvusspekter mõõdetavas spektri piirkonnas ühtib krüostaadi seinte materjali läbilaskvusspektriga. Uvioolseintega krüostaadi korral on selliseks filtriks БС-5 (2 mm); klaaskrüostaadi korral БС-5 (2 mm) ja lisaks БС-6 (2 mm). Läbilaskvusspektrit mõõdab fotoelektronkordisti ФЭУ -79 ja fotovoolu võimendi Y1-7. Kristalli luminestsentskiirgus eraldatakse topeltmonokromaatori МДР -12 ( $M = 1:5,2$  ja  $d = 5 \text{ \AA} / \text{mm}$ ) abil. Kasutatakse monokromaatori täispilusid, millega eraldatakse luminestsentspektri intensiivseim vibronne riba 4420  $\text{\AA}$  juures. Luminestsentsi ergutuspektrit mõõdetakse



Joonis 6. Katseseadme plokk skeem.

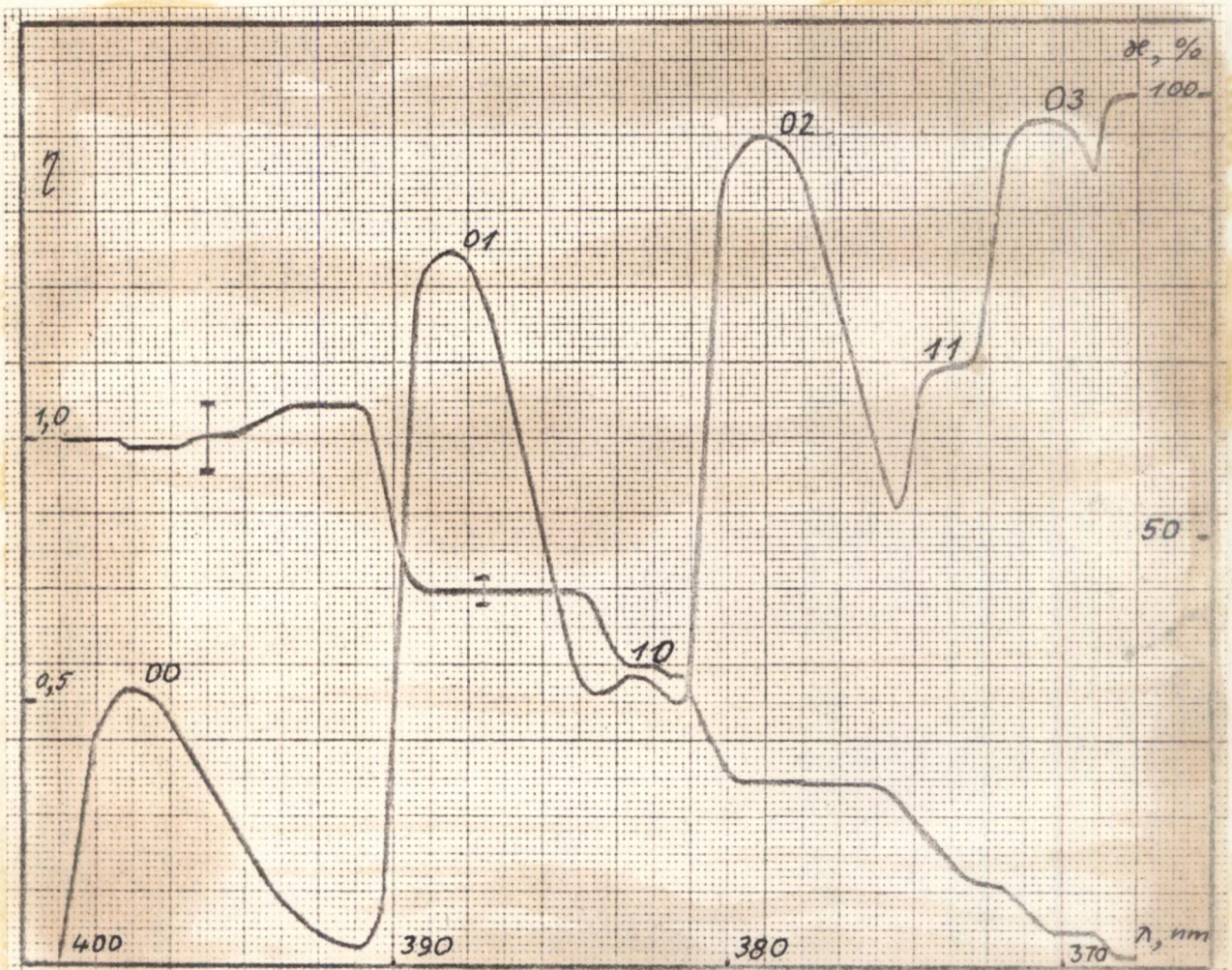
- 1 - kahekoordinaadiline isekirjuti ( ПДС -021М)
- 2 - kristall
- 3 - krüostaat
- 4 - lineaarne identsiomeeter ( ПИ - 4- 1)
- 5 - elektronarvuti (Nairi-2)
- 6 - paljukanaliline impulssanalüsaator (NTA-512B)
- G - generaator
- R - ballasttakisti
- RE-- reguleeriv element
- L - valgusallikas ( ДКС III -1000)
- L<sub>1,2,3</sub> - kvartsläats
- MI - monokromaator (МДР -1)
- MII - monokromaator ( ДФС -12)
- P<sub>1,2</sub> - kvartsplaat
- P - peegel
- F<sub>1</sub> - korrigeeriv valgusfilter
- F<sub>2,3</sub> - lumogeenfilter
- FEK<sub>1</sub> - fotoelektronkordisti (ФЭУ -62)
- FEK<sub>2</sub> - fotoelektronkordisti (ФЭУ -79)
- FEK<sub>3</sub> - fotoelektronkordisti (ФЭУ -79)
- KP<sub>1,2</sub> - toiteplokk (BC-22)
- KJ - katoodjärgija
- v<sub>1</sub> - võimendi (Y1 -7)
- v<sub>2</sub> - võimendi (ТНП TC )

footonite loendamise režiimis töötava fotoelektronkordisti-  
ga  $\phi_{\text{ЭЭ}}$  -79. Spektrit registreeritakse paljukanalilise im-  
pulssanalüsaatori NTA - 512 abil. Kasutatakse kanalite kom-  
muteerimisega  $\tau = 2\text{s}$ . Mõlemat spektrit mõõdetakse analü-  
saatori 256-de kanalisse. Luminestsentsi kvantsaagise spekt-  
ri arvutamine toimub elektronarvutis "Nairi-2". Andmete  
graafiliseks väljastamiseks kasutatakse kahekoordinaadilist  
isekirjutajat  $\text{ИДС}$  -021 M. Autori poolt teostatud mõõtmis-  
te tulemused on esitatud joonistel 7 - 9.

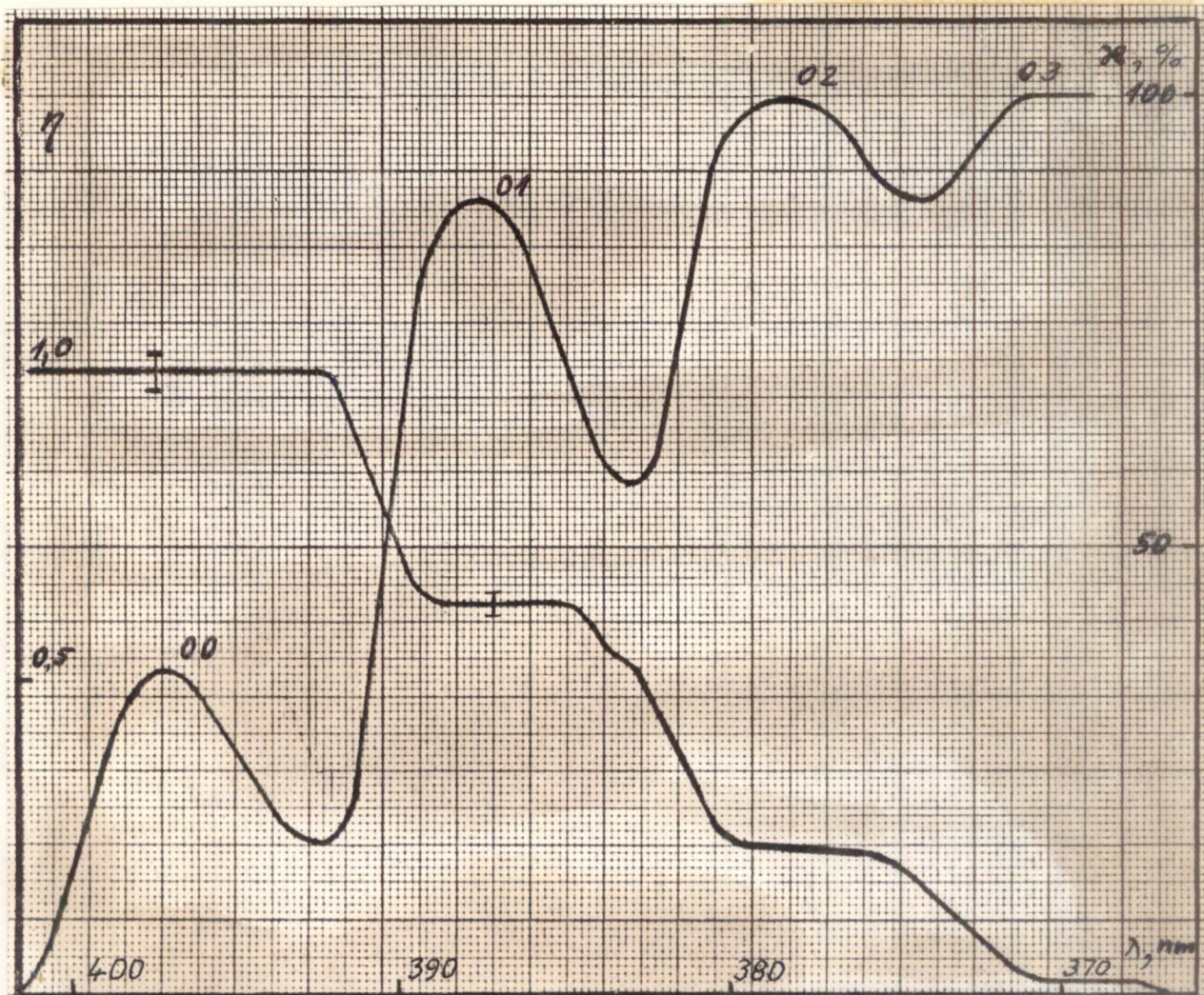
Joonisel 7 on toodud  $\text{KCl} - \text{NO}_2^-$  lisandikristalli neel-  
dumisspekter ja luminestsentsi kvantsaagise spekter tempera-  
tuuril  $4,2^\circ \text{K}$ . Neeldumisspektri võnkestruktuur on tingitud  
 $\text{NO}_2^-$  -tsentri deformatsiooniliste võnkumiste ( $\nu_2$ ) ja süm-  
meetriliste valentsvõnkumiste ( $\nu_1$ ) ergastamisest /7/.  
Kõige pikalainelisem neeldumisriba vastab ergastamisele er-  
gastatud elektronseisundi nullindale võnkenivoole.

Kvantsaagise spektril on selge astmeline struktuur.  
Kvantsaagise väärtus on maksimaalne ergastamisel (00)  
ülemineku \* piires ja langeb astmeliselt ergastamise üle-  
minekul kõrgematele võnkenivoodele. Ergastamisel kolmandale  
või kõrgemale võnkenivoole luminestsents praktiliselt puu-  
dub. Joonisel 8 on toodud  $\text{KCl}-\text{NO}_2^-$  kristalli neeldumisspek-  
ter ja luminestsentsi kvantsaagise spekter temperatuuril  $80^\circ \text{K}$ .  
Neeldumisspektri võnkestruktuur on tingitud võnkumistest  $\nu_2$ .

\*) Võnkeüleminekuid spektrites tähistame võnkumiste  
( $\nu_1, \nu_2$ ) kvantarvudega ( $n_1, n_2$ ).



Joonis 7.  $\text{KCl-NO}_2^-$  lisandikristalli neeldumisspekter ja luminestsentsi kvantsaagise spekter temperatuuril  $4,2^\circ\text{K}$ . On näidatud vônkumiste  $\nu$ , ja  $\frac{1}{2}$  vônkenivoode numbrid. Vertikaalsed kriipsud tähistavad mõõtmisvigu.



Joonis 8.  $\text{KCl-NO}_2^-$  lisandikristalli neeldumisspekter ja luminesentsi kvantsaagise spekter temperatuuril  $80^\circ\text{K}$ . On näidatud vônkumiste  $\nu_1$  ja  $\nu_2$  vônkenivoode numbrid. Vertikaalsed kriipsud tähistavad mõõtmisvigu.



Joonis 9.  $RbCl-NO_2^-$  lisandikristalli neeldumisspekter ja luminesentsi kvantsaagise spekter temperatuuril  $80^\circ K$ . Vertikaalsed kriipsud tähistavad mõõtmisvigu.

Võnkumistest  $\nu_1$  tingitud struktuur temperatuuril  $80^\circ\text{K}$  ei avaldu. Nagu on näha jooniste 7 ja 8 võrdlusest temperatuuri tõus  $4,2^\circ\text{K}$ -lt  $80^\circ\text{K}$ -ni ei muuda kvantsaagise sõltuvust sagedusest: ergastamise üleminekul kõrgematele võnkenivoo-  
dele kvantsaagis väheneb. Sama kuju omab kvantsaagis ka  $\text{RbCl-NO}_2^-$ , kuid raskemas aluses toimub kvantsaagise langus järsemalt (vt. joon. 9). Väiksematel lainepikkustel kui  $380\text{ nm}$  toimub uuritavas  $\text{RbCl-NO}_2^-$  kristallis ergastava valguse täielik neeldumine (vt. joon. 9).

#### 4. Ohutustehnika

1. Töötamisel elektririistadega jälgiti kontaktide korrasolekut ja ühendusjuhtmete õiget lülitust /21/.
2. Kõigi elektriseadmete metallkorpused maandati hoolikalt.
3. Kõrgepinge juhtmetena kasutati ainult spetsiaalseid tööstuslikke kaableid.
4. Aparatuuri häälestamisel ja skeemis muudatuste tegemisel lülitati süsteemist pinge välja ja lülitati elektrolüüt-kondensaatorid isoleeritud peaga kruvikeeraja abil /24/.
5. Kasutati spetsiaalseid mittesüttivaid jootekolvi aluseid, et vältida tulekahju ohtu /22/.
6. Laboratooriumist lahkumisel eraldati kõik elektriseadmete pistikud seinakontaktidest /23/.
7. Töö käigus kasutati rotatsioonpumpasid, millele liikuvad osad olid varjestatud /25/.
8. Kõrgrõhu ksenoonlampide paigaldamise ajal hoiti neid valmistaja tehase poolt koostatud instruksiooni kohaselt mittepurunevas plastmasskestas.
9. Töötamisel ksenoonlambiga oli lamp kaetud metallist kapsliga, mis takistas ultraviolettkiirte sattumist silma /26/.
10. Madalate temperatuuride saamiseks kasutati vedelat lämmastikku. Et vältida lämmastiku pritsimist näole ja nahale kasutati tühja Dewari anuma täitmiseks siifooni /27/.
11. Muude traumade vältimiseks hoiti töökoht alati korras.

## IV peatükk

### TÖÖ TULEMUSTE ANALÜÜS

#### 1. Eksperimendi tulemused.

Töö käigus töötati välja tavalisega võrreldes tunduvalt täiustatud meetodika luminestsentsi kvantsaagise spektri määramiseks ja koostati vastav katseseade. Suhteline viga mõõdetud kvantsaagise spektrites ei ületanud 5%, mida tuleb lugeda heaks tulemuseks. Selline täpsus saavutati põhiliselt tänu kahele asjaolule:

- 1) Ergastava kiirguse allikana kasutati valgusvoo järgi stabiliseeritud valgusallikat (saadud valgusvoo trüv ei ületa 1% kahe tunni kohta).
- 2) Andmeid registreeriti numbriliselt ja töödeldi arvutil. Töös mõõdetud kvantsaagise spektrid on esitatud joonistel 7 + 9. Meie poolt leitud erinevatele võnkeseisunditele vastavad suhtelised kvantsaagise väärtused koos teadaolevate varem mõõdetutega on toodud tabelis 1. Katsevea piires langevad käesolevas töös mõõdetud kvantsaagise väärtused kokku varemleitudetega.

Tabel 1

**-tsentri**  
 $\text{NO}_2^-$  luminesentsentsi suhtelised kvantsaagise väärtused  $\gamma_{ik}/\gamma_{00}$  ( $\gamma_{00} \equiv 1$ ) ergastamisel vônkenivoole (i,k). (Indeksid i,k näitavad vastavalt  $\text{NO}_2^-$  -tsentri vônkumiste  $\nu_1$  ja  $\nu_2$  seisundit ergastatud elektronseisundis).

Võrdlusandmed on võetud L.Rebase artiklist /6/.

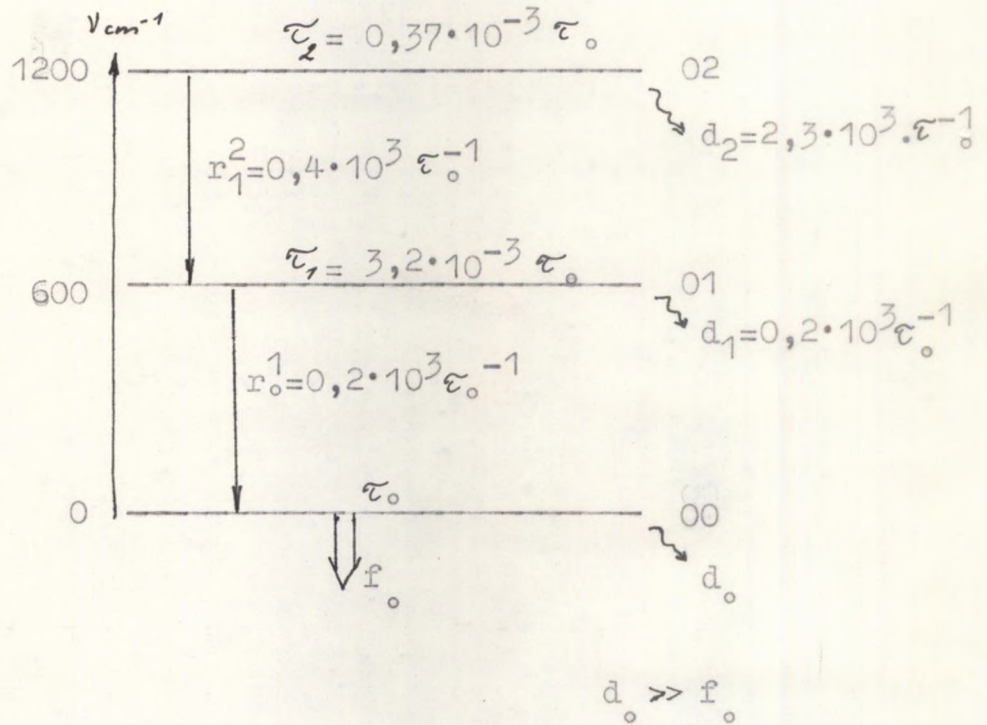
Nivoo, kuhu toimub ergastamine (i,k)	$\text{KCl-NO}_2^-$ T = 4,2°K		$\text{KCl-NO}_2^-$ T = 80°K		$\text{RbCl-NO}_2^-$ *
	Meie	Tööst /6/	Meie	Tööst /6/	T=80°K
01	0,70±0,04	0,60±0,14	0,63±0,04	0,73±0,13	0,64±0,04
10	0,57±0,03	0,43±0,1	-	-	
02	0,34±0,02	0,30±0,06	0,23±0,02	0,31±0,06	0,10±0,01
11	0,17±0,01	0,13±0,02	-		
03	0,06±0,01	0,06±0,01	-		

## 2. $\text{NO}_2^-$ - tsentri-relaksatsiooni-karakteristikute määramine kristallis RbCl.

Käesolevas töös mõõdetud  $\text{RbCl-NO}_2^-$  kvantsaagise väärtusi kasutades ja toetudes töös /5/ esitatud metoodikale

\*)  $\text{RbCl-NO}_2^-$  kvantsaagise spekter on mõõdetud käesolevas töös esmakordselt.

ning  $\text{RbCl-NO}_2^-$  kuuma luminesentsentsi andmetele on võimalik leida  $\text{NO}_2^-$  -tsentri lokaalsete võnkumiste relaksatsiooniajad.



Joonis 10.  $\text{NO}_2^-$  -tsentri alumiste võnkenivoode asetus ergastatud elektronseisundis. On näidatud võimalikud relaksatsiooni kanalid. Ühtlasi on esitatud käesoleva punkti arvutustulemused.

- d - kiirguseta ülemineku tõenäosus,
- r - võnkerelaksatsiooni tõenäosus,
- $\tau$  - nivoo eluiga.

Relaksatsiooni-karakteristikute määramiseks koostame kineetilised võrrandid nivooe asustatuse jaoks. Toome sisse tähistused:

- $i_n$  - optilise ergastuse intensiivsus vaadeldavale nivoole,  
 $\tau_n$  - nivoo täielik eluiga,  
 $\rho_n$  - nivoo asustatus,  
 $d_n$  - kiirguseta ülemineku tõenäosus ajaühikus,  
 $r_{n \rightarrow m} = r_m^n$  - vônkerelaksatsiooni tõenäosus ajaühikus nivooilt n nivoole m.

Madalatel temperatuuridel ( $kT \ll \nu_m - \nu_n$ ) soojuslikud üleminekud "üles" puuduvad s.t.  $r_m^n = 0$ , kui  $m > n$ . Nivoo täielik eluiga  $\tau_n$  on seotud radiatsiooniliste üleminekute  $f_n$ , kiirguseta üleminekute  $d_n$  ja vônkerelaksatsiooni tõenäosustega  $r_m^n$  järgmise valemi kohaselt

$$(\tau_n)^{-1} = f_n + d_n + \sum_{n \neq m} r_m^n, \quad (4.1)$$

kusjuures

$$f_n \ll d_n \quad \text{ja} \quad f_n \ll r_m^n \quad /5/.$$

Kirjutame välja kineetilised võrrandid nivoode asustatuse jaoks kui optiline ergastamine toimub vônkenivoole (02). (Lihtsuse mõttes tähistame  $(0\nu_2) \equiv \nu_2$ ).

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_2^0 &= i_2 - (d_2 + r_1^2 + r_0^2) \rho_2, \\ \dot{\rho}_1^0 &= r_1^2 \rho_2 - (d_1 + r_0^1) \rho_1, \\ \dot{\rho}_0^0 &= r_0^2 \rho_2 + r_0^1 \rho_1 - (f_0 + d_0) \rho_0, \end{aligned} \quad (4.2)$$

siin

$$\dot{\rho}_n^0 = \frac{d\rho_n}{dt}$$

Statsionaarse ergastamise korral saame

$$\begin{aligned} i_2 - (d_2 + r_1^2 + r_0^2) \beta &= 0, \\ r_1^2 \rho_2 - (d_1 + r_1^2) \rho_1 &= 0, \\ r_0^2 \rho_2 + r_0^1 \rho_1 - (f_0 + d_0) \beta &= 0. \end{aligned} \quad (4.3)$$

Võrrandisüsteemi (4.3) lahendamiseks on tarvis leida relaksatsiooni-karakteristikud niivoode asustatuste ja  $\tau_0$  kaudu. Süsteemi (4.3) otsene lahendamine pole võimalik, kuna süsteem sisaldab otsitavaid rohkem kui võrrandeid. Süsteemi lahendamiseks eeldame, et  $r_0^2 \ll r_1^2$  ja  $r_0^2 \ll r_0^1$ . Eelduse põhjenduseks vaatleme avaldist nivoo võnkerelaksatsiooni-lise eluea ligikaudseks hindamiseks /5/.

$$\tau_r = 10^n \cdot T_1, \quad (4.4)$$

kus

$n$  - minimaalne võimalik foononite arv, mis tekib nivoo lagunemisel kooskõlas energia jäävuse seadusega,

$T_1$  - lokaalsete võnkumiste periood.

Võnkerelaksatsioonil nivoolt "2" nivoole "0" peab tekkima kaks korda rohkem foononeid kui ühekvandiliste üleminekute  $2 \rightarrow 1$  või  $1 \rightarrow 0$  puhul. Seega hinnangust (4.4) järgnebki, et

$$\tau_{r_0^2} \gg \tau_{r_0^1}, \tau_{r_1^2}.$$

Kirjutame võrrandisüsteemi (4.3) ümber kujul:

$$\begin{aligned}
 i_2 - (d_2 + r_1^2) \rho_2 &= 0, \\
 r_1^2 \rho_2 - (d_1 + r_0^1) \rho_1 &= 0, \\
 r_0^1 \rho_1 - (f_0 + d_0) \rho_0 &= 0.
 \end{aligned}
 \tag{4.5}$$

Arvestades avaldist (4.1)  $\tau_n$  jaoks saame süsteemile (4.5) anda kuju

$$\begin{aligned}
 i_2 - \tau_2^{-1} \rho_2 &= 0, \\
 r_1^2 \rho_2 - \tau_1^{-1} \rho_1 &= 0, \\
 r_0^1 \rho_1 - \tau_0^{-1} \rho_0 &= 0.
 \end{aligned}
 \tag{4.6}$$

Võrrandisüsteemi (4.5) lahendamiseks on tarvis teada nivoode suhtelisi asustatusi.

Nivoode suhtelised asustatused on leitavad kuuma luminesentsi spektrist valemi

$$\frac{\rho_{i^0}}{\rho_{0^0}} = \frac{w_{0^0/i^0}}{w_{i^0/i}} \cdot \frac{I(i^0 \rightarrow i)}{I(0^0 \rightarrow 0)} \quad /5/ \tag{4.7}$$

põhjal, kus

$i^0$  - ergastatud elektronseisundi võnkenivoo nr.,

$i$  - põhielektronseisundi võnkenivoo nr.,

$I$  - luminesentsi intensiivsus,

$w_{i^0/i}$  - Franck - Condoni faktor kuumade üleminekute jaoks (lokaalsetele võnkumistele vastavate lainefunktsioonide kattumisintegraali ruut).

Vajalikud Franck - Condoni faktorite väärtused ja kuuma luminesentsi joonte suhtelised intensiivsused  $\text{RbCl-NO}_2^-$  lisandikristallis on võetud tööst /5/. Vastavad suurused koos valemi (4.7) põhjal arvutatud nivoode suhteliste asustatustega on toodud tabelis 2.

Tabel 2

$\text{NO}_2^-$  lisanditsentri kuuma luminesentsi karakteristikud kristallis  $\text{RbCl}$ . (Optilise ergutuse korral ergastatud elektronseisundi teisele võnkenivoole).

üleminek	$I_{i^\circ/i} / I_{0^\circ/0}$	$W_{i^\circ/i} / W_{0^\circ/0}$	$\rho_{i^\circ} / \rho_{0^\circ}$
$1^\circ \rightarrow 1$	3,2 %	6,14 %	$5 \cdot 10^{-3}$
$2^\circ \rightarrow 1$	1,2 %	3,12 %	$3,7 \cdot 10^{-3}$

Võrrandisüsteemi (4.5) lahendamiseks toome sisse täiendavad võrrandid, mis me saame luminesentsi kvant-  
saagise avaldisest

$$\eta_1 = \frac{r_0^1}{r_0^1 + d_1} \cdot \eta_0 = \tau_1 \cdot r_0^1 \cdot \eta_0, \quad (4.8)$$

$$\eta_2 = \frac{r_1^2}{r_1^2 + d_2} \cdot \eta_1 = \tau_2 \cdot r_1^2 \cdot \eta_1$$

Nüüd asume relaksatsiooni-karakteristikute arvutamisele.

Võttes tabelist 1 ja 2 vajalikud suurused saame leida:

Süsteemi (4.6) viimasest võrrandist	$r_0^1 = 0,2 \cdot 10^3 \tau_0^{-1},$
Süsteemi (4.8) esimesest võrrandist	$\tau_1 = 3,2 \cdot 10^{-3} \tau_0,$
Valemist (4.1)	$d_1 = 0,1 \cdot 10^3 \tau_0^{-1},$
Süsteemi (4.5) teisest võrrandist	$r_1^2 = 0,42 \cdot 10^3 \tau_0^{-1},$
Süsteemi (4.8) teisest võrrandist	$\tau_2 = 0,37 \cdot 10^{-3} \tau_0,$
Valemist (4.1)	$d_2 = 2,3 \cdot 10^3 \tau_0^{-1}.$

Saadud tulemused on kantud ka joonisele 10 (lk.37).

Kuna  $\text{NO}_2^-$  molekulaarse lisanditsentri ergastatud elektronseisundi eluiga  $\tau_0$  pole RbCl- kristallis teada, siis ei saa relaksatsiooni-karakteristikuid numbriliselt avaldada. (Kristallis KCl- $\text{NO}_2^-$   $\tau_0 = 1,2 \cdot 10^{-8}$  s, ka RbCl- $\text{NO}_2^-$  puhul võib lugeda  $\tau_0$  hinnanguliseks väärtuseks  $10^{-8}$  s, seega on arvuliste tulemuste suurusjärguks  $10^{-11}$  s ja  $10^{11}$  s<sup>-1</sup>, vastavalt.

Leitud relaksatsiooni-karakteristikute arvulistest väärtustest saab teha järgmisi järeldusi:

- a) Kvantsaagise langus ergastussageduse kasvuga seletub kiirete, vônkerelaksatsiooniga võrreldavate kiirguseta üleminekute olemasoluga  $\text{NO}_2^-$ -tsentris, s.t.  $d_i \tau_i$  on tunduvalt suurem nullist ja on suurusjärgus  $\sim 1$ . Kvantsaagise kiirem langus võrreldes kristalliga KCl- $\text{NO}_2^-$  seletub aeglasema vônkerelaksatsiooniga RbCl maatriksis (RbCl jaoks leitud  $r_n^i$  väärtused on ca 2 korda väiksemad kui KCl juhul).

See erinevus relaksatsiooni kiirustes on loomulik, kui silmas pidada RbCl kristalliliste võnkumiste väiksemat piirsagedust.

- b) Võnkerelaksatsiooniliste üleminekute  $2 \rightarrow 1$  ja  $1 \rightarrow 0$  tõenäosused suhtuvad nagu 2:1 (vt. joon. 10). Selline tulemus on heas kooskõlas tuntud tõsiasjaga, et harmoonilise ostsillaatori üleminekute tõenäosus kasvab võrdeliselt täitearvuga  $n$  /5/ .

Autori poolt leitud relaksatsiooni-pilt on heas kooskõlas L.Rebase, R.Avarmaa ja P.Saari poolt avaldatud leelis-halogeniidide molekulaarse lisanditsentri  $\text{NO}_2^-$  uurimustulemustega /1,5 - 8/.

## Kokkuvõte

Käesolevas töös konstrueeriti seade molekulaarse luminesentsentsentri kvantsaagise spektri mõõtmiseks. Seadmes ja mõõtmise metoodikas rakendati rida täiustusi, nagu: (a) ergastava valgusvoo automaatne tüürimine selleks ehitatud valgusvoo stabilisaatori abil, (b) ergutus- ja neeldumisspektri üheaegne numbriline registreerimine, (c) kvantsaagise spektri leidmine mõõtmistulemustest elektronarvuti abil. Kokkuvõttes võimaldab seade mõõta kvantsaagise spektreid suure täpsusega ( $\leq 5\%$ ), kusjuures on välditud aeganõudev andmete käsitsitöötlemine.

Seadet rakendati kristallide KCl ja RbCl molekulaarse luminesentsentsentri  $\text{NO}_2^-$  kvantsaagise spektrite mõõtmiseks, neist lisandikristalli RbCl- $\text{NO}_2^-$  spekter mõõdeti käesolevas töös esmakordselt.

Saadud eksperimentaalsete andmete põhjal arvutati  $\text{NO}_2^-$  - luminesentsentsentri relaksatsiooni-karakteristikud RbCl kristallis.

Avaldan tänu P.Saarile asjaliku juhendamise eest ja A.Raidarule nõuannete ja abi eest elektroonilise aparatuuri töökorda seadmisel.

Установка для определения спектров квантового  
выхода молекулярных центров кристалла

А. Аниязлг

Резюме

В данной работе конструирована установка для измерения спектров квантового выхода молекулярных центров люминесценции.

При измерении на установке применяется ряд усовершенствований: а - автоматическое управление возбуждающим световым потоком с помощью разработанного для этой цели стабилизатора источника возбуждения, б - одновременная цифровая регистрация спектров возбуждения и поглощения, в - вычисление спектра квантового выхода на ЭВМ. В итоге установка позволяет измерять спектры квантового выхода с высокой точностью ( $\Delta \leq 5\%$ ), при этом исключена трудоемкая ручная обработка данных. Установка применена для измерения спектров квантового выхода люминесценции  $\text{NO}_2^-$ -центров в кристаллах  $\text{KCl}$  и  $\text{RbCl}$  при температурах  $4,2^\circ$  и  $78^\circ$  К. Спектр выхода кристалла  $\text{RbCl}-\text{NO}_2^-$  измерен в данной работе впервые.

A device for the determination of the  
spectrum of the crystalline molecular admixture  
center yield

by A. Anijalg

Summary

In the presented work a device for measuring of the yield of the molecular luminescence center is constructed. The device has possibility for measuring the spectra with the relative error less than 5 %.

The device was applied for the measuring of the yield of the molecular luminescence center  $\text{NO}_2^-$  in the crystals KCl and RbCl. On the basis of the experimental data the relaxation characteristics of the  $\text{NO}_2^-$ -center in the RbCl crystal is calculated.

Kasutatud kirjandus

1. Р.А. Авармаа, Диссертация, ИФА АН ЭССР, Тарту, 1970.
2. Э.В. Шпольский, УФН, 71, 215, 1960.
3. Э.В. Шпольский, УФН, 80, 2010, 1967.
4. К.К. Ребане, Вторичное свечение примесного центра кристалла, Тарту, 1970.
5. П.М. Саари, Диссертация, ИФА АН ЭССР, Тарту, 1972.
6. Л.А. Ребане, Труды ИФА АН ЭССР, 31, 14, 1968.
7. Л. Ребане, П. Саари, Р. Авармаа, Изв. АН ЭССР, Физ.Мат., 19, 44, 1970.
8. К.К. Ребане, Р.А. Авармаа, Л.А. Ребане, Изв. АН СССР, сер. физ., 32, 1381, 1968.
9. Э.И. Адирович, Некоторые вопросы теории люминесценции кристаллов, Гос. изд. технико-теоретической литературы, М. 1965.
10. К.-С.К. Ребане, Люминесценция I, Тарту, 1965.
11. Б.И. Степанов, В.П. Грибковский, Введение в теорию люминесценции, Изд. АН БССР, Минск, 1963.
12. Б.И. Степанов, Люминесценция сложных молекул, Изд. АН БССР, Минск, 1955.
13. Ч.Б. Лущик, Н.Е. Лущик, К.К. Шварц, Оптика и спектроскопия, 9, 215, 1960.
14. И.В. Яек, Оптика и спектроскопия, 1, 143, 1956.

15. Н.А. Борисович, Возбужденные состояния сложных молекул в газовой фазе, Изд. "Наука и техника", Минск, 1967.
16. И.Д. Бобурский, Л.В. Величкин, Л.В. Карклит, А.К. Савенко, Е.Н. Твердохлебов, ПТЭ, 6, 129-130, 1971.
17. Н.И. Кузнецов, ПТЭ, 6, 138, 1962.
18. Л.А. Русинов, ПТЭ, 3, 141, 1962.
19. A. Anijaļg, Menetluspraktika aruāne, TRÜ, Tartu, 1973.
20. В. Львов, В. Стрешевский, Радио, 8, 39-41, 1967.
21. А.Н. Перецев, А.Н. Писаревский, Одноэлектронные характеристики ФЭУ и их применение, М., 1971.
22. Техника безопасности и противопожарная техника в электро-радиоэлектронной промышленности, М.-Л., 1969.
23. Правила технической эксплуатации электроустановок и правила техники безопасности при эксплуатации электроустановок потребителей. Утв. 12/1 1969 г. и 3/II 1971 г.,  
"Энергия", М., 1971.
24. Elektririistade ehituse eeskirjad, Tallinn, Valgus, 1966.
25. Ritslaid, V., Töökaitse III, TRÜ, Tartu, 1972.
26. V. Ritslaid, Töökaitse II, TRÜ, Tartu, 1972.
27. Основные правила безопасной работы в химической лаборатории. Утв. 10/II 1969 г. - Техника безопасности и производственная санитария в химическом промышленности, М., Химия, 1965.

## Sisukord

	lk.
Sissejuhatus	2
I peatükk . Luminestsentsi kvantsaagise spektri mõõtmine	5
1. Põhimõisted	5
2. Luminofooride kvantsaagise spektrid	8
3. Luminestsentsi kvantsaagise spektri mõõtmine	9
II peatükk . Seade luminestsentsi kvantsaa- gise spektri mõõtmiseks	13
1. Seadme plokskeem	13
2. Ksenoonlambi valgusvoo stabilisaator	16
3. Registreeriv süsteem	22
4. Andmete töötlus	23
III peatükk . Eksperimentaalne osa	26
1. Uuritavad objektid	26
2. Krüostaadid	26
3. Luminestsentsi kvantsaagise spektri mõõtmine	26
4. Ohutustehnika	34
IV peatükk . Töö tulemuse analüüs	35
1. Eksperimendi tulemused	35
2. $\text{NO}_2^-$ - tsentri relaksatsiooni karak- teristikute määramine kristallis $\text{RbCl}$	36

Kokkuvõte	44
<b>Резюме</b>	45
Summary	46
Kasutatud kirjandus	47
Sisukord	49
Lisa 1 Stabilisaatoris kasutatud detailide spetsifikatsioon	51
Lisa 2 Ksenoonlambi valgusvoo sta- bilisaatori kasutamisjuhise	54
Lisa 3 Luminestsentsi kvantsaagise spektri arvutamise programm arvuti "Nairi-2" jaoks	57

*Hingola*

Lisa 1

Stabilisaatoris kasutatud detailide  
spetsifikatsioon.

Tähis	Detaili nimetus ja tüüp	Nom.väärtus	Arv
D <sub>1</sub>	Pooljuhtdiod	Д8I5E	1
D <sub>2</sub>	"	Д8I5Д	1
D <sub>3</sub>	"	Д8I4Д	1
D <sub>4</sub>	"	KCI47A	1
D <sub>5</sub>	"	Д 2 Б	1
D <sub>6</sub> -D <sub>17</sub>	"	Д 226	12
D <sub>18</sub>	"	Д 8I4Г	1
D <sub>19</sub>	"	KCI47A	1
D <sub>20</sub>	"	Д8I4Г	1
D <sub>21</sub>	"	Д8I8Г	1
TT <sub>1</sub>	Trioodne tiristor	ТЛ2-I50	1
T <sub>1</sub> -T <sub>9</sub>	Transistor	ГТ 70IA	9
T <sub>10</sub>	"	П 2I7B	1
T <sub>11</sub> -T <sub>12</sub>	Mikromoodul	KIHT 29II	2
T <sub>13</sub> -T <sub>15</sub>	Transistor	П 4I6	3
T <sub>16</sub>	"	П 2I3A	1
T <sub>17</sub>	"	П 4I6	1

Tähis	Detaili nimetus ja tüüp	Nom.väärtus	Arv	
T <sub>18</sub>	Transistor II 2I3A		1	
R <sub>1</sub>	Resistor	0,4 Ω	1	
R <sub>2</sub>	"	MJT-0,5	1	
R <sub>4-R5</sub>	"	"	47 K	2
R <sub>6</sub>	"	"	1,8K	1
R <sub>7</sub>	"	"	10 K	1
R <sub>8</sub>	"	"	1,8K	1
R <sub>9</sub>	"	"	15 K	1
R <sub>10</sub>	"	"	270	1
R <sub>11-R12</sub>	"	"	3,9K	2
R <sub>13</sub>	"	"	15 K	1
R <sub>14</sub>	"	"	3,9K	1
R <sub>15</sub>	"	"	1,5K	1
R <sub>16-R17</sub>	"	"	3,9K	2
R <sub>18</sub>	"	"	680 K	2
R <sub>19-R20</sub>	"	"	1,5K	1
R <sub>21</sub>	"	"	2,4K	1
R <sub>22</sub>	"	"	1,5K	1
R <sub>23</sub>	"	"	220	1
R <sub>24</sub>	"	"	680 K	1
R <sub>25</sub>	"	"	220	1
R <sub>26</sub>	"	"	560	1

Tähis	Detaili nimetus ja tüüp	Nom.väärtus	Arv
R <sub>27</sub>	Resistor MLT-0,5	910	1
R <sub>28</sub>	" "	4,7K	1
R <sub>29</sub> -R <sub>36</sub>	" "	0,8	8
EL <sub>1</sub>	Lamp ЭМ-5		1
FEK	Fotoelektron-		
	kordisti ФЭУ-62		1
L	Ksenoonlamp ДК <sub>С</sub> Ш -1000		1
C <sub>1</sub>	Kondensaator КБГ-П-10к	2 $\mu$ F	1
C <sub>2</sub>	" МБП-2-200	2 $\mu$ F	1
C <sub>3</sub>	" К50-3-25	500 $\mu$ F	1
C <sub>4</sub>	" К50-3-25	2 $\mu$ F	1
C <sub>5</sub>	" КЭИ-12	2000 $\mu$ F	1
C <sub>6</sub>	" КЭИ-25	4000 $\mu$ F	1

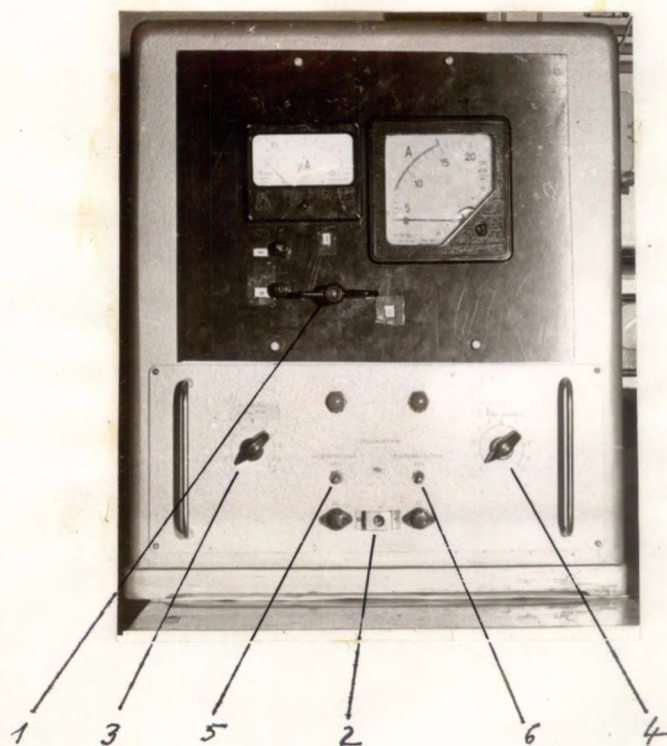
Lisa 2

Ksenoonlambi valgusvoo stabilisaatori  
kasutamisesjuhised

1. Kontrollida, et on täidetud järgmised nõuded:
  - a) stabilisaatori juhtmed on ksenoonlambi küljest lah-  
ti ühendatud.
  - b) Reguleeriv element on välja lülitatud (lülitati 1 vt.  
joon. 11 on asendis "0").
  - c) Stabilisaatori töörežiimi määrav lülitati 2 (vt. joon.  
11) on vasakpoolses asendis.\*
  - d) Fotoelektronkordisti toitepinge regulaatorid 3 ja 4  
(potentsiomeetrid vt. joon. 11) on äärmises vasakpool-  
ses asendis.
2. Süüdata ksenoonlamp.
3. Lülitada võrku stabilisaatori madal- ja kõrgepingeline  
osa (lülitid 2 ja 3 joonisel 11).
4. FEK toitepinge tõstmisega saavutada olukord, kus regulee-  
rivale elemendile rakendatud signaalpinge on 1 volt ( A-  
-meetri osuti asub skaala keskel).

---

\*) Stabilisaatorit saab kasutada ka elavhõbedalambi val-  
gusvoo stabiliseerimiseks. Selleks lülitatakse reguleeriv  
element paralleelselt ballasttakistiga ja lülitati 2 (vt.  
joon.11) lülitatakse parempoolsesse seisu.



Joonis 11. Ksenoonlambi valgusvoo stabilisaatori lülitite ja regulaatorite paigutus.

- 1 - reguleeriva elemendi lüliti,
- 2 - stabilisaatori töörežiimi lüliti,
- 3 - potentsiomeeter kõrgepinge jämedaks reguleerimiseks,
- 4 - potentsiomeeter kõrgepinge täpseks reguleerimiseks,
- 5 - stabilisaatori madalpingelise osa lüliti,
- 6 - stabilisaatori kõrgepingelise osa lüliti.

Kui FEK toitepinge tõstmine ei võimalda saada vajaliku suurusega signaali, siis tuleb suurendada fotoelektronkordistile langevat valgusvoogu.

5. Ühendada stabilisaatori juhtmed ksenoonlambi klemmidega. Jälgida ühendusjuhtmete polaarsust!
6. Lülitada sisse reguleeriv element ( lüliti 1 asendis I).
7. FEK toitepinge muutmisega valida sobiv reguleerivat elementi läbiva voolu keskväärtus. Maksimaalne lubatav voolu keskväärtus on 10 amprit.
8. Peale töö lõpetamist lülitada välja reguleeriv element, stabilisaatori madal- ja kõrgepingeline plokk, ksenoonlampi toitev alalisvoolu generaator ja eemaldada stabilisaatori juhtmed ksenoonlambi klemmidelt.

Kui töö käigus ksenoonlamp kustub ning tööle hakkab stabilisaatori kaitserelee, siis tuleb toimida vastavalt punktidele 8 ja süüdata lamp uuesti, kui see on võimalik.

Lisa 3

Luminestsentsi kvantsaagise spektri

arvutamise programm arvuti

"Nairi-2" jaoks

$i=511$  a  
1 допустим  $i=0$   
2 введем  $a_i$   
3 вставим  $i=i+1$   
4 если  $i-511 < 0$  угти к 2  
5 введем  $m$   
6 допустим  $i=0$   $b=0$   $j=256$   $c=0$   $k=m$   
7 вычислим  $b=b+a_i/m$   $c=c+a_j/m$   
8 вставим  $i=i+1$   $j=j+1$   
9 если  $i-k < 0$  угти к 7  
10 печатаем с 0 знаками  $b$   $c$   
11 допустим  $i=0$   $j=256$   
12 вычислим  $a_i=b-a_i$   $a_j=a_j-c$   
13 вставим  $i=i+1$   $j=j+1$   
14 если  $i-255 < 0$  угти к 12  
15 допустим  $i=0$   $j=1$   
16 вычислим  $a_i=(a_i+a_j)/2$   
17 вставим  $i=i+1$   $j=j+1$   
18 если  $i-255 < 0$  угти к 16  
19 допустим  $i=0$   $j=256$   
20 если  $a_i-0,1 > 0$  угти к 22  
21 допустим  $a_i=1$   
22 вычислим  $a_j=a_j/a_i$   
23 вставим  $i=i+1$   $j=j+1$   
24 если  $i-255 < 0$  угти к 20

- 25 спросим
- 26 допустим  $i=0$
- 27 если  $a_i \geq 0$  идти к 29
- 28 допустим  $a_i=0$
- 29 если  $a_i - 60000 \leq 0$  идти к 31
- 30 допустим  $a_i=0$
- 31 вычислим  $x=a_i$
- 32 допустим  $j=x$
- 33 печатаем с 0 знаками  $j$
- 34 вставим  $i=i+1$
- 35 если  $i-511 \leq 0$  идти к 27
- 36 останов