

Л. РЕБАНЕ

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СПЕКТРЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ СЕРЫ В ЩЕЛОЧНОГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ

Спектры люминесценции кристаллов KCl, KBr и RbBr с S_2^- центрами измерены при 4,2°K. Наблюдалась четкая структура вибронных полосок. Во всех трех кристаллах обнаружены группы максимумов, изменяющих свое положение в зависимости от номера вибронной полоски. Определены частота и ангармонизм локального колебания центра. Интерпретация частот тонкой структуры проводится с учетом изотопического состава центров; обсуждается также вклад кристаллических и псевдолокальных колебаний.

Двухатомные молекулы серы могут замещать в щелочногалогидных кристаллах ион галоида. Образующиеся при этом центры S_2^- являются аналогами сравнительно хорошо изученных кислородных центров O_2^- : они имеют аналогичное электронное строение и располагаются в кристалле одинаковым образом [1, 2]. Спектры люминесценции серы в кристаллах KCl и KBr [3-5] также похожи на спектры, обусловленные кислородом. При температуре жидкого азота они представляют собой серию вибронных полосок, обязанных возбуждению внутримолекулярного колебания центра; при гелиевой температуре каждая вибронная полоска обнаруживает тонкую колебательную структуру.

Представляло интерес сравнить тонкую структуру полосок в спектрах серы и кислорода и одновременно выяснить, в какой степени эта структура характеризует фоновый спектр кристалла-матрицы.

С этой целью нами было предпринято детальное изучение колебательной структуры спектров люминесценции кристаллов KCl, KBr и RbBr, активированных центрами S_2^- *.

Фосфоры были получены путем прогрева щелочногалогидной соли в парах серы без доступа кислорода и имели поликристаллическую структуру. Методика получения щелочногалогидных кристаллов, содержащих ионы S_2^- , описана в работе [6]. Для измерения спектров образцы помещались в стеклянный криостат непосредственно в жидкий гелий. Возбуждение осуществлялось лампой ДРШ-250 через фильтры Hg405 и водный раствор медного купороса. Спектры люминесценции фотографировались на спектрографе ИСП-67 с камерой $F = 500$ мм. Дисперсия в области 6000 Å составляла 40 Å/мм. Оптическая ширина щели не превышала 1,6 Å.

Было зарегистрировано 8—9 вибронных полос в области 5000—7000 Å, каждая из которых содержит один узкий интенсивный пик (главный максимум) и свыше десяти более или менее четких миниму-

* Система RbBr- S_2^- синтезирована и изучена впервые.

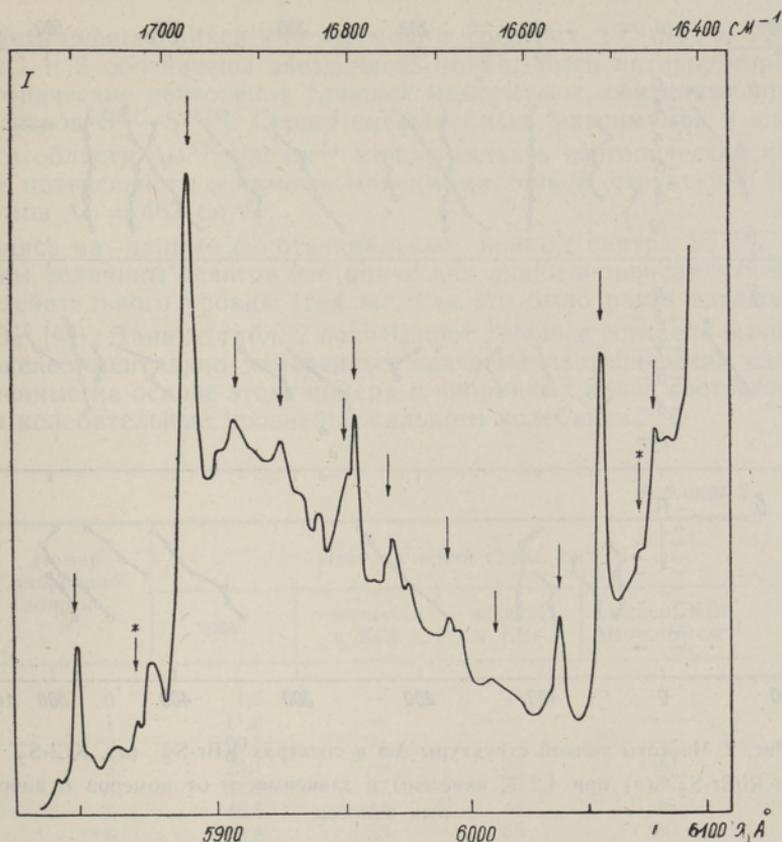


Рис. 1. Микрофотограмма участка спектра люминесценции KBr-S_2^- при $4,2^\circ\text{K}$, содержащего одну вибронную полосу с $n=6$. Максимумы тонкой структуры, отмеченные стрелками, нанесены на схеме рис. 2; звездочками отмечены изотопические линии.

мов тонкой структуры. Рис. 1 демонстрирует тонкую структуру одной вибронной полосы в спектре кристалла KBr-S_2^- . Спектры кристаллов KCl-S_2^- и RbBr-S_2^- носят аналогичный характер. На рис. 2 приведены разности частот $\Delta\omega$ главного максимума и максимумов тонкой структуры для каждой вибронной полосы в спектрах всех трех кристаллов. Рисунок позволяет проследить за изменениями частот тонкой структуры в зависимости от номера вибронной полосы n , а также сравнить тонкую структуру спектров для разных кристаллов-матриц.

Частоты ряда главных максимумов и максимумов тонкой структуры в спектрах кристаллов KCl-S_2^- и KBr-S_2^- близки к соответствующим значениям, приведенным в работах [3, 4]; зарегистрирован также ряд новых максимумов.

Интерпретация и выводы

1. В общих чертах спектры, обязанные центрам S_2^- в щелочногалогидных кристаллах, подобны спектрам кислородных центров [7-9] и могут быть интерпретированы аналогичным образом [9-11]. Серия главных

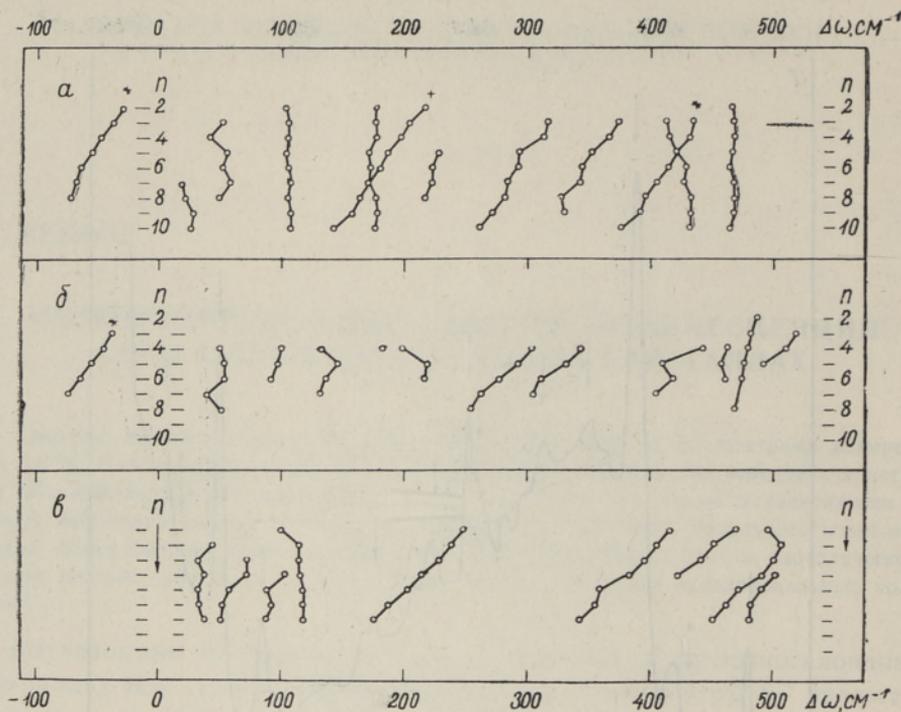


Рис. 2. Частоты тонкой структуры $\Delta\omega$ в спектрах KBr-S_2^- (а), KCl-S_2^- (б) и RbBr-S_2^- (в) при $4,2^\circ\text{K}$ нанесены в зависимости от номеров n вибронных полосок.

максимумов вибронных полос соответствует электронноколебательным переходам в центре S_2^- с возбуждением различного числа n колебательных квантов локального колебания, роль которого играет внутримолекулярное колебание.

2. В отличие от кислородных центров, для центров S_2^- наблюдается зависимость частоты Ω_e и ангармонизма $2x_e\Omega_e$ локального колебания от кристалла-матрицы (табл. 1), что может быть связано с ослаблением внутримолекулярной связи в S_2^- по сравнению с O_2^- .

Таблица 1

S_2^- в основаниях	KCl	KBr	RbBr
$\Omega_e, \text{см}^{-1}$	630	619	575
$2x_e\Omega_e, \text{см}^{-1}$	5,0	5,5	4,0

3. Тонкая структура вибронных полосок в спектрах S_2^- во всех изученных основаниях содержит две группы максимумов: частоты первой группы мало зависят от n (близкие к вертикальным серии на рис. 2), частоты второй группы последовательно уменьшаются с увеличением n (наклонные серии на рис. 2). Таким образом, в спектрах S_2^- в отличие от спектров O_2^- наблюдается отступление от «закона подобия».

4. Часть смещающихся максимумов в спектрах $KCl-S_2^-$ и $KBr-S_2^-$ (на рис. 1 и 2 обозначены звездочкой) может быть интерпретирована как изотопические повторения главных максимумов, обязанные присутствию центров $S^{32}-S^{34}$ [4]. Серию смещающихся максимумов в спектре $KBr-S_2^-$ в области $\Delta\omega \simeq 400 \text{ см}^{-1}$ можно считать изотопической копией наиболее интенсивного и четкого максимума тонкой структуры (серия максимумов $\Delta\omega = 467 \text{ см}^{-1}$).

Опираясь на данные о потенциальных кривых центра S_2^- [5], были вычислены величины сдвигов изотопических линий в зависимости от номера колебательного уровня (так же, как это было ранее сделано для центра O_2^- [10]). Данные табл. 2 показывают хорошее согласие вычисленных и экспериментально измеренных значений изотопических сдвигов. Определенные на основе этого номера n вибронных полос соответствуют номерам колебательных уровней локального колебания.

Таблица 2

Номер вибронной полосы, n	Изотопический сдвиг, см^{-1}			
	теор.	экспер. в KCl	экспер. в KBr	экспер. KBr $\Delta\omega = 467 \text{ см}^{-1}$
0	1,6	—	—	—
1	11,0	—	—	—
2	20,1	—	—	—
3	29,1	—	30	30
4	37,9	37	39	36
5	46,5	44	48	46
6	54,8	53	55	50
7	63,0	62	64	63
8	71,0	71	68	73
9	78,7	—	72	77
10	86,3	—	—	89

5. Остальные смещающиеся максимумы в спектрах S_2^- трудно отождествить с какими-либо изотопическими повторениями ввиду несоответствия их частот величинам ожидаемых изотопических сдвигов. Также не согласуется сравнительно большая интенсивность этих максимумов с концентрацией возможных изотопных центров в кристалле. Эту группу максимумов мы склонны приписать переходам между несколько измененными потенциальными кривыми. Смещающуюся линию в спектре $KBr-S_2^-$ (обозначена крестом на рис. 2) можно получить, если считать, что она принадлежит переходу на потенциальную кривую с частотой $\Omega_2 = 610 \text{ см}^{-1}$ и ангармонизмом $5,2 \text{ см}^{-1}$. Эта вторая потенциальная кривая может принадлежать центрам, частота локального колебания которых изменена в результате изменения ближайшего окружения центра. Более вероятно, однако, что она обусловлена расщеплением основного электронного состояния полем кристалла (${}^2P_g \rightarrow B_{2g} + B_{3g}$). В таком случае величина расщепления в кристалле KBr (расстояние между минимумами потенциальных кривых) оказывается равной 240 см^{-1} .

6. Частоты максимумов тонкой структуры, отнесенные выше к первой группе, можно считать не зависящими от n , поэтому по аналогии с частотами тонкой структуры в спектрах O_2^- их можно было считать обусловленными взаимодействием электронного перехода в центре S_2^- с коле-

баниями окружающего кристалла-матрицы. Однако, сравнивая частоты в спектрах O_2^- и S_2^- с предельными частотами колебаний кристалло-матриц (такое сравнение проведено в табл. 3), мы приходим к следующим заключениям: (а) частоты различаются для одного центра в разных основаниях; (б) они различны в случае O_2^- и S_2^- в одном и том же основании; (в) не удается усмотреть закономерного совпадения их с предельными частотами кристалла основания.

Таблица 3

Кристалл	Предельные частоты фонового спектра, $см^{-1}$			
	$TA(X)$	$TO(L)$	$LO(X \text{ и } L)$	
KCl	62	105	154 и 157	
KBr	68	133		
Частоты тонкой структуры $\Delta\omega$, $см^{-1}$				
KCl- O_2^-	61	125	164	
KCl- S_2^-	50	96	137	
KBr- O_2^-	64	135		
KBr- S_2^-	51	106	176	467

Поэтому пока следует рассматривать близость частот в спектрах O_2^- к кристаллическим частотам (отмеченную ранее в работе [11]) случайной. По-видимому, не представляется возможным судить о частотах колебаний кристалла-матрицы по тонкой структуре спектров в случае центров O_2^- и S_2^- . Характерные частоты спектров, возможно, следует рассматривать как псевдолокальные колебания примесной молекулы; определенную роль при этом могут играть вибрационные колебания.

Автор благодарен Е. Гроссу и его сотрудникам за предоставленную возможность работать в его лаборатории. Автор благодарен также К. Ребане за ценные замечания при обсуждении работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Känzig W., Cohen M. H., Phys. Rev. Letters, 3, 509 (1959).
2. Morton J. R., J. Chem. Phys., 43, 3418 (1965).
3. Schulman J. H., Kirk R. D., Sol. State Comm., 2, 105 (1964).
4. Kirk R. D., Schulman J. H., Rosenstock H. B., Sol. State Comm., 3, 235 (1965).
5. Авармаа Р. А., Тр. ИФА АН ЭССР, № 37 (1968).
6. Саар Т. И., Мауринг Т. Х., Тр. ИФА АН ЭССР, № 37 (1968).
7. Rolfe J., Lipsett F., King W., Phys. Rev., 123, 447 (1961).
8. Rolfe J., J. Chem. Phys., 40, 1664 (1964).
9. Ребане К., Ребане Л., Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-матем. и техн. наук, 14, 303 (1965).
10. Ребане К. К., Ребане Л. А., Сильд О. И., Internat. Conf. on Luminescence, Preprints, Budapest, 2, С5, 115 (1966).
11. Ребане Л. А., Тр. ИФА АН ЭССР, № 37 (1968).

L. REBANE

**VÄÄVLIGA AKTIVEERITUD LEELISHALOGENIIDKRISTALLIDE
MADALATEMPERATUURILISED LUMINESTSENTSISPEKTRID**

Temperatuuril 4,2°K mõõdeti S_2^- -tsentrite luminestsentsispektrid KCl, KBr ja RbBr kristallides. Vibroonsetes ribades ilmnes selge struktuur. Kõigis kolmes kristallis avastati maksimumide grupid, mis sõltuvalt vibroonse riba numbrist muudavad spektris oma asukohta. Määrati kiirgustsentri lokaalse võnkumise sagedus ja anharmoonilisus. Vibroonsete ribade peenstruktuuri sagedusi interpreteeriti, arvestades tsentrite isotoopilist koostist; arutati kristalliliste ja pseudolokaalsete võnkumiste osatähtsust.

L. REBANE

**LOW-TEMPERATURE EMISSION SPECTRA OF SULPHUR IN ALKALI
HALIDE CRYSTALS**

Luminescence spectra of KCl, KBr and RbBr crystals with S_2^- centres have been measured at 4.2°K and the clear fine structure of each vibronic sub-band has been observed. In all the three crystals groups of maxima have been found, which change their positions according to the number of the vibronic sub-band. The frequency and the anharmonicity of the local vibration of the centre has been determined. The interpretation of frequencies of the fine structure is carried out, taking account of the isotopic composition of the centres; the contribution of crystal and pseudolocal vibrations has also been discussed.