

Р. АВАРМАА

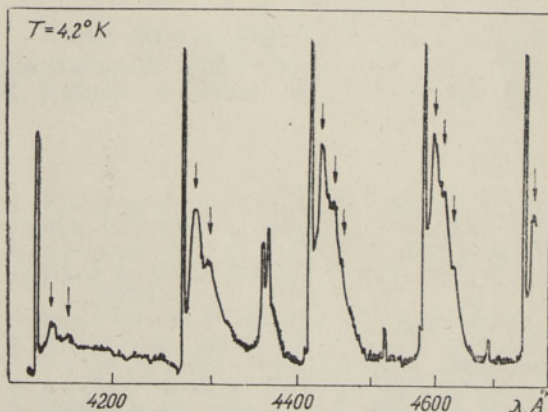
## КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ СТРУКТУРА СПЕКТРОВ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ И ПОГЛОЩЕНИЯ ПРИМЕСИ $\text{NO}_2^-$ В КРИСТАЛЛАХ ГАЛОИДОВ КАЛИЯ

Измерены спектры люминесценции и поглощения галоидов калия с примесью  $\text{NO}_2^-$  при 4,2°К. Определены частоты полносимметричных внутренних колебаний иона  $\text{NO}_2^-$ . Обсуждается фоновая структура колебательных подполос.

Настоящая работа является продолжением исследований в области спектроскопии щелочногалоидных кристаллов с молекулярными примесями<sup>1</sup>. Центр, образованный примесной молекулой  $\text{NO}_2^-$ , дает ярко выраженную электронноколебательную структуру не только в спектре люминесценции, как  $\text{O}_2^-$  и  $\text{S}_2^-$ , но и в спектре поглощения.

В настоящее время хорошо изучены спектры инфракрасного поглощения иона  $\text{NO}_2^-$  в щелочногалоидных кристаллах [2-4]. Оптическое поглощение при 4,2°К измерено недавно [5]. В этой же работе сообщается о люминесценции этих кристаллов, но спектры не приводятся. Довольно подробно изучены также спектры  $\text{NO}_2^-$ -иона в нитритах [6].

Нами изучены спектры люминесценции  $\text{KCl-NO}_2^-$  и  $\text{KBr-NO}_2^-$  при температурах 4,2 и 80°К, а также спектры поглощения  $\text{NO}_2^-$  в  $\text{KCl}$ ,  $\text{KBr}$  и  $\text{KJ}$ .



Микрофотограмма спектра люминесценции кристалла  $\text{KCl-NO}_2^-$  при 4,2°К. Группа около 4358 Å принадлежит спектру возбуждающей ртутной лампы.

Кристаллы выращивались по методу Киропулоса из солей  $\text{KCl}$  и  $\text{KBr}$  (марки «особо чистый») и  $\text{KJ}$  (х. ч.) с добавкой в шихту от 1 до 2 мол.% солей  $\text{KNO}_2$  или  $\text{KNO}_3$ . В результате кристаллы содержали примеси  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{O}_2^-$ . Методика эксперимента описана в [1].

Спектры люминесценции  $\text{KCl-NO}_2^-$  и  $\text{KBr-NO}_2^-$  при 80°К состоят из десятка эквидистантных полос с расстоянием  $800 \text{ см}^{-1}$  друг от друга и полушириной около  $300 \text{ см}^{-1}$ . При 4,2°К вместо каждой полосы появляется бесфонная линия с фоновым крылом (см. рисунок).

<sup>1</sup> Обзор литературы по этой теме см. в [1].

Видна также вторая серия линий, сдвинутая на  $\approx 1310 \text{ см}^{-1}$  относительно основной. Спектры поглощения тоже имеют при  $4,2^\circ\text{K}$  развитую колебательную структуру.

Серии бесфононных линий спектров поглощения приближенно описываются формулой

$$\nu(n_1, n_2) = \nu_{00} + (n_1\nu'_1 + n_2\nu'_2), \quad (1)$$

где  $\nu'_1$  и  $\nu'_2$  — локальные частоты,  $n_1$  и  $n_2$  — колебательные квантовые числа и  $\nu_{00}$  соответствует чистоэлектронному переходу. Для спектров

Кристалл	KCl	KBr	KJ	Интерпретация
Люминесценция, $\text{см}^{-1}$	1313	1310		$\nu_1$
	800	795		$\nu_2$
	75	70		$\nu_f$
	155	140		$2\nu_f$
	230	210		$3\nu_f$
Поглощение, $\text{см}^{-1}$	25039	24935	24934	$\nu_{00}$
	1023	1010	996	$\nu'_1$
	603	596	605	$\nu'_2$
		43		
	65	68	66	$\nu'_f$
	125	135	133	$2\nu'_f$
	195	200	$3\nu'_f$	

люминесценции применима аналогичная формула, со знаком «—» перед скобкой и с несколько измененными частотами. Определенные из спектров локальные частоты в основном ( $\nu_1$  и  $\nu_2$ ) и в возбужденном ( $\nu'_1$  и  $\nu'_2$ ) электронном состояниях приведены в таблице.

### Обсуждение и выводы

**1. Строение примесного центра.** В работах [2,6] высказывалось предположение, что введенная в щелочногалоидный кристалл соль нитрита может образовать микрофазу. По нашему мнению, в исследованных кристаллах ионы  $\text{NO}_2^-$  образовали одиночные центры. Против присутствия микрофазы соли  $\text{KNO}_2$  говорит существенное различие энергий электронного перехода:  $\nu_{00}$  для центров  $\text{NO}_2^-$  на  $400\text{--}500 \text{ см}^{-1}$  меньше, чем в  $\text{KNO}_2$  [6].

Методом одноосного сжатия определена симметрия центра  $\text{NO}_2^-$  в KCl [2]. Оказалось, что ось  $C_2$  иона  $\text{NO}_2^-$  лежит в направлении  $\langle 110 \rangle$  и центр принадлежит к группе симметрии  $C_{2v}$  свободного иона.

**2. Внутримолекулярные колебания.** а) Найденные локальные частоты в основном электронном состоянии согласуются с измерениями ИК-поглощения [2]. Как в основном, так и в возбужденном состоянии

частоты не очень сильно зависят от основания и близки также к соответствующим частотам в  $\text{KNO}_2$  [6]. Поэтому можно интерпретировать  $\nu_1$  как частоту симметричного валентного,  $\nu_2$  — деформационного колебания (оба типа  $A_1$ ) молекулы  $\text{NO}_2^-$ . По спектру излучения мы получили для ангармонизма колебания  $\nu_2$  значение  $1 \pm 1 \text{ см}^{-1}$ . Частота чисто-электронного перехода  $\nu_{00}$  сравнительно мало зависит от основного вещества (ср. [1]).

б) Расположение линий в спектрах поглощения заметно отклоняется от формулы (1). Частота  $\nu_2$  убывает при возбуждении колебания  $\nu_1$ . Так, для  $\text{KCl-NO}_2^-$  среднее значение  $\nu_2$  меняется от величины  $599 \text{ см}^{-1}$  в серии с  $n_1=0$  до  $566 \text{ см}^{-1}$  в серии с  $n_1=3$ . Такая взаимная зависимость колебаний, по-видимому, является следствием ангармонизма.

Некоторые линии поглощения расщеплены (расщепление  $\sim 20 \text{ см}^{-1}$ ). Пока не установлено, чем это обусловлено. Возможно, что расщепления связаны с вращательным движением примесной молекулы.

Расщепление бесфононных линий затрудняет определение ангармонизма колебаний  $\nu_1$  и  $\nu_2$ , однако кажется, что расстояния между уровнями колебания  $\nu_1$  последовательно увеличиваются. В спектре поглощения  $\text{KCl-NO}_2^-$ , например:  $\nu(1,3) - \nu(0,3) = 1006 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu(2,3) - \nu(1,3) = 1037 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu(3,3) - \nu(2,3) = 1058 \text{ см}^{-1}$ . Не ясно, обязан ли этот эффект чисто колебательным движениям.

в) Благодаря тому, что колебание  $\nu_1$  дает несущественный вклад в излучение, можно довольно точно определить стоксовы потери (в квантах колебания основного состояния)  $p$  на колебание  $\nu_2$  по спектру излучения при  $80^\circ\text{K}$ . В основаниях  $\text{KCl}$  и  $\text{KBr}$  они одинаковы и равны  $4 \pm 0,2$ . В поглощении  $p'$  (в квантах колебания возбужденного состояния) определено сравнением разных колебательных серий. На колебание  $\nu_2$   $p' \approx 4$ , на  $\nu_1$   $p' \approx 1$  во всех кристаллах. По спектру излучения при  $4,2^\circ\text{K}$  видно, что  $p$  для  $\nu_1$ -колебания не превышает 0,1. Интересно, что это намного меньше, чем в поглощении. Нам кажется, что столь большое различие не объясняется лишь различием частот  $\nu_1$  и  $\nu_2$ , но что при электронном переходе происходит также поворот осей нормальных координат.

**3. Колебательное крыло бесфононной линии.** а) В спектре излучения выполняется закон подобия [7] отдельных колебательных групп (на рисунке интенсивные линии искажены из-за переэкспозиции). В поглощении подобие несколько нарушается — взаимодействие колебания  $\nu_2$  с фононами сильнее, чем колебания  $\nu_1$ . Фононное крыло в поглощении имеет примерно такую же форму и ширину, как и в излучении.

б) Расстояния максимумов от бесфононных линий даны в таблице. В спектре поглощения  $\text{KJ-NO}_2^-$  ширина первого максимума сравнима с шириной бесфононной линии. Повторяющаяся частота  $\nu_f = 66 \text{ см}^{-1}$  попадает в щель фононного спектра решетки  $\text{KJ}$  [8]. В спектрах ИК-поглощения  $\text{KJ-NO}_2^-$  наблюдалась [2-4] частота  $71 \text{ см}^{-1}$ , близкая к  $\nu_f$ . Мы предполагаем, что эти частоты принадлежат одному колебанию (разницу относим за счет влияния электронного перехода), которым является локальное колебание иона  $\text{NO}_2^-$  относительно решетки [3, 5]. В вибронных спектрах должны быть активны только колебания типа  $A_1$  [9]. Этим можно объяснить отсутствие в оптическом поглощении других частот ИК-спектра [3].

в) Колебательное крыло в спектрах кристаллов KCl и KBr содержит широкие максимумы. Частоты трех из них (см. таблицу) близки к частотам в спектре KJ. Если их считать повторениями одной частоты, оказывается, что  $\nu_f$  и  $\nu_f'$  мало зависят от основания и  $\nu_f$  несколько превышает  $\nu_f'$ . Мы склонны отнести их за счет псевдолокального колебания иона  $\text{NO}_2^-$ . Максимум при  $43 \text{ см}^{-1}$  и сплошной фон крыла следует отнести за счет кристаллических колебаний решетки.

Автор глубоко благодарен Л. Ребана за предложение темы и за руководство и К. Ребана за обсуждение. Автор благодарен также Е. Гроссу и сотрудникам его лаборатории за возможность выполнить измерение спектров и особенно Л. Суслиной за полезные советы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ребана Л. А., Тр. Ин-та физ. и астрон. АН ЭССР (в печати).
2. Narayanamurti V., Seward W. D., Pohl R. O., Phys. Rev., **148**, 481 (1966).
3. Sievers A. J., Lytle C. D., Phys. Lett., **14**, 271 (1965).
4. Bilz H., Renk K. F., Timmesfeld K. H., Solid State Communications, **3**, 223 (1965).
5. Timusk T., Staude W., Phys. Rev. Lett., **13**, 373 (1964).
6. Кулюпин Ю. А., Диссертация, ИФ АН УССР, Киев, 1963.
7. Ребана К. К., Теория оптических электронноколебательных переходов в примесном центре кристалла, Тартуский гос. ун-т, Ротапринт, 1963.
8. Dolling G., Cowley R. A., Schittenhelm C., Thorson I. M., Phys. Rev., **147**, 577 (1966).
9. Bron W. E., Wagner M., Phys. Rev., **139**, A 233 (1965);  
Кристофель Н. Н., Тр. Ин-та физ. и астрон. АН ЭССР, № 12, 20 (1960).

Институт физики и астрономии  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
21/IX 1967

R. AVARMAA

#### $\text{NO}_2^-$ -LISANDIGA KAALIUMHALOGENIIDKRISTALLIDE LUMINESTSENTSI- JA NEELDUMISSPEKTRITE VÕNKESTRUKTUUR

Artiklis esitatakse andmed, mis saadi  $4,2^\circ\text{K}$ -ni jahutatud  $\text{NO}_2^-$ -lisandiga kaaliumhalo-  
geniidide spektritest. Nii luminesentsi- kui ka neeldumisspektreis ilmneb rida foonon-  
vabu jooni, mis tekivad lisandi elektronüleminekuga kaasneval lokaalsete võnkumiste sei-  
lisel ergutamisel, kus kristallvõre võnkumised ei ergutu. Nende joonte lainepikkuste põh-  
jal on leitud kahe lokaalse võnkumise sagedused ergutamata ja ergutatud elektronolekus.  
Need on lisandi  $\text{NO}_2^-$  molekulisised sümmeetrilised võnkumised. Peale selle on spekt-  
raalribadel ka alamstruktuur, mis on osalt tingitud lokaalseist või pseudolokaalseist, osalt  
kristallvõre võnkumistest.

R. AVARMAA

## VIBRATIONAL STRUCTURE OF LUMINESCENCE AND ABSORPTION SPECTRA OF $\text{NO}_2^-$ IMPURITY IN POTASSIUM HALIDE CRYSTALS

The luminescence spectra of the  $\text{NO}_2^-$  impurity in KCl and KBr and the absorption spectra of  $\text{NO}_2^-$  in KCl, KBr and KJ single crystals were measured at 4.2°K. All these spectra consist of many sharp zero-phonon lines with corresponding phonon bands. The frequencies of the symmetrical internal vibrations of the  $\text{NO}_2^-$  ion are determined by the wave numbers of all the zero-phonon lines. The symmetrical bending mode in the ground electronic state is almost harmonic. The vibrations in the excited electronic state demonstrate a somewhat unusual deviation from the harmonicity. It is probable that the sharp satellites of the zero-phonon lines in the absorption spectrum of  $\text{KJ-NO}_2^-$  are due to a local mode in the gap. The broad maxima in the other spectra are attributed to the pseudolocal and lattice modes.