

А. ФРЕЙБЕРГ, Любовь РЕБАНЕ

**СТОКСОВЫЕ ПОТЕРИ НА КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ КОЛЕБАНИЯ  
В СПЕКТРАХ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ  
ЦЕНТРОВ  $O_2^-$ ,  $S_2^-$  и  $NO_2^-$** **1. Введение**

Интегральная интенсивность бесфононной линии в спектре кристалла уменьшается на фактор Дебая-Валлера  $e^{-S(T)}$  по сравнению с интегральной интенсивностью линии эквивалентного невзаимодействующего с кристаллическим окружением локального осциллятора [1]. Параметр  $S(T)$ , называемый суммарными температурными стоковыми потерями на кристаллические колебания, является, следовательно, мерой электрон-фононного взаимодействия в центре. От его конкретной величины при данной температуре зависит, наблюдается ли в спектре бесфононная линия. В приближении основной модели [1], т. е. модели, в которой принимаются адиабатическое, линейное и гармоническое приближения,  $S(T)$  определяется сдвигами из положений равновесия кристаллических осцилляторов  $\Delta q_i$  (в безразмерных единицах) при электронном переходе в центре:

$$S(T) = 1/2 \sum_i |\Delta q_i|^2 (2\bar{n}_i + 1). \quad (1)$$

Здесь  $\bar{n}_i = \left( \exp \frac{h\nu_i}{kT} - 1 \right)^{-1}$  — среднее равновесное число осцилляторов с частотой  $\nu_i$  при температуре  $T$ . Константа линейной связи  $A$  данного осциллятора выражается как  $A = h\nu\Delta q$ . Величина  $S$  вычисляется из спектров с помощью формулы  $e^{-S} = I_n / (I_n + I_k)^{-1}$ , где  $I_n$  и  $I_k$  — интегральные интенсивности бесфононной линии и фононного крыла.

Из сказанного выше следует, что наблюдение за изменениями распределения интенсивности между бесфононной линией и фононным крылом в спектрах примесных центров в кристаллах в зависимости от температуры и других параметров может дать ценную информацию о механизмах электрон-фононного и фонон-фононного взаимодействий.

В данной работе исследуется зависимость  $S$  от температуры, номера  $\nu$  вибронной полосы и концентрации  $C$  примесей в спектрах люминесценции центров  $O_2^-$  в кристаллах KCl и CsBr,  $S_2^-$  в KJ и  $NO_2^-$  в KCl.

Названные системы характеризуются умеренными величинами стоковых потерь ( $S \approx 1$ ), в результате чего в низкотемпературных спектрах люминесценции наблюдаются узкие бесфононные линии в сопровождении структурных полос, которые обязаны переходам с участием колебаний решетки.

Для интересующих нас молекулярных центров стоксовые потери изучались только при 4,2 К [2]. Было показано, что величина  $S$  характеризует примесную молекулу ( $S$  минимально для  $O_2^-$  и максимально для  $NO_2^-$ ), но изменяется также в зависимости от кристалла-основания. В [3] наблюдалось уменьшение величины  $S$  в вибронной серии, т. е. с увеличением уровня  $\nu$  возбуждения внутримолекулярного колебания. Этот интересный эффект был объяснен ангармонической связью между локальным внутримолекулярным и кристаллическими колебаниями.

Связь локального и кристаллических колебаний для молекулярных центров  $O_2^-$  и  $S_2^-$  изучалась в [4-6] по температурному уширению  $\delta(T)$  и сдвигу  $\Delta\nu(T)$  бесфононных линий в спектрах люминесценции. Была выяснена необходимость учета искажений кристаллических колебаний вблизи центра, в особенности низкочастотных колебаний псевдолокального типа (по-видимому, либрационных колебаний примесных молекул  $O_2^-$  и  $S_2^-$ ). Взаимодействия с этими колебаниями определили в основном экспериментальные зависимости  $\delta(T)$  и большую часть зависимостей  $\Delta\nu(T)$ . В настоящей работе выясняется вклад этих же низкочастотных псевдолокальных колебаний в зависимость  $S(T)$ .

## 2. Кристаллы и методика измерений

Монокристаллы  $KCl-O_2^-$ ,  $CsBr-O_2^-$  и  $KCl-NO_2^-$  выращивались по методу Киропулоса в инертной атмосфере с добавлением активаторов  $KO_2$ ,  $CsO_2$  и  $KNO_2$  соответственно. Кристаллы  $KJ-S_2^-$  изготовлялись длительным 250-часовым прогревом около температуры плавления монокристаллических кусков чистого  $KJ$  в парах серы. Концентрация центров  $O_2^-$  в  $KCl$  определялась с погрешностью  $\leq \pm 5\%$  по методике, описанной в [7].

Спектры люминесценции регистрировались на автоматизированной системе регистрации спектров [8], включающей двойной монохроматор МДР-1 для монохроматизации возбуждающего света, двойной монохроматор ДФС-12 для анализа люминесценции и многоканальный анализатор НТА-512В, соединенный с ЭВМ «Наири-2». Приемником служил охлаждаемый ФЭУ-79, работающий в режиме счета фотонов.

Температура объектов контролировалась термопарой  $Au + 0,02$  ат. % Fe-хромель; погрешность поддержания заданной температуры не более  $\pm 0,2$  градуса.

Интегральные интенсивности отдельных участков спектра вычислялись с помощью специальной программы, составленной для ЭВМ «Наири-2». Фон спектра аппроксимировался прямой линией через отмеченные граничные точки интегрирования и автоматически вычитался.

## 3. Изменение суммарных стоксовых потерь с температурой

Общий характер перераспределения интенсивностей между бесфононной линией и фононным крылом с температурой показан на рис. 1. Бесфононная линия быстро исчезает с ростом температуры, что ограничивало сверху область определения  $S(T)$ ; на примере  $KCl-O_2^-$  отчетливо видно увеличение с температурой вклада в фононное крыло многофононных переходов.

Основные экспериментальные результаты представлены на рис. 2,

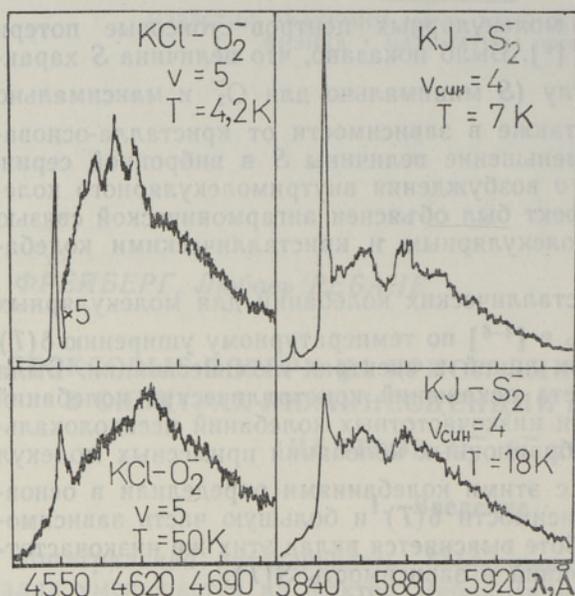
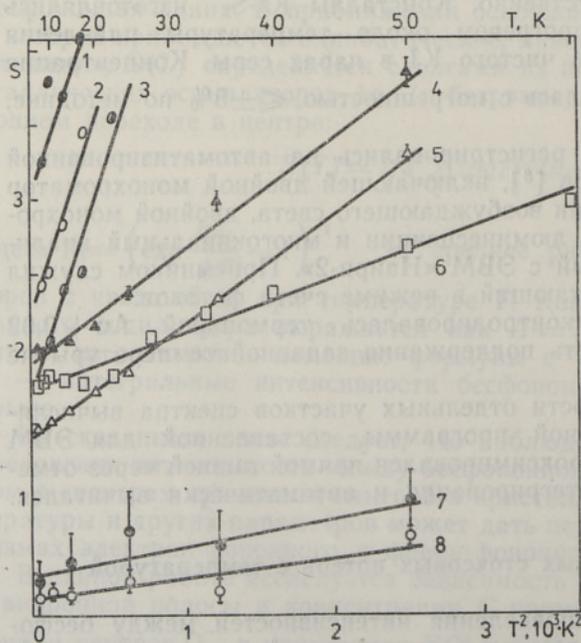


Рис. 1. Влияние температуры на спектры люминесценции кристаллов  $\text{KCl-O}_2^-$  и  $\text{KJ-S}_2^-$ .



из которого следует, что в области 4—50 К для всех изученных систем зависимость  $S(T)$  хорошо аппроксимируется параболой. Большей скорости увеличения  $S(T)$  соответствует, как правило, большее начальное значение  $S$ . Так, самый медленный рост  $S(T)$  зарегистрирован в спектре  $\text{O}_2^-$  в кристалле  $\text{CsBr}$ , для которого характерны самые малые стоксовы потери. Видно, что для вибронных полос разных номеров  $\nu$  в спектре одного кристалла наклон прямых  $S(T)$  приблизительно одинаков. Сходная зависимость  $S(T)$  наблюдается также для полос двух вибронных серий в спектре  $\text{S}_2^-$  в  $\text{KJ}^*$ .

Квадратичную зависимость  $S(T)$  легко получить в рамках основной модели, принимая дебаевское приближение для фоновой плотности (что оправдано для  $T \ll T_D$ ) [9].

Рис. 2. Суммарные стоксовы потери в спектрах люминесценции молекулярных центров в функции температуры. Аппроксимационные кривые вычислены по (2) (подгоночные параметры  $S(0)$  и  $\Theta$ ).

- 1 —  $\nu=2$  (красная серия) }  $\text{KJ-S}_2^-$ ;
- 2 —  $\nu=4$  (синяя серия) }
- 3 —  $\nu=5$  }
- 4 —  $\nu=5$  }  $\text{KCl-O}_2^-$ ,  $C(\text{O}_2^+) =$
- 5 —  $\nu=11$  }  $= 2,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ;
- 6 —  $\nu_1, \nu_2, \nu_3 = 0.3.0$ ,  $\text{KCl-NO}_2^-$ ;
- 7 —  $\nu=4$  }  $\text{CsBr-O}_2^-$ ,  $C(\text{O}_2^-) \simeq$
- 8 —  $\nu=9$  }  $\simeq 10^{18} \text{ см}^{-3}$ .

\* Две вибронные серии в спектре люминесценции  $\text{S}_2^-$  в кристалле  $\text{KJ}$ , помеченные в тексте как «синяя» и «красная», обязаны переходам на разные подуровни расщепленного в кристаллическом поле электронного состояния молекулы  $\text{S}_2^-$ .

$$S(T) = S(0) \left[ 1 + \frac{2\pi^2}{3} \left( \frac{T}{T_D} \right)^2 \right] \quad (2)$$

Однако эффективные температуры  $\Theta$ , полученные из наклона прямых на рис. 2 (см. таблицу), оказались существенно меньше дебаевских

Модельные параметры

Пара- метры	KCl-O <sub>2</sub> <sup>-</sup>		CsBr-O <sub>2</sub> <sup>-</sup>		KJ-S <sub>2</sub> <sup>-</sup>			KCl-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> <i>v</i> <sub>1</sub> , <i>v</i> <sub>2</sub> , <i>v</i> <sub>3</sub> = 0,3, 0
	<i>C</i> = 2,5 · 10 <sup>17</sup> см <sup>-3</sup>		<i>C</i> = 10 <sup>18</sup> см <sup>-3</sup>		красная серия	синяя серия		
	<i>v</i> = 5	<i>v</i> = 11	<i>v</i> = 4	<i>v</i> = 9	<i>v</i> = 2	<i>v</i> = 4	<i>v</i> = 5	

Дебаевская модель

<i>S</i> (0)	1,93	1,43	0,49	0,33	3,15	2,33	1,80	1,74
$\Theta$ , К	130,6	113,2	130,6	128,2	82,6	71,1	62,2	176,5
<i>T<sub>D</sub></i> (0), К	235,1		151,6		132,3			235,1

Одноосцилляторная модель

<i>hν</i> <sub>эфф</sub> , см <sup>-1</sup>	35	35	—	—
$\Delta q$ <sub>эфф</sub>	-2,2	-1,1	—	—
<i>d</i> <sub>эфф</sub> , см <sup>-1</sup>	-7,1	-0,9	—	—

Смешанная модель

<i>v</i> <sup>пл</sup> , см <sup>-1</sup>	12,3	14,0	17,4	—
$ \Delta q^{\text{пл}} $	0,5	0,3	1,6	—
<i>A</i> , см <sup>-1</sup>	6,2	4,2	27,4	—

температур  $T_D$  соответствующих кристаллов-оснований, причем они зависят больше от примесного центра. Так, для одного центра (O<sub>2</sub><sup>-</sup>) в разных кристаллах (KCl и CsBr) различие в значениях  $\Theta$  гораздо меньше, чем для одного и того же кристалла (KCl), но разных молекул (O<sub>2</sub><sup>-</sup> и NO<sub>2</sub><sup>-</sup>). Если учесть взаимодействие с кристаллическими колебаниями по формуле (2), используя при вычислениях значения температур  $T_D(0)$ , определенные из зависимостей удельных теплоемкостей чистых кристаллов [10, 11], то оно даст лишь часть измеренных значений  $S(T)$ . Покажем, что оставшаяся часть  $S(T)$  может быть отнесена за счет взаимодействия с псевдолокальными колебаниями.

С учетом локальных искажений фононного спектра  $S(T)$  разбивается на две части: первая учитывает влияние псевдолокальных колебаний с конечным безразмерным сдвигом  $\Delta q^{\text{пл}}$ , вторая — всех остальных колебаний в дебаевском приближении:

$$S(T) = \frac{1}{2} \sum_i |\Delta q_i^{\text{пл}}|^2 (2\bar{n}_i^{\text{пл}} + 1) + \left[ S(0) - \frac{1}{2} \sum_i |\Delta q_i^{\text{пл}}|^2 \right] \times \left[ 1 + \frac{2\pi^2}{3} \left( \frac{T}{T_D} \right)^2 \right] \quad (3)$$

Первый член в  $S(T)$  зависит от температуры через  $\bar{n}^{\text{пл}}$  — среднее для данной  $T$  число псевдолокальных осцилляторов, которое легко вычисляется. В качестве  $v^{\text{пл}}$  были взяты частоты (по одной для каждого кристалла), реально наблюдаемые в спектрах. Их значения приведены

в таблице. Эти же частоты использовались в [4,6] для объяснения уширения и сдвига бесфононных линий.

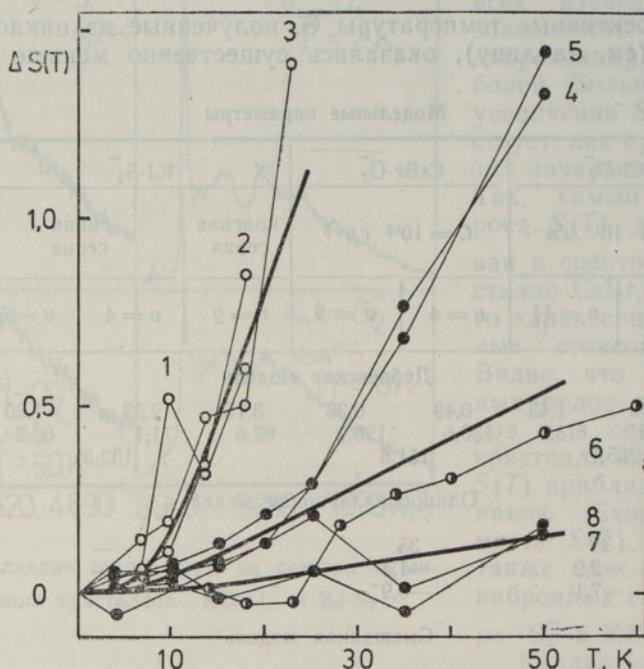


Рис. 3. Зависимость величины

$$\Delta S(T) = S(T)_{\text{изм}} - S(0) \left\{ 1 + \frac{2\pi^2}{3} \left[ \frac{T}{T_D(0)} \right]^2 \right\}$$

от температуры. Жирные кривые — результат вычислений. Остальные обозначения см. на рис. 2.

На рис. 3 показана часть экспериментальной зависимости  $S(T)$ , оставшаяся после вычета дебаевского члена. Видно, что расчетные кривые  $\Delta S(T) = \frac{1}{2} |\Delta q^{\text{пл}}|^2 \left\{ 2\bar{n}^{\text{пл}} - \frac{2\pi^2}{3} \left[ \frac{T}{T_D(0)} \right]^2 \right\}$  (жирные линии) довольно хорошо описывают непосредственно измеренное поведение  $\Delta S(T)$ . При этом наилучшее совпадение получено для систем  $S_2^-$  в KJ (кривые 1—3) и  $O_2^-$  в CsBr (кривые 7, 8). Для  $O_2^-$  в KCl (кривые 4 и 5) удовлетворительное совпадение с расчетной кривой имеется в области температур 4—25 К, поэтому следует, по-видимому, дополнительно учитывать еще какие-то колебания более высокой частоты \*\*. Параметры  $|\Delta q^{\text{пл}}|$ , а также вычисленные по ним константы линейной связи  $A$  сведены в таблицу.

Таким образом, чтобы описать изменение с температурой суммарных стоксовых потерь в спектрах молекулярных центров  $O_2^-$  и  $S_2^-$ , необходимо наряду с кристаллическими колебаниями учитывать и псевдолокальные.

\*\* Для KCl- $NO_2^-$  из-за неимения данных о частоте  $\nu^{\text{пл}}$  подгонка не производилась.

4. Зависимость суммарных стоксовых потерь от уровня возбуждения локального колебания и концентрации примесных центров

На рис. 4 изображена зависимость величины  $S$  от номера  $\nu$  вибронной полосы в серии для кристаллов  $KCl-O_2^-$  и  $CsBr-O_2^-$  при разных температурах и разных концентрациях ионов  $O_2^-$ . Как и в ранее изученных спектрах  $O_2^-$  в  $KBr$  и  $KJ$  и  $S_2^-$  в  $KJ$  [3], наблюдается уменьшение  $S$  с ростом  $\nu$ , что говорит о наличии ангармонической связи между локальным внутримолекулярным и кристаллическими колебаниями. Характер зависимости  $S(\nu)$  сохраняется и при повышении температуры (кривые 2 и 3 на рис. 4).

С использованием двойного адиабатического приближения в [3] была получена зависимость величины  $S$  от номера бесфононной линии  $\nu$  и температуры  $T$ :

$$S(\nu, T) = \frac{1}{2} \sum_i \left[ \Delta q_i - \left( \nu + \frac{1}{2} \right) \frac{d_i}{h\nu_i} \right]^2 (2\bar{n}_i + 1), \quad (4)$$

где  $d_i$  — коэффициент ангармонической связи третьего порядка между локальным и  $i$ -м кристаллическим колебаниями.

Из формулы (4) следует, что  $S(\nu)$  может пройти через минимум при достаточно больших  $\nu$ . Такой минимум отчетливо наблюдается в спектре  $O_2^-$  в  $KCl$  (см. экспериментальные точки под кривыми 1 и 4 на рис. 4). Полученные зависимости  $S(\nu)$  были аппроксимированы формулой (4) (сплошные кривые на рис. 4), где кристаллические колебания заменены одним эффективным осциллятором. Параметры  $\Delta q_{эфф}$ ,  $d_{эфф}$  и  $h\nu_{эфф}$  сведены в таблицу. Разница в смещениях  $\Delta q_{эфф}$  для кристаллов  $KCl-O_2^-$  и  $CsBr-O_2^-$  отражает наблюдаемое различие в величинах  $S$ . В итоге достигнуто достаточно хорошее согласие между теорией и экспериментом.

В спектрах  $KCl-O_2^-$  и  $CsBr-O_2^-$  наблюдалось приблизительно линейное увеличение суммарных стоксовых потерь с концентрацией ионов  $O_2^-$  для всех номеров  $\nu$ . При повышении температуры эта зависимость сглаживается. Однако вопрос о причинах,

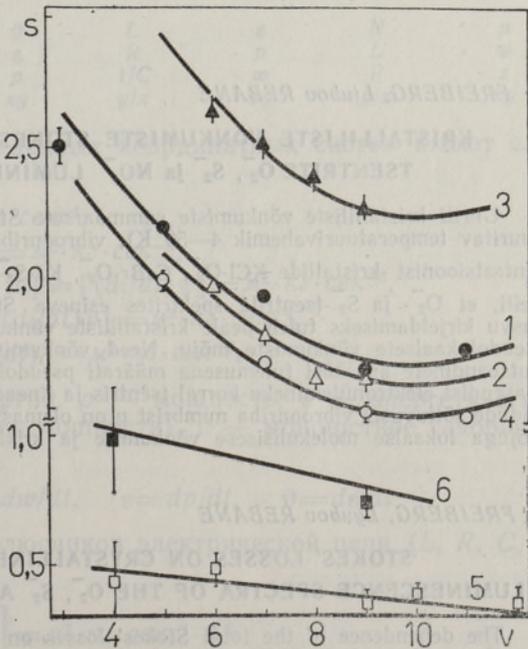


Рис. 4. Зависимость суммарных стоксовых потерь от номера вибронной серии, температуры и концентрации примесей. Сплошные кривые — результат вычислений.

1 — $T=4,2$ К	$C(O_2^-) = 1,5 \cdot 10^{19}$ см <sup>-3</sup>	} $KCl-O_2^-$ ;
2 — $T=6$ К	$C(O_2^-) \approx 8,0 \cdot 10^{18}$ см <sup>-3</sup>	
3 — $T=29$ К		
4 — $T=4,2$ К	$C(O_2^-) = 2,5 \cdot 10^{17}$ см <sup>-3</sup>	} $CsBr-O_2^-$ .
5 — $T=4,2$ К	$C(O_2^-) \approx 10^{18}$ см <sup>-3</sup>	
6 — $T=50$ К		

обуславливающих эту зависимость, остается открытым из-за недостатка экспериментального материала.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ребане К. К., Элементарная теория колебательной структуры спектров примесных центров кристаллов, М., 1968.
2. Ребане Л. А., Саари П. М., ФТТ, **12**, 1945 (1970).
3. Ребане Л. А., Сильд О. И., Хальдре Т. Ю., Изв. АН СССР, Сер. физ., **35**, 1395 (1971).
4. Ребане Л. А., Фрейберг А. М., Кони Ю. Я., ФТТ, **15**, 3318 (1973).
5. Ребане Л. А., Фрейберг А. М., Изв. АН СССР, Сер. физ., **39**, 1987 (1975).
6. Фрейберг А. М., Сб. трудов VIII Уральской конф. по спектроскопии, 1976 (в печати).
7. Фрейберг А., Кейс Х., Пярноя М., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., **23**, 391 (1974).
8. Саари П. М., Кони Ю. Я., Пентъярв Э. А., Сирк А. Э., Тезисы докладов всесоюз. науч.-техн. конф. пользователей семейства ЭВМ типа «Наири», Харьков, май 1975, Ереван—Харьков, 1975, с. 223.
9. Maradudin A. A., Solid State Physics, **18**, 273; **19**, 1, New York—London, 1966 (русс. перевод: Марадудин А., Дефекты и колебательный спектр кристаллов, М., 1968).
10. Lewis J. T., Lehoczky A., Briscoe C. V., Phys. Rev., **161**, 877 (1967).
11. Sorai M., J. Phys. Soc. Japan, **25**, 421 (1968).

Институт физики  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
29/III 1976

A. FREIBERG, Ljubov REBANE

### KRISTALLILISTE VÖNKUMISTE STOKESI KAOD MOLEKULAARSETE TSENTRITE $O_2^-$ , $S_2^-$ ja $NO_2^-$ LUMINESTSENTSISPEKTRITES

Uuriti kristalliliste võnkumiste summaarsete Stokesi kadude sõltuvust temperatuurist (uuritav temperatuurivahemik 4—50 K), vibroonriba numbrist  $\nu$  ja lisanditsentrite kontsentratsioonist kristallide  $KCl-O_2^-$ ,  $CsBr-O_2^-$ ,  $KJ-S_2^-$  ja  $KCl-NO_2^-$  luminestsentsispektrites.

Leiti, et  $O_2^-$ - ja  $S_2^-$ -tsentrite spektrites esineva Stokesi kadude temperatuurist sõltuva kasvu kirjeldamiseks tuleb peale kristalliliste võnkumiste arvestada ka madalsageduslike pseudolokaalsete võnkumiste mõju. Need võnkumised on spektrites otseselt jälgitavad. Katseandmete analüüsi tulemusena määrati pseudolokaalsete ostsillaatorite nihe tasakaaluasendist elektronilemineku korral tsentris ja lineaarse seose konstandid. Leiti, et Stokesi kadude sõltuvusel vibroonriba numbrist  $\nu$  on olemas miinimum; see seletub anharmoonilise mõjuga lokaalse molekulisese võnkumise ja kristalliliste võnkumiste vahel.

A. FREIBERG, Lyubov REBANE

### STOKES' LOSSES ON CRYSTALLINE VIBRATIONS IN THE LUMINESCENCE SPECTRA OF THE $O_2^-$ , $S_2^-$ AND $NO_2^-$ MOLECULAR CENTRES

The dependence of the total Stokes' losses on crystalline vibrations on temperature (in the region of 4—50 K), the vibrational number  $\nu$ , and on the concentration of impurity centres in the luminescence spectra of the  $KCl-O_2^-$ ,  $CsBr-O_2^-$ ,  $KJ-S_2^-$  and  $KCl-NO_2^-$  crystals were investigated. It was found that, in order to explain the temperature rise of Stokes' losses in the spectra of the  $O_2^-$  and  $S_2^-$ -centres, alongside with crystalline vibrations, also low-frequency pseudolocal vibrations must be taken into account. The latter were directly observed in the spectra. As a result of the analysis of experimental data, the shift of the pseudolocal oscillators from their equilibrium position in the case of electronic transition in the centre, and the linear interaction constants were estimated. For the first time in the systems under study, a minimum in the curve of Stokes' losses dependence on the number  $\nu$  was observed. Its existence was explained by the presence of an anharmonic interaction between local internal molecular vibration and the crystalline ones.