

В. САЛОМАТОВ

О ВОЗМОЖНОСТИ ЗАМЕЩЕНИЯ ПРИМЕСНЫМ КАТИОНОМ  
АНИОНОВ В ЩЕЛОЧНОГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛАХV. SALOMATOV. ANIONIDE ASENDAMISE VOIMALIKKUSEST LISANDIKATIOONI POOLT LEELIS-  
HALOGENIIDKRISTALLIDESV. SALOMATOV. ON THE POSSIBILITY OF THE SUBSTITUTION OF ANIONS BY IMPURITY  
CATIONS IN ALKALI HALIDE CRYSTALS

Интенсивное изучение примесных центров и центров окраски приводит к отождествлению оптических спектров все более сложных центров. Нам хочется обратить внимание на одну новую возможную модель центров, образованных ионами двухвалентных редкоземельных активаторов, в щелочногалоидных кристаллах. В обычных моделях этих центров (активатор в катионном узле (000), ассоциированный с расположенной в одном из узлов (1, 1, 0), (2, 0, 0), (2, 1, 1) катионной вакансией) интерпретация некоторых экспериментальных данных встречает трудности. В первую очередь это относится к сильной зависимости спектров излучения от катионов основания при весьма слабом влиянии анионов основания. Эта закономерность проявляется четко при сравнении данных [1] о положении максимумов полос излучения основных европиевых центров в различных щелочногалоидных кристаллах. Например, максимум полосы излучения  $\text{Eu}^{2+}$  смещается на  $\sim 10$  нм при переходе от NaBr к KBr, а при переходе от NaBr к NaCl смещения практически нет.

Скачкообразное изменение положения максимума полосы люминесценции  $\text{Eu}^{2+}$  с изменением катиона основного вещества в щелочногалоидных кристаллах, активированных хлоридом трехвалентного европия при взрывном воздействии, отмечено в [2].\*

Эти экспериментальные данные можно было бы объяснить, предположив, что наряду с обычными существуют центры, где ион  $\text{TR}^{2+}$  занимает анионный узел решетки.

Поэтому исследуем возможность образования центров с  $\text{TR}^{2+}$  в анионном узле решетки, предполагая в кристалле существование элементов, способных обеспечить компенсацию избыточных зарядов (вакансии, дырки).

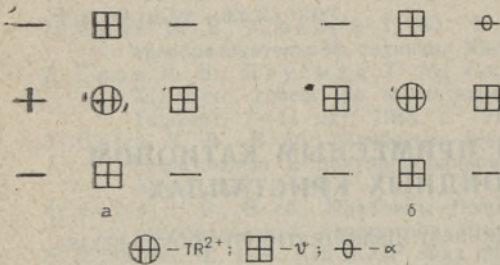
Грубые заключения об энергетической выгоде того или иного центра можно сделать, рассматривая использованную в [3, 4] модель точечных зарядов в узлах идеальной решетки, помещенных в среду с диэлектрической постоянной  $\epsilon$ . Отметим, что рассчитанная с помощью такой модели энергия связи комплекса из трех заряженных примесей и трех вакансий согласуется с экспериментом [3, 4].

\* Авторы [2] считают это следствием замещения примесью катиона основания.

Энергия образования центра  $\Delta W$  складывается из разности энергий взаимодействия с кристаллом примесного и замещенного ионов и суммы энергий связи остальных элементов комплекса [5].

Сравним  $\Delta W$  для следующих четырех центров:

- a)  $TR^{2+}$  в катионном узле решетки;  
 б)  $TR^{2+}$  в катионном узле решетки, ассоциированный с соседней катионной вакансией;



Структура рассматриваемых центров в плоском сечении.

$v$  — катионная вакансия;  $\alpha$  — анион, на котором локализована дырка.

- с)  $TR^{2+}$  в анионном узле решетки, окруженный тремя катионными вакансиями (см. рисунок, а);

- д)  $TR^{2+}$  в анионном узле решетки, окруженный компланарно четырьмя катионными вакансиями с захваченной дыркой (см. рисунок, б).

Модели *b, c, d* отвечают локальной компенсации избыточных зарядов.

Элементарный расчет дает следующие результаты\*\* ( $a = 1,748$  — постоянная Маделунга,  $a$  — расстояние между ближайшими ионами):

$$\Delta W^{(a)} = -\frac{ae^2}{\epsilon a} = -1,75 \frac{e^2}{\epsilon a};$$

$$\Delta W^{(b)} = \left( -a - \frac{1}{\sqrt{2}} \right) \frac{e^2}{\epsilon a} = -2,46 \frac{e^2}{\epsilon a};$$

$$\Delta W^{(c)} = \left( 3a - 9 + \sqrt{2} + \frac{1}{2} \right) \frac{e^2}{\epsilon a} = -1,84 \frac{e^2}{\epsilon a};$$

$$\Delta W^{(d)} = \left( 3a - 13 - \frac{2}{\sqrt{5}} + \frac{7}{\sqrt{2}} \right) \frac{e^2}{\epsilon a} = -3,70 \frac{e^2}{\epsilon a}.$$

Например, в KCl ( $\epsilon = 4,64$ ) энергия образования указанных центров будет (в эв):  $\Delta W^{(a)} = -1,7$ ;  $\Delta W^{(b)} = -2,4$ ;  $\Delta W^{(c)} = -1,8$ ;  $\Delta W^{(d)} = -3,6$ .

Представляется маловероятным, чтобы учет неточечных взаимодействий и искажения решетки изменил явную энергетическую выгодность центров типа *b* и *d*. Центр *b* отвечает обычной, а центр *d* — предлагаемой нами новой модели.

Для тех редкоземельных активаторов, валентность которых может быть равна 3 или 2, необходимая для образования центра типа *d* дырка может создаваться при изменении валентности трехвалентного активатора. Об этом, по-видимому, свидетельствует [6] процесс получения фосфоров с Eu. Возможно, что при образовании таких центров играют роль тройки вакансий типа  $(+ - +)$  [7]. Существование сильно связанной в центре дырки может объяснить высокую вероятность электронной рекомбинационной люминесценции [1]. Предположение о существовании таких центров не противоречит данным ЭПР [8] и результатам исследований эффекта Зеемана [9], так как дырка может обусловить симметрию  $C_{2v}$  центра с выделенной осью [110].

\*\* Для однозарядного примесного катиона в анионном узле между двумя катионными вакансиями получается  $\Delta W = \left( 2a - 3\frac{1}{2} \right) \frac{e^2}{\epsilon a} = -0,004 \frac{e^2}{\epsilon a}$ .

В центре  $d$  имеется заметное ослабление связи  $TR^{2+}$  с окружением и, вероятно, возможна нестабильность примеси в узле решетки [10] с вытекающими отсюда интересными явлениями.

Автор благодарен Н. Кристофелю за руководство работой, в ходе которой возникла изложенная идея.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Parfianovich I. A., Shuraleva E. I., Ivakhnenko P. S., J. Luminescence, 1—2, 657 (1970).
2. Лапшин А. И., Бацанов С. С., Ж. приклад. спектр., 8, 1033 (1968).
3. Cook J. S., Dryden J. S., Proc. Phys. Soc., 80, 479 (1962).
4. Crawford J. H., J. Phys. Chem. Solids, 31, 399 (1970).
5. Кристофель Н., Саломатов В., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., 17, 324 (1968).
6. Kun Z. K. et al., J. Phys. Chem. Solids, 29, 895 (1968).
7. Fuller R. J., Reily M. H., J. Phys. Chem. Solids, 30, 457 (1969).
8. Röhrig R., Phys. Letters, 16, 20 (1965).
9. Fong F. K. et al., J. Luminescence, 1—2, 823 (1970).
10. Кристофель Н. Н., Завт Г. С., ФТТ, 9, 1582 (1967).

Иркутский государственный университет  
им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию  
1/IV 1971

EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. 21. KÕIDE  
FÜSIKA \* МАТЕМАТИКА. 1972, NR. 1

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ 21  
ФИЗИКА \* МАТЕМАТИКА. 1972, № 1

УДК 535.343.2

*Т. МАУРИНГ*

### СТРУКТУРА ФОНОННОГО КРЫЛА В ИК СПЕКТРЕ ПОГЛОЩЕНИЯ КРИСТАЛЛА KJ-SH<sup>-</sup>

*T. MAURING. FOOONKORVALRIBA STRUKTUUR KJ-SH<sup>-</sup> KRISTALLI IP NEELDUMISSPEKTRIS*  
*T. MAURING. STRUCTURE OF THE PHONON SIDEBAND IN THE IR ABSORPTION SPECTRUM*  
*OF KJ-SH<sup>-</sup>*

В работе [1] были обнаружены фононные крылья, простирающиеся в обе стороны от основной линии поглощения SH<sup>-</sup>. Цель настоящей работы — провести более подробное изучение структуры этих крыльев на образце KJ-SH<sup>-</sup>.

Типичный спектр поглощения молекулярного иона SH<sup>-</sup> в кристалле KJ представляет собой широкую полосу, в которой уже при комнатной температуре можно различить два компонента: саму линию, обусловленную колебанием вдоль связи S—H, и широкие побочные полосы некой структуры, расположенные по обе стороны от основной линии