

Н. КРИСТОФЕЛЬ

## К ИНТЕРПРЕТАЦИИ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ ИЗОСТРУКТУР В СМЕШАННЫХ ЩЕЛОЧНОГАЛОИДНЫХ ФОСФОРАХ

В последнее время в физике центров окраски интенсивно изучаются различные анизотропные свойства (см., например, [1]). Удобными объектами для создания набора анизотропных центров люминесценции являются щелочногалогидные фосфоры, активированные тяжелыми металлами. Были исследованы спектры поглощения [2, 3] и излучения [2-5] подобных систем.

В работе [3] при 20°К подробно изучен спектр поглощения смешанных кристаллов КВг·КJ-П в области А-полос в достаточно широком интервале соотношения концентраций оснований. Спектр поглощения показывает четыре максимума на интенсивном фоне ( $A_i, i=0, \dots, 3$ ). Авторы [3] приписывают их различным конкретным изоструктурам (всего таковых здесь может быть восемь) окружения активатора. Предполагается определяющая роль взаимодействия  $p$ -электрона возбужденного состояния  ${}^3F_{1u}$  с направленной соответствующим образом парой соседних анионов. В такой интерпретации  $A_0$ -полоса относится к  $x, y$ -поглощению центра с одним тяжелым анионом и к невозмущенному центру с легкими анионами. Соответственно  $A_1$  отвечает  $z$ -переходу в центре \*  $C_{2v}$  с тремя  $J^-$ ;  $A_2$  —  $z$ -переходу в центре  $C_{2v}$  с двумя  $J^-$  и  $A_3$  —  $z$ -переходу в  $D_{4h}$ -центре с двумя  $J^-$ .

Ниже экспериментальные данные работы [3] сопоставлены с формулами для энергий поглощения различных изоструктур, которые нетрудно получить на основании результатов работы [6]. При этом считаем, что электронное облако активатора перекрывается только с ближайшими соседями, а ионы фиксированы в своих равновесных положениях. Последнее предположение позволяет приблизительно рассмотреть энергии поглощения, но исключает возможность расчета положения полос излучения. Несмотря на различный характер искажения решетки в различных изоструктурах, величины, характеризующие взаимодействие активатора с определенным типом аниона в различных изоструктурах, можно считать примерно одинаковыми, так как активатор «навязывает» определенное расстояние до соседнего аниона данного типа [7].

Энергия поглощения  $\mu$ -го компонента ( $\mu = x, y, z$ ) А-полосы в определенной изоструктуре может быть представлена в виде

$$\Delta E_{\mu} = \Delta W_0 + \sum_g \Delta W_g^{\text{окт}} + \sum_g \{ \cos^2 \Theta_g^{\mu} W_g^{\parallel} + \sin^2 \Theta_g^{\mu} W_g^{\perp} \} + \\ + \frac{e^2}{5} \sum_g [2 \cos^2 \Theta_g^{\mu} - \sin^2 \Theta_g^{\mu}] F_g. \quad (1)$$

\* Предполагаемому эквивалентным  $z$ -переходу в центре с одним  $J^-$ . Интерпретация  $A_0$ - и  $A_1$ -полос как переходов в центре с одним чужеродным анионом впервые дана в [2].

Здесь индекс  $g$  нумерует соседей активатора,  $\Theta_g^{\mu}$  — угол между векторами  $\vec{R}_{0g}$  (примесь-сосед) и  $\vec{R}_\mu$  (ориентация  $\rho$ -функции),  $\Delta W_0$  — разность «внутренней» энергии активатора в  ${}^3F_{1u}$ - и  ${}^1A_{1g}$ -состояниях;

$$\Delta W_g^{\text{ост}} = \Delta W_S + \Delta W_{\text{обм}} + \Delta W_{\text{эл}}^* + \Delta W_B^*,$$

где  $\Delta W_S$  и  $\Delta W_{\text{обм}}$  означают разность энергий взаимодействия «остова» иона активатора в конфигурации  $ns^1$  с ионом  $g$  и соответствующей энергии для основного состояния ( $ns^2$ ), причем для энергий электростатической поправки и Ван-дер-Ваальса сюда включена и симметричная часть взаимодействия  $np^1$ -электрона (что обозначается звездочкой). Величины  $W^{\parallel, \perp}$  дают соответственно сумму  $S$ -энергии и обменной энергии  $np^1$ -электрона с параллельно и перпендикулярно ориентированным ионом плюс анизотропная часть  $W_B$  для  $np^1$ -электрона. Наконец,  $F_g$  описывает кулоновское взаимодействие неизоотропно распределенного заряда на примесном ионе с ионом  $g$  (анизотропная часть  $W_{\text{эл}}$ ). Более подробно о смысле используемых величин см. в [6, 7].

Обозначив величины, относящиеся к взаимодействию с более легким анионом, строчными, а с более тяжелыми — прописными буквами, введем параметры

$$\begin{cases} a = \Delta \omega^{\text{ост}} - \Delta W^{\text{ост}} \\ b = \omega^{\parallel} - W^{\parallel} \\ c = \omega^{\perp} - W^{\perp} \\ d = \frac{e^2}{5} (F - f) \end{cases} \quad (2)$$

и выберем нуль энергии при половине расстояния  $3(\Delta \omega^{\text{ост}} + \Delta W^{\text{ост}}) + \omega^{\parallel} + 2\omega^{\perp} + W^{\parallel} + 2W^{\perp}$  — между энергиями поглощения (соответствующими максимумам полос) «чистых» систем с легкими и тяжелыми анионами. Тогда энергии рассматриваемых электронных переходов в различных изоструктурных центрах будут следующими:

$$0J^-(O_h) \quad \Delta E_{x,y,z} = 3a + b + 2c = l_1 + \frac{l_2}{2}, \quad (3)$$

$$1J^-(C_{4v}) \quad \begin{cases} \Delta E_z = 2a + 2c + 2d = l_2 \\ \Delta E_{x,y} = 2a + b + c - d = l_1, \end{cases} \quad (4)$$

$$2J^-(C_{2v}) \quad \begin{cases} \Delta E_{z,y} = a + c + d = \frac{l_2}{2} \\ \Delta E_x = a + b - 2d = l_1 - \frac{l_2}{2}, \end{cases} \quad (5)$$

$$2J^-(D_{4h}) \quad \begin{cases} \Delta E_z = a - b + 2c + 4d = -l_1 + \frac{3}{2}l_2 \\ \Delta E_{x,y} = a + b - 2d = l_1 - \frac{l_2}{2}, \end{cases} \quad (6)$$

$$3J^-(C_{3v}) \quad \Delta E_{x,y,z} = 0, \quad (7)$$

$$3J^-(C_{2v}) \quad \begin{cases} \Delta E_z = 0 \\ \Delta E_x = -b + c + 3d = l_2 - l_1 \\ \Delta E_y = b - c - 3d = l_1 - l_2, \end{cases} \quad (8)$$

$$4J^-(C_{2v}) \begin{cases} \Delta E_{z,x} = -a - c - d = -\frac{l_2}{2} \\ \Delta E_y = -a - b + 2d = -l_1 + \frac{l_2}{2}, \end{cases} \quad (9)$$

$$4J^-(D_{4h}) \begin{cases} \Delta E_z = -a + b - 2c - 4d = l_1 - \frac{3}{2}l_2 \\ \Delta E_{x,y} = -a - b + 2d = -l_1 + \frac{l_2}{2}, \end{cases} \quad (10)$$

$$5J^-(C_{4v}) \begin{cases} \Delta E_z = -2a - 2c - 2d = -l_2 \\ \Delta E_{x,y} = -2a - b - c + d = -l_1, \end{cases} \quad (11)$$

$$6J^-(O_h) \quad \Delta E_{x,y,z} = -3a - b - 2c = -l_1 - \frac{l_2}{2}. \quad (12)$$

Полученные энергии для эквивалентных центров с одинаковым числом «чужеродных» анионов симметричны относительно  $\Delta E = 0$ . В результате принятых упрощений имеются вырождения фактически случайного характера (см., например, (7)). Интересно, что величина расщеплений в одном центре имеет такой же порядок, как и расстояния между полосами разных центров. Это приводит к весьма сложной структуре спектра в целом.

Если использовать экспериментально определенные положения полос  $A_0$  и  $A_1$  ( $l_1$  и  $l_2$  соответственно), интерпретация которых, как отвечающих  $x$ ,  $y$  и  $z$ -переходам в  $1J^-(C_{4v})$ -центре\*, наиболее достоверна, то остальные энергии (3—12) можно выразить через эти параметры. При этом

$$L = \Delta E(0J^-) - \Delta E(6J^-) = 2l_1 + l_2, \quad (13)$$

что позволяет проверить применимость нашей (достаточно упрощенной и приближенной) теории на двух других достоверно интерпретируемых\*\* полосах. Для системы  $KBr \cdot KJ-Tl$  согласно [3] имеем  $l_1 = 0,18$ ;  $l_2 = 0,05$  (эв), а  $L = 4,81 - 4,41 = 0,40$  (эв), так что (13) в пределах погрешности определения положений максимумов из экспериментальных данных выполняется\*\*\*. Экспериментально положение  $A_2$ - и  $A_3$ -полос соответственно  $-0,06$  и  $-0,17$  (эв). Из (11) следует, что энергии поглощения в центре  $5J^-(C_{4v})$  весьма близки к этим значениям. Однако общий характер спектра системы при достаточной концентрации  $KJ$  нам удалось согласовать с формулами (3—12) лишь в предположении, что изоструктуры с тремя анионами каждого типа возникают с малой вероятностью. В противном случае должно наблюдаться интенсивное поглощение между  $A_1$ - и  $A_2$ -полосами, которое, по всей вероятности, не позволило бы их разграничить. Такое предположение, видимо, не лишено основания, поскольку в «тройных» изоструктурах возникает интенсивное отталкивание между более тяжелыми анионами.\*\*\*\* Учитывая еще энергетическую выгоду ассоциирования  $J^-$  с  $Tl^+$  [3—5], можно действительно ожидать, что за счет «тройных» изоструктур будут возникать дополни-

\* Этот центр аналогичен так наз.  $F_A$ -центру, состоящему из  $F$ -центра, в ближайшем окружении которого имеется чужеродный катион [8].

\*\* Фактических положений  $A_0$ - и  $A_3$ -полос в чистых фосфорах.

\*\*\* Соотношение (13) выполняется с достаточной точностью и экспериментальными данными [3] по системе  $KCl \cdot KJ-Tl$ .

\*\*\*\* С этой точки зрения и вероятность возникновения центров типа  $2J^-(C_{2v})$  должна быть несколько подавлена.

тельные изоструктуры с другим содержанием J<sup>-</sup>. В этой связи примечательно, что при исследовании поляризации излучения при комнатных температурах смешанного фосфора в условиях, в которых могли бы присутствовать все изоструктуры, не были обнаружены осцилляторы, ориентированные по осям C<sub>3</sub> и C<sub>2</sub> [4].

Тогда в нашей интерпретации вклады в A<sub>0</sub>-полосу дают следующие центры и переходы: 0J<sup>-</sup>, 1J<sup>-</sup>(x, y), 2J<sup>-</sup>(D<sub>4h</sub>; x, y), 2J<sup>-</sup>(C<sub>2v</sub>; x); в A<sub>1</sub>-полосу: 1J<sup>-</sup>(C<sub>4v</sub>; z), 2J<sup>-</sup>(C<sub>2v</sub>; z, y), в A<sub>2</sub>-полосу: 5J<sup>-</sup>(C<sub>4v</sub>; z), 4J<sup>-</sup>(C<sub>2v</sub>; z, x) и в A<sub>3</sub>-полосу: 6J<sup>-</sup>, 5J<sup>-</sup>(x, y), 4J<sup>-</sup>(D<sub>4h</sub>; x, y), 4J<sup>-</sup>(C<sub>2v</sub>; y). z-переходы в 4J<sup>-</sup>(D<sub>4h</sub>)- и 2J<sup>-</sup>(D<sub>4h</sub>)-центрах лежат по энергиям соответственно между A<sub>0</sub>- и A<sub>1</sub>-, A<sub>2</sub>- и A<sub>3</sub>-полосами.

Наши результаты подтверждают интерпретацию авторов [2, 3] для коротковолновой части спектра поглощения изоструктур (A<sub>0</sub>- и A<sub>1</sub>-полосы), а для длинноволновой части (A<sub>2</sub>- и A<sub>3</sub>-полосы) предлагается «симметричная» интерпретация.

Автор благодарен Ф. Клементу и Л. Лембра за обсуждение работы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Феофилов П. П., Изв. АН СССР. Сер. физ., **31**, 788 (1967).
2. Зазубович С. Г., Соовик Х. А., Тр. ИФА АН ЭССР, № 26, 38 (1964).
3. Kleeman W., Fischer F., Z. Phys., **197**, 75 (1966).
4. Клемент Ф. Д., Лембра Л. А., Изв. АН СССР, **30**, 692 (1966).
5. Клемент Ф. Д., Тейсс Л. А., Тр. ИФА АН ЭССР, № 14, 76 (1961).
6. Кристофель Н. Н., Годкалнс А., Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-матем. и техн. наук, **14**, 507 (1965).
7. Кристофель Н. Н., Тр. ИФА АН ЭССР, № 10, 3 (1959); № 11, 180 (1960).
8. Lüty F., Z. Phys., **165**, 17 (1961).

Институт физики и астрономии  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
9/X 1967

N. KRISTOFFEL

#### LEELISHALOGEEEN-SEGUFOSFOORIDE ISOSTRUKTUURIDE NEELDUMISSPEKTRITE INTERPRETATSIOONIST

KBr·KJ-Tl-tüüpi fosfooride jaoks on arvatud A-üleminekute energiad mitmesugustes isostruktuursetes tsentrites. Need avaldatakse eksperimentaalselt määratud A<sub>0</sub>- ja A<sub>1</sub>-neeldumisribade maksimumide asukoha kaudu. Võrdlusel neeldumisribade asukohaga vastavates komponendifosfoorides saadud andmed õigustavad teooria rakendatavust. Esitatakse segufosfooride neeldumisspektrite interpretatsioon, mis kinnitab tõdes [2, 3] A<sub>0</sub>- ja A<sub>1</sub>-ribade jaoks eeldatud. A<sub>2</sub>- ja A<sub>3</sub>-ribade jaoks on tõenäoline «sümmeetriline» interpretatsioon. Võrdse raskete ja kergete anioonide arvuga isostruktuurid esinevad nähtavasti vähese tõenäosusega.

N. KRISTOFFEL

#### ON THE INTERPRETATION OF THE ABSORPTION SPECTRA OF ISOSTRUCTURES IN MIXED ALKALI HALIDE PHOSPHORS

For KBr·KJ-Tl type phosphors, the energies of A transitions in various isostructural centers are calculated. They are expressed in terms of measured A<sub>0</sub> and A<sub>1</sub> absorption band positions. The comparison with the band positions of unmixed phosphors demonstrates the applicability of the theory. The interpretation of the absorption spectra of mixed phosphors is given, which confirms the one given in [2, 3] for A<sub>0</sub> and A<sub>1</sub> bands. For A<sub>2</sub> and A<sub>3</sub> bands, the "symmetrical" interpretation is probable. The isostructures equally populated with bare and light anions seem to have a small probability of appearance.