

Ремизов и Мусьякаева не приводят сведений, характеризующих примененную в их работе вычислительную процедуру. Вряд ли ими использовался частный аналитический

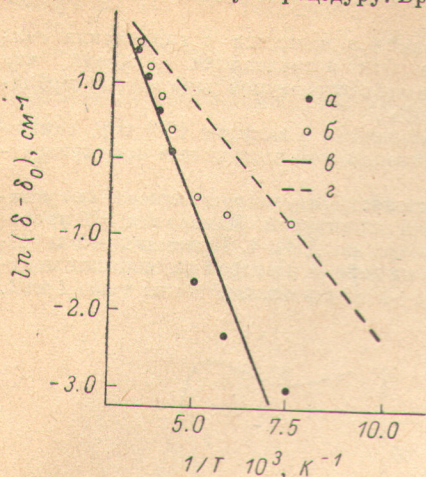


Рис. 1. Зависимость  $\ln(\delta - \delta_0)$  от обратной температуры для линии  $921 \text{ см}^{-1}$  нитрометана.

*a* — расчет по нашему методу; *б* — данные [2] при  $\delta_0 = 3.5 \text{ см}^{-1}$ ; *в* — результаты наших расчетов; *г* — соответствует энергии активации  $1.2 \text{ ккал/моль}$ , вычисленной в [2].

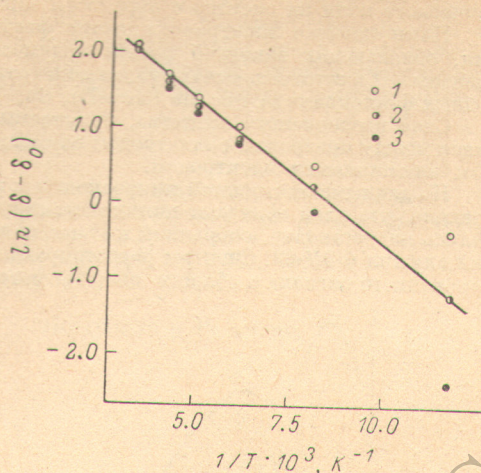


Рис. 2. Зависимость  $\ln(\delta - \delta_0)$  от обратной температуры для линии  $1402 \text{ см}^{-1}$  метилтрихлоростаннана.

1 — при  $\delta_0 = 7.5 \text{ см}^{-1}$  (согласно [2]), 2 — при  $\delta_0 = 7.9 \text{ см}^{-1}$  (согласно нашему расчету), 3 — при  $\delta_0 = 8.1 \text{ см}^{-1}$ .

прием обработки ТЗ, требующий наличия значений функции  $(\delta)$  при равноотстоящих значениях аргумента (температуры) [3, 4]. Изложенное нами позволяет заключить, что расчеты  $\delta_0$  и  $U_\tau$  выполнены ими ошибочно. Разумеется, на приводимые нами результаты могло повлиять то обстоятельство, что числовые значения ширины линий были сняты с графиков работы [2]. Однако во всяком случае для нитрометана подобное возражение отпадает, ибо различие  $U_\tau$ , приводимых здесь и в [2], слишком велико.

#### Литература

- [1] F. J. Bartoli, T. A. Litovitz. *J. Chem. Phys.*, **56**, 404, 1972.
- [2] А. Б. Ремизов, Р. Х. Мусьякаева. *Опт. и спектр.*, **38**, 399, 1975.
- [3] А. В. Раков. *Тр. ФИАН*, **27**, 111, 1964.
- [4] С. А. Кириллов, И. Я. Ривелис. *Ж. прикл. спектр.*, **19**, 934, 1973.
- [5] Ю. К. Делимарский, С. А. Кириллов. *ДАН УРСР*, сер. Б, **1017**, 1972, 248, 1973; *ТЭХ*, **10**, 201, 1974.
- [6] С. А. Кириллов, Б. М. Воронин. *ТЭХ*, **10**, 390, 1974.
- [7] В. Хорлбекк, Ю. К. Делимарский, С. А. Кириллов. *Опт. и спектр.*, **37**, 802, 1974.
- [8] С. А. Кириллов, Ю. К. Делимарский. *ТЭХ*, **11**, 130, 1975.

Поступило в Редакцию 28 мая 1976 г.

УДК 535.34+535.215

## ОСОБЕННОСТИ ЭКСИТОННОГО ЭЛЕКТРОПОГЛОЩЕНИЯ ВО ФТАЛОЦИАНИНАХ ВАНАДИЛА И ГИДРОКСИЛА ГАЛЛИЯ

Ш. Ш. Башкиров, Л. С. Волкова и В. В. Парфенов

Электрические и магнитные свойства молекулярных кристаллов, к которым относятся фталоцианин и его металлические комплексы, определяются экситонными состояниями с переносом заряда [1]. Наблюдение полос, отвечающих экситонам с переносом заряда, в оптических спектрах поглощения связано с большими экспериментальными трудностями [2], которые удается преодолеть путем применения методов модуляции и то, что числовые значения ширины взяты из графиков работы [2]. Окончательное решение этого вопроса затруднительно, поскольку погрешности измеренных ширины и методы учета аппаратных искажений в работе [2] не обсуждаются.



ционной спектроскопии [3, 4]. Авторы работы [4] считают, что наблюдавшийся ими спектр электропоглощения (ЭП) фталоцианина меди связан с влиянием внешнего электрического поля на экситон с переносом заряда.

Нами изучено электропоглощение фталоцианинов ванадила и гидроксила галлия, обладающих заметной фотопроводимостью. Эти исследования показали, что спектры ЭП в этих веществах существенно отличаются от спектров ряда металлопроизводных фталоцианина  $\text{Phc Me}$  ( $\text{Me}=\text{Zn}, \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}$ ).

Слой исследуемого вещества, получаемый возгонкой в вакууме  $10^{-5}$  тор, заключался между прозрачным электродом из  $\text{SnO}_2$  на стеклянной подложке и полупрозрачным алюминиевым электродом.

По данным электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа было установлено, что слои обладают поликристаллической структурой. Измерения ЭП проводились на установке, собранной на базе монохроматора ДМР-4. Приемником излучения служил ФЭУ-62. Спектры регистрировались на первой и второй гармониках модулированного сигнала в области энергий фотона  $1 \div 2$  эВ с разрешением не хуже 2 мэВ.

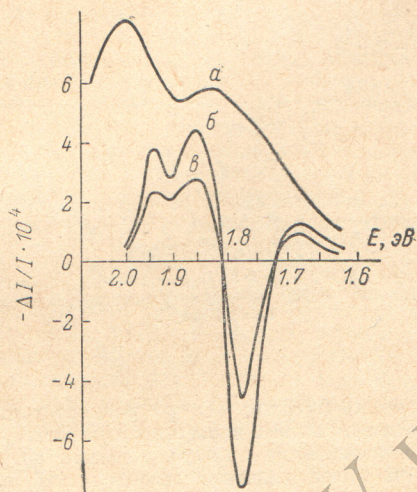


Рис. 1. Спектр электропоглощения и оптической плотности фталоцианина никеля.

$a$  — оптическая плотность (в отн. ед.),  
 $b$  — спектр электропоглощения в поле  $F=3.2 \cdot 10^5$  В/см,  $\epsilon$  — спектр электропоглощения в поле  $F=2.4 \cdot 10^5$  В/см.

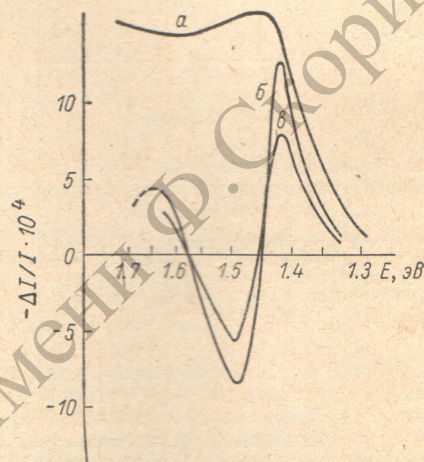


Рис. 2. Спектр электропоглощения и оптической плотности фталоцианина ванадила.

$a$  — оптическая плотность (в отн. ед.),  
 $b$  — спектр электропоглощения в поле  $F=4 \cdot 10^5$  В/см,  $\epsilon$  — спектр электропоглощения в поле  $F=3.2 \cdot 10^5$  В/см.

Спектры ЭП исследованных веществ можно разделить на две группы. Спектры фталоцианинов  $\text{Zn}, \text{Cu}, \text{Co}$  подобны спектру ЭП фталоцианина никеля (рис. 1). Амплитуда отрицательного пика с ростом напряженности поля ( $F$ ) растет, как  $F^2$ , амплитуды остальных пиков слабее зависят от поля ( $F^n$ , где  $n=1.6 \div 1.7$ ). Насыщения в полях до  $8 \cdot 10^5$  В/см не происходило. Наблюдалось лишь незначительное уширение отрицательного пика с ростом напряженности поля; при этом сдвига его не происходит. Положение отрицательного пика в спектре ЭП соответствует в этом случае положению экситонной линии  $E_0$ . Для фталоцианинов цинка, меди, никеля, кобальта  $E_0$  равно соответственно 1.56, 1.71, 1.78, 1.79 эВ.

В спектрах ЭП фталоцианина ванадила и фталоцианина гидроксила галлия наблюдается положительный пик на длинноволновом краю и примерно равный ему по интенсивности отрицательный пик (рис. 2). Амплитуда обоих пиков зависит от поля квадратично. Нуль спектра с ростом поля сдвигается в сторону меньших энергий. Форма спектров ЭП обоих фталоцианинов может интерпретироваться как сдвиг экситонной полосы во внешнем поле в сторону низких энергий. Положение экситонной полосы ( $E_0$ ) и сдвиг ее в поле ( $\Delta$ ) были вычислены в предположении лорентцевой формы полосы поглощения по соотношениям, предложенным в [5]. По штарковскому сдвигу был определен радиус экситона ( $a_{ex}$ ) и энергия связи экситонного состояния ( $E_{ex}$ ) (см. таблицу). При такой величине радиуса экситона возбужденный электрон будет

	$E_0$ , эВ	$\Delta$ , мэВ $F = 4 \cdot 10^5$ В/см	$a_{ex}$ , Å	$E_{ex}$ , мэВ
PhcVO	1.450	$14 \pm 2$	$9.0 \pm 1.5$	162
PhcGaOH	1.732	$12 \pm 2$	$8.5 \pm 1.5$	174



локализован на молекулах первой координационной сферы иона и интерпретация спектра ЭП как результат действия поля на экситонное состояние с переносом заряда представляется достаточно правомерной. В пользу этого предположения говорит и тот факт, что сигнал ЭП и фотопроводимость фталоцианина гидроксила галлия значительно возрастает после термообработки образца, которая по данным электронной микроскопии, увеличивает примерно на порядок размеры зерен в поликристаллической пленке.

### Литература

- [1] Л. А. Блюменфельд, В. А. Бендерский. ЖСХ, 4, 405, 1963.
- [2] Ф. Гутман, Л. Лайонс. Органические полупроводники. «Мир», М., 1970.
- [3] Л. М. Блинов, Н. А. Кириченко. ФТТ, 12, 1574, 1970.
- [4] Л. М. Блинов, Н. А. Кириченко. ФТТ, 14, 2490, 1972.
- [5] H. Lange, F. Gutsche. Phys. St. Sol., 32, 293, 1969.

Поступило в Редакцию 1 июня 1976 г.

УДК 539.184.27+546.664-128

## ШТАРКОВСКАЯ СТРУКТУРА СПЕКТРА ИОНА $Dy^{3+}$ В КРИСТАЛЛЕ $LiYF_4$

М. П. Давыдова, С. Б. Зданович, Б. Н. Казаков,  
С. Л. Кораблева и А. Л. Столов

В связи с практическим применением кристаллов  $LiYF_4$ , активированных редкими землями, в квантовой электронике [1, 2] в последние годы предпринимались работы по изучению спектроскопических особенностей этих кристаллов и, в частности, по определению потенциала кристаллического поля на примесном ионе [3-6]. Наиболее фундаментальные исследования этого плана проведены Караянисом [4], который дал теоретическую интерпретацию описанной Брауном и др. [3] штарковской структуры энергетических уровней  $Er^{3+}$  в  $LiYF_4$ . Однако Кулла [7], усовершенствовав технику исследования, обнаружил существенные погрешности в экспериментах Брауна, что в определенной степени снизило ценность проведенных Караянисом расчетов. Отметим, что на результатах работы [4] основана интерпретация спектра иона  $Tm^{3+}$  в  $LiYF_4$  [5].

Таким образом, вопрос об определении либо уточнении параметров кристаллического поля в  $LiYF_4$  сохраняет актуальность.

В настоящей работе мы предприняли исследование оптического спектра иона  $Dy^{3+}$  в  $LiYF_4$ . Стандартным методом по низкотемпературным спектрам поглощения и люминесценции монокристаллического образца, содержащего 1 ат.%  $Dy^{3+}$ , были построены штарковские схемы уровней  ${}^6H_{15/2}$ ,  ${}^6H_{13/2}$ ,  ${}^6H_{9/2}$  и  ${}^4F_{9/2}$ . Спектр, полученный при ориентации оси кристалла параллельно оси наблюдения, совпадает со спектром σ-поляризации, что указывает на электрический дипольный характер переходов. Из анализа распределения интенсивностей в поляризованных спектрах с учетом правил отбора для электрически дипольных переходов была найдена Γ-симметрия. Из эмпирических расщеплений определены  $q_1$ - и  $q_2$ -факторы штарковских уровней. Результаты экспериментального исследования приведены в таблице.

Как известно, при теоретическом описании эффекта Штарка на примесном ионе в кристалле существенным является правильный набор затравочных параметров кристаллического поля, уточняемых в процессе последующей подгонки результатов расчета к эксперименту. В работе Караяниса предположительно, что параметры кристаллического поля в  $LiYF_4$  близки к параметрам иона в  $CaWO_4$  (штарковская структура), ранее найденным Штарком [8]. В настоящей работе затравочные параметры определялись путем микрокристаллического расчета потенциала кристаллического поля с симметрией  $S_4$  с учетом влияния точечных зарядов и перекрытия 4f-электронов с электронами атомов фтора, близлежащих к редземельному иону [9]. Координаты ионов в элементарной ячейке взяты из работы [9]. Найденные таким способом параметры равны (в обратных сантиметрах)

$$B_2^0 = 148, B_4^0 = -81, B_6^0 = -2.5, B_8^0 = -377, B_{10}^0 = -391, I(B_6^0) = +37. \quad (1)$$

В процессе подгонки оказалось, что эти параметры мало отличаются от экспериментальных

$$B_2^0 = 165, B_4^0 = -88, B_6^0 = -4.4, B_8^0 = -380, B_{10}^0 = -427, I(B_6^0) = +65. \quad (2)$$