

О. В. ФИАЛКОВСКАЯ

## НОВАЯ ПОЛОСА ПОГЛОЩЕНИЯ В ЩЕЛОЧНОГАЛОИДНЫХ ФОСФОРАХ, АКТИВИРОВАННЫХ ТАЛЛИЕМ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 13 I 1948)

При исследовании спектров поглощения щелочногалоидных фосфоров, активированных таллием, была обнаружена новая полоса поглощения, выявляющаяся только при некоторых, вполне определенных процентных содержаниях активатора в монокристаллических фосфорах. Как известно, кристаллы чистых щелочногалоидных солей совершенно прозрачны для видимой и близкой ультрафиолетовой области спектра. Поглощение света наблюдается только в сравнительно далекой ультрафиолетовой области и состоит из редких и интенсивных полос (для  $KCl \lambda_{\max} = 1625 \text{ \AA}$ ) (1).

Это относится к спектрам поглощения чистых щелочногалоидных кристаллов, которые построены из одинакового числа щелочных катионов и галоидных анионов.

Совершенно незначительные отклонения от нормального стехиометрического состава кристалла могут значительно изменять картину спектра в видимой и ультрафиолетовой области. Выступают новые полосы поглощения (2), что сильно сказывается на поведении кристалла в отношении его электрических и фотохимических свойств.

При введении в щелочногалоидные соли примесей тяжелых металлов также появляются новые полосы поглощения, расположенные в более длинноволновой области по сравнению с собственным поглощением щелочногалоидных солей. Положение максимумов этих полос связано с собственными частотами вводимых примесей и лишь слегка видоизменяется полем основной решетки. Спектр поглощения фосфора  $KCl + TlCl$  состоит из двух узких полос, обусловленных  $TlCl$ , и собственной полосы поглощения  $KCl$ . Длинноволновая полоса с  $\lambda_{\max} = 2475 \text{ \AA}$  находится в области, прозрачной для основного вещества, коротковолновая же полоса с  $\lambda_{\max} = 1950 \text{ \AA}$  частично перекрывается с длинноволновым концом собственной полосы поглощения основного вещества.

На спектрах поглощения, полученных нами, обнаруживается еще одна более длинноволновая полоса с максимумом интенсивности  $2730 \text{ \AA}$ . Спектры поглощения снимались на кварцевом спектрографе Лейсса, источником сплошного спектра служила водородная лампа ГОИ. Новая полоса поглощения обнаруживается лишь при некоторых, вполне определенных концентрациях активатора. При  $0,05 \text{ мол. \% TlCl}$ , вводимого в расплав  $KCl$ , новая полоса поглощения не могла быть обнаружена ни при какой толщине кристалла (последняя менялась от  $0,5$  до  $5,0 \text{ мм}$ ). Начиная от  $0,15 \text{ мол. \% TlCl}$ , новая полоса поглощения уже очень хорошо выявлялась. При дальнейшем постепенном увеличении концентрации до  $5,0 \text{ мол. \%}$  новая полоса слегка расширялась

и смещалась в видимую область (рис. 1). При 10,0 мол.% картина спектра резко менялась; полоса 2475 Å настолько сильно смещалась в длинноволновую область, что полностью перекрывалась с новой полосой. При доведении концентрации до 20,0 мол.% поглощение было настолько велико, что можно было зафиксировать только длинноволновую край области сплошного поглощения, сильно смещенный в видимую область.

Для проверки чистоты препаратов исследованных солей был произведен качественный и количественный спектральный анализ, кото-

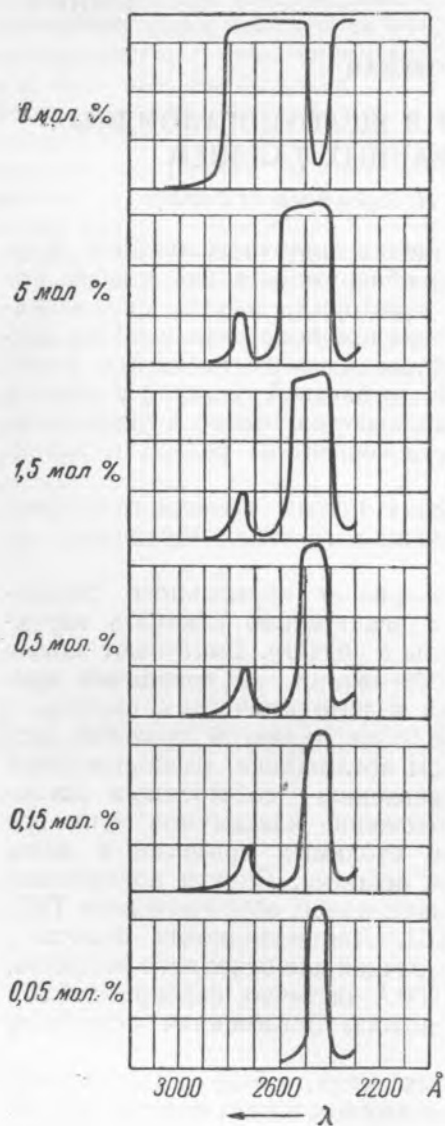


Рис. 1

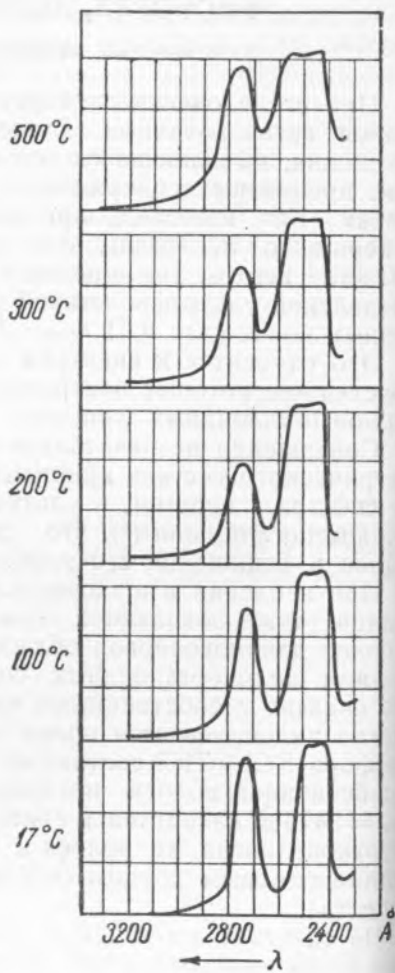


Рис. 2

рый показал присутствие в Тl следов Pb, Cu, Cd; при нашем способе перевода Тl в хлористый таллий, при котором ТlCl выпадал из раствора  $TlNO_3$ , соли этих металлов должны были оставаться в растворах и не могли войти в ТlCl.

Щелочногалогидные соли представляют благодарный материал для получения не только монокристаллических, но и других типов поли-

кристаллических фосфоров (смешением порошков основания и активатора, возгонкой солей в вакууме и спеканием). При исследовании спектров поглощения вышеперечисленных видов поликристаллических фосфоров  $KCl + TiCl$  обнаруживается лишь одна, значительно более расширенная, чем у монокристаллических фосфоров, полоса с  $\lambda_{max} \sim 2500 \text{ \AA}$ . И только у сплава, получаемого быстрым выливанием расплавленной массы фосфора в фарфоровую чашку, удалось обнаружить новую полосу, слегка смещенную в длинноволновую область по сравнению с полосой в монокристалле.

Далее было проведено исследование поведения новой полосы в зависимости от температуры. Был взят монокристалл  $KCl + TiCl$  (1,5 мол. %), помещен в печь с кварцевым окошком и подвергнут различным нагревам, начиная от  $+17$  до  $+500^\circ C$ ; затем этот же фосфор помещался в кварцевый дюаровский сосуд и охлаждался до  $-180^\circ$ . Полученные спектры поглощения приведены на рис. 2. При этом не обнаруживается никаких существенных изменений новой полосы, кроме обычного смещения в длинноволновую сторону спектра и небольшого расширения ее по мере увеличения температуры. При максимальной исследованной температуре  $+500^\circ$  смещение это достигает для новой полосы  $\sim 100 \text{ \AA}$ , так же как и для изученной ранее полосы.

Однако известная полоса претерпевает большее расширение в сторону длинных волн от увеличения температуры, чем новая полоса. При понижении температуры до комнатной, т. е. до  $+17^\circ$ , обе полосы возвращаются в свое первоначальное положение. При дальнейшем понижении температуры до  $-180^\circ$ , обе полосы смещаются в коротковолновую сторону, причем известная полоса суживается значительно больше, чем новая полоса.

Далее был исследован монокристаллический фосфор  $KBr + TiBr$  при тех же концентрациях, что и фосфор  $KCl + TiCl$ . И у этого фосфора была также обнаружена новая полоса  $\lambda_{max} \cong 3000 \text{ \AA}$  (известная полоса имеет  $\lambda_{max} \cong 2600 \text{ \AA}$ ). Температурное и концентрационное поведение ее аналогично поведению новой полосы у фосфора  $KCl + TiCl$ .

Прежде чем высказывать предположения о природе возникновения этих новых полос, обратимся к изложению результата еще одного опыта. У монокристаллических фосфоров с малой концентрацией  $TiCl$  0,05 мол. %, у которых не обнаруживается новой полосы, при облучении ультрафиолетовым светом в месте облучения появлялась локальная слабая окраска, которая после прекращения облучения через несколько минут пропадала. Аналогичное явление наблюдалось и на чистом монокристалле  $KCl$  и на смесях порошков основания и активатора. Повидимому, оно связано с возникновением F-центров (Farbenzentren) под влиянием облучения, т. е. с отделением электронов от галогенных ионов и присоединением их к щелочным ионам (3). С химической точки зрения это приводит к некоторому избытку нейтральных щелочных металлов, которые выступают в кристалле в атомарном распределении.

Обратимся теперь ко вновь обнаруженной полосе поглощения. Мы полагаем, что эта полоса возникает в процессе облучения фосфора коротковолновым светом, который по неизбежности продолжается длительное время, так как полоса регистрировалась фотографически и экспозиция требовала 10—15 мин. Для проверки высказанного предположения был проделан опыт, в котором существование полосы регистрировалось в условиях очень короткого времени облучения. Были получены кривые поглощения, снятые на спектрофотометре Бекмана. На полученных кривых даже при оптимальных концентрациях был обнаружен лишь слабый след новой полосы поглощения, что подтверждает высказанное нами предположение. Действительно, ввиду наличия больших нарушений кристаллической ре-

шетки активатором кажется вполне возможным отрыв электрона от иона галоида под влиянием кванта света и присоединение его к иону активатора, находящемуся в узле решетки.

Таким образом могут, как нам кажется, образовываться атомные центры, обуславливающие появление новой полосы. Новая полоса является, повидимому, аналогом F-полосы, обусловленная только активатором, а не естественными нарушениями кристалла.

На основании высказанной гипотезы о происхождении новой полосы становится понятным: во-первых, почему для ее происхождения необходимо длительное (порядка минут) облучение ультрафиолетовым светом, необходимы кванты, обуславливающие перевод ионов  $Tl^+$  в атомарное состояние; во-вторых, что только при определенной концентрации активатора возможно образование атомарного  $Tl$ ; в-третьих, что необходим совершенный монокристалл, либо приближающийся к нему поликристаллический сплав: ввиду большого количества как поверхностных, так и внутренних нарушений в фосфорах, полученных сублимацией или просто смешением порошков, оторванному электрону легче сесть на нарушенное место, чем на ион  $Tl^+$ .

Подтверждением высказанного предположения о природе новой полосы могут служить наблюдения А. Топорца <sup>(4)</sup> над щелочногалогидными солями, активированными Ag. В них он обнаружил полосы поглощения, приписываемые им атомарному серебру.

В работе Арсеневой <sup>(6)</sup> о влиянии рентгеновых лучей на спектры поглощения щелочногалогидных солей, активированных различными примесями, установлено общее увеличение поглощения в длинноволновую сторону спектра. Блау <sup>(5)</sup>, изучавшая окрашивание щелочногалогидных кристаллов с примесями тяжелых металлов, обнаружила новые полосы поглощения, приписываемые ею нейтральным атомам металла.

Научно-исследовательский  
физический институт

Ленинградского государственного университета

Поступило  
27 XII 1947

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> R. Hilsch, Z. Phys., 44, 860 (1927). <sup>2</sup> R. Hilsch u. R. Pohl, Gött. Nachricht., 46, 322 (1933); R. Pohl, Acta Physica Polonica, 5, 349 (1936). <sup>3</sup> П. С. Тартаковский, Внутренний фотоэффект в диэлектриках, 1940. <sup>4</sup> А. Топорец, Диссертация, ГОИ, 1939. <sup>5</sup> M. Bla u, Gött. Nachricht., 51, 401 (1933). <sup>6</sup> А. Арсенева, Диссертация, ФТИ.