

Е. М. БРУМБЕРГ и Ф. М. ПЕКЕРМАН

## НОВЫЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ КРИСТАЛЛОФОСФОРОВ

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 18 V 1948)

До настоящего времени нет сколько-нибудь надежных данных о спектрах поглощения кристаллофосфоров. Объясняется это значительными трудностями, встречающимися при изучении спектров поглощения мелкокристаллических порошков, какими являются обычно типичные кристаллофосфоры: свет, падающий даже на сравнительно тонкие слои порошка, в значительной степени и, отчасти, селективно диффузно рассеивается; вследствие порошкообразного строения слоя и наличия в нем многократного рассеяния света весьма трудно определить эффективную толщину поглощающего слоя фосфора. Трудности особенно возрастают при изучении абсорбционных спектров в местах с высокими коэффициентами поглощения в ультрафиолетовой области: при нанесении тонкого однокристаллического слоя порошка нельзя избежать наличия отверстий между кристаллами, через которые будет проходить основная масса падающего на слой света; при более толстых слоях из нескольких слоев зерен приходится иметь дело со слишком большими и трудно измеримыми коэффициентами поглощения, а также со всеми осложнениями, указанными выше.

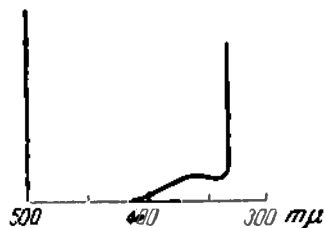


Рис. 1

Для определения спектрального положения основных полос поглощения фосфоров до сих пор служат так называемые „спектры возбуждения“. Однако метод спектров возбуждения не может дать количественных данных о спектрах поглощения фосфоров и характеризует качественно лишь активное поглощение фосфора, т. е. поглощение, сопровождаемое люминесценцией. Главный же интерес для теории фосфоров представляло бы детальное сопоставление спектров возбуждения с полными спектрами поглощения тех же фосфоров.

Первые данные о спектрах поглощения фосфоров  $ZnSCu$  и  $ZnSCdS$ , с учетом рассеяния, были получены в 1939 г. Гизольфом<sup>(1)</sup>. Измерения производились для тонких, по возможности, слоев порошка, покрывающего кварцевую пластинку, которая помещалась в шарике, стенки которого отражали падающий на них рассеянный свет.

Спектр поглощения  $ZnSCu$ , снятый при помощи такого устройства, показан на рис. 1.

Поглощение начинается в близком у.-ф., переходит через небольшой максимум около 355  $m\mu$ , постепенно возрастает при уменьшении

длины волны и затем резко увеличивается при  $\lambda = 335$  м $\mu$ . Однако в опыте Гизольфа удалось снять только самое начало полосы поглощения. Пройти дальше 335 м $\mu$  не удалось. Количественное определение коэффициента поглощения также не могло быть сделано, если пользоваться его методом, так как толщина слоя фосфора остается неопределенной.

В 1947 г. С. И. Вавилов предложил производить изучение спектров поглощения фосфоров, измеряя поглощение единичного микрокристаллика при помощи ультрафиолетового микроскопа и спектральной насадки к нему, сконструированных в ГОИ Е. М. Брумбергом и С. А. Гершгориним. При этом способе уничтожается влияние рассеяния света, имеющее место в случае порошка, и появляется возможность, если известна толщина кристалла, определить количественно коэффициенты поглощения и, пользуясь весьма тонкими кристаллами, проникнуть в далекий у.-ф.

Настоящая статья посвящена изложению методической стороны съемки спектров поглощения единичного кристалла, проведенной таким способом, и некоторых предварительных данных по спектрам поглощения кристаллофосфоров.

Методика эксперимента. Для того чтобы можно было произвести точные измерения поглощения в микроскопическом объекте, каковым в данном случае является единичный кристалл исследуемого фосфора, следовало, чтобы были соблюдены условия, при которых распределение интенсивности в плоскости предмета соответствует распределению интенсивности в плоскости изображения. Это условие заключается в том, что размеры предмета не должны быть меньше  $4 \lambda$  (2).

В нашем случае это имеет место, так как размеры наиболее мелких кристаллов лежат в пределах 10—20 м $\mu$ . Некоторое искажение результатов при измерениях поглощения может быть внесено отражением света от поверхности кристалла и преломлением лучей при выходе из него.

Для уменьшения отражения кристаллы погружались в вазелиновое масло. Таким образом, отношение показателя преломления объекта к показателю преломления окружающей среды соответствовало  $\sim 1,5$ , и потери на отражение составляли около 5%. Что же касается преломления, то оно играло здесь ничтожную роль, так как исследуемый объект выбирался в виде тонкой, по возможности почти плоско-параллельной пластинки. Несколько зерен порошка фосфора, погруженные в масло, зажимались между предметным и покровным стеклами и помещались на предметном столике микроскопа. При 40-кратном увеличении, а для крупных кристаллов и при 10-кратном, возможно выделить единичный кристалл, увеличенное изображение которого получается на щели спектральной насадки на микроскоп.

Выбираемый кристалл должен обладать следующими качествами; он должен быть: 1) по возможности плоским, наличие выступов на кристалле приводит к неоднородному почернению на фотопластинке\*; 2) достаточно тонким для того, чтобы коротковолновый у.-ф. мог пройти через его толщину; 3) достаточно большим, чтобы получить не слишком узкую полосу почернения на фотопластинке, в противном случае это может вызвать затруднение при микрофотометрировании.

Соответствующее устройство в спектральной насадке позволяет ограничить выбранный кристалл в поле зрения; таким образом, мы можем по желанию фотографировать поглощение через любые места

\* Слегка перемещая покровное стекло, например при помощи длинной иглы, можно заставить кристаллы переворачиваться в масле и таким образом осмотреть их со всех сторон.

на кристалле, либо весь кристалл и рядом с ним свет, проходящий мимо него.

Для устранения рассеянного света падающий на препарат свет должен освещать минимальное пространство около кристаллика. Полевая диафрагма перед источником освещения должна быть по возможности сужена. Апертурная диафрагма для ограничения бокового света должна быть сужена настолько, чтобы ее изображение совпадало с входным зрачком микроскопа.

Источником света при съемке спектров поглощения служила крп-тоновая лампа высокого давления, дающая излучение с непрерывным спектром. Яркость этой лампы превышает в у.-ф. яркость водородной лампы в несколько десятков раз. Поэтому экспозиции не превышали 20—40 сек.

На фотопластинку снимался спектр поглощения кристалла с непосредственно прилегающим к нему участком спектра света, прошедшего рядом с кристаллом через чистое поле (рис. 2, а). Далее снимались марки почернения, т. е. спектры света, прошедшего через то же место поля в отсутствие кристалла (для чего кристалл смещался немного в сторону препаратоводителем), ослабленные в известное число раз — 2, 4, 8 (рис. 2, б, в, г) — фотометрическими нейтральными сетками; сетки устанавливались между источником света и микроскопом. Рядом с марками почернения фотографировался спектр ртутной лампы, служивший шкалой длин волн. Нанесенные таким образом марки почернения позволяли произвести количественное микрофотометрирование с учетом кривых почернения и спектральной чувствительности фотопластинок.

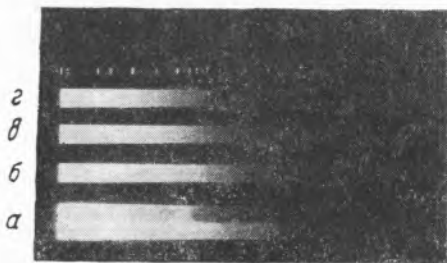


Рис. 2

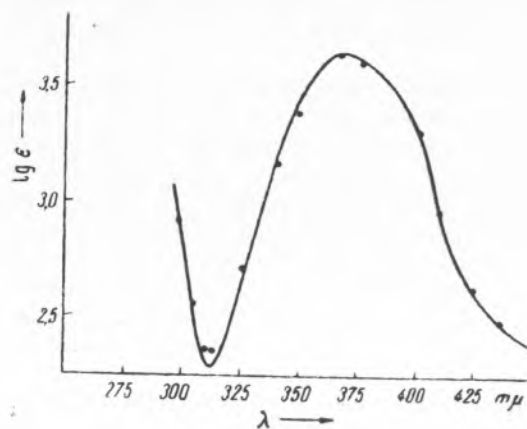


Рис. 3

На рис. 2 приведена фотография спектра поглощения  $K_2CrO_4$ , снятого нашим методом, а на рис. 3 изображена кривая поглощения водного раствора  $K_2CrO_4$ , взятая из литературных данных<sup>(3)</sup>. Данные, полученные при помощи нашей методики, отмечены точками.

Некоторые результаты измерений с цинксульфидными фосфорами. На рис. 4 (а и б) представлены снятые нашим способом микрофотограммы спектра поглощения  $ZnS$  при содержании меди  $10^{-4}$  г/г и при содержании меди  $10^{-3}$  г/г. Из приведенных микрофотограмм следует, что область поглощения может быть исследована далеко за 335 мμ вплоть до 254 мμ. При этом полоса поглощения при оптимальном содержании  $Cu$   $10^{-4}$  г/г (рис. 4, а) имеет 3 максимума, лежащих около 355, 330 и 310 мμ. При увеличении

Для того чтобы оценить точность этой методики, нами были сняты весьма характерные спектры кристаллов  $K_2CrO_4$ . Спектр поглощения водного раствора  $K_2CrO_4$  измерен с большой точностью фотографическим и фотоэлектрическим методом<sup>(3)</sup>.

содержания меди до  $10^{-3}$  г/г длинноволновая ветвь полосы поглощения изменяется. Поглощение длинноволновой части довольно резко поднимается и переходит сразу без спада около  $345 \text{ м}\mu$  в основную полосу поглощения. Обе микрофотограммы относятся к фосфорам, полученным в одних и тех же условиях.

Для фосфоров с оптимальным содержанием меди  $C_{\text{Cu}}=10^{-4}$  г/г, но полученных в других условиях, мы получили микрофотограммы, отличающиеся лишь некоторым изменением положения второго максимума.

Далее нами были сняты спектры поглощения  $\text{ZnSMn}$ . На рис. 4, в дана микрофотограмма спектра поглощения при  $C_{\text{Mn}}=5 \cdot 10^{-2}$  г/г.

Крегером (4) было обнаружено, что в спектре поглощения  $\text{ZnSMn}$  (снят без учета рассеяния) при больших концентрациях марганца появляется система полос, характерная для  $\text{MnS}$ . В нашем случае эти полосы проявляются достаточно отчетливо. Последний максимум, соответствующий  $385 \text{ м}\mu$ , переходит в основную полосу, граница которой соответствует  $340 \text{ м}\mu$ , а дальше повторяется та же картина, что и в спектре  $\text{ZnSCu}$ , т. е. имеет место полоса поглощения, присущая одному  $\text{ZnS}$ .

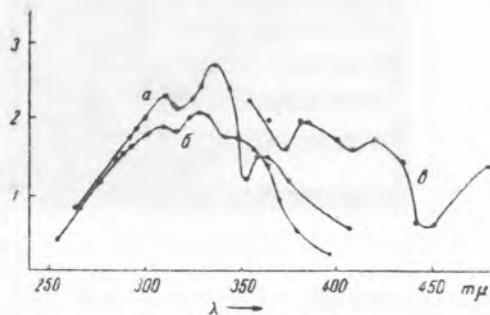


Рис. 4

Абсолютные значения коэффициентов поглощения могли быть определены без труда, если возможно было измерить толщину кристалла при помощи окуляр-микрометра. Для этой цели кристалл поворачивался в вазелиновом масле таким образом, чтобы было видно его ребро. Для максимума  $355 \text{ м}\mu$  ( $\text{ZnSCu}$ ,  $C = 10^{-4}$  г/г) коэффициент поглощения составляет  $2 \cdot 10^2$  1/см.

З а к л ю ч е н и е. 1. В настоящей работе была разработана методика съемки спектров поглощения единичных кристаллов для фосфоров, находящихся в мелкокристаллическом порошкообразном состоянии. Эта методика, во-первых, позволяет избавиться от диффузного рассеяния, присущего порошкам, и, во-вторых, позволяет, пользуясь весьма тонкими кристаллами исследовать поглощение в далеком у.-ф.

2. Сравнение спектра поглощения кристалла  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , снятого при помощи нашей методики, с данными других авторов, полученными фотографическим и фотометрическим методами, показало, что он отличается в пределах 5%, что, впрочем, и соответствует точности фотографического метода.

3. При помощи такой методики были сняты спектры поглощения  $\text{ZnSCu}$  и  $\text{ZnSMn}$  в области длин волн от  $405$  до  $254 \text{ м}\mu$ .

В заключение выражаем благодарность за непосредственное руководство работой акад. С. И. Вавилову, по предложению которого она была поставлена, и В. В. Зелинскому за предоставленные материалы и ряд ценных указаний.

Поступило  
3 V 1948

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> J. Gisolf, *Physica*, **6**, 84 (1939). <sup>2</sup> T. Caspersson, *Scandinav. Arch. f. Physiol., Suppl. No. 8*, **73** (1936). <sup>3</sup> H. von Halban and J. Eisenbrand, *Proc. Roy. Soc.*, **116**, 150 (1927). <sup>4</sup> F. A. Kröger, *Physica*, **6**, 369 (1939).