

О. В. ФИАЛКОВСКАЯ

СПЕКТРЫ ИСПУСКАНИЯ СМЕШАННЫХ ЩЕЛОЧНОГАЛОИДНЫХ ФОСФОРОВ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 4 III 1948)

Во многих случаях спектр испускания фосфора представляет спектр активатора, видоизмененный полем основной решетки. При этом характер влияния среды зависит главным образом от ее химического состава.

Изменение химического состава среды, приводящее к изменению поля основной решетки, сказывается главным образом на положении энергетических уровней, вызывая смещение полос активатора по сравнению со свободной частицей активатора. Если взять ряд фосфоров с заданным активатором, в котором основание составляет ряд веществ с последовательно меняющимися элементами, то спектральные полосы таких фосфоров обнаруживают некоторое систематическое смещение в определенном направлении.

От технически применяемых фосфоров требуют обычно определенного цвета свечения. Эти требования часто удовлетворяются не индивидуальными фосфорами, обладающими совершенно определенным комплексом физико-химических свойств, а смесями тех или иных светящихся систем, причем эти смеси почти всегда подбираются по чисто эмпирическим признакам. Поэтому представляет большой практический, а вместе с тем и теоретический интерес возможность такого изменения поля основной решетки, которое позволяло бы получить полосу в любой желательной области спектра, т. е. возможность сознательной регулировки цвета свечения фосфора. По имеющимся литературным данным, в смешанных фосфорах с изоморфными основаниями при одном и том же активаторе обнаруживается лишь одна полоса вместо наложения двух полос, соответствующих каждой из компонент фосфора (1-6). Этот факт привлек наше внимание и позволил нам сделать некоторое заключение о характере поля в смешанных фосфорах, а вместе с тем подойти к решению практической задачи регулирования цвета свечения фосфоров.

Если носителем свечения фосфоров является частица активатора, а положение полосы испускания этой частицы зависит от поля, создаваемого основным веществом, то при смешении двух оснований естественно было бы ожидать простого наложения спектральных полос соответствующих двух фосфоров. Однако на самом деле наблюдается одна полоса, занимающая промежуточное положение по отношению к полосам обеих компонент. Можно высказать предположение, что вследствие изоморфизма обеих компонент в рассматриваемом смешанном фосфоре поле окружающей среды основного вещества представляет некоторое усредненное поле, действующее на ион активатора как одно целое. Возникновение такого усредненного поля возможно потому, что изоморфные компоненты способны образовать

вать смешанный кристалл с общей решеткой, в узлах которой чередуются отдельные компоненты. Как нам кажется, такое представление о природе фосфора $ZnSCdSCu$ (1) объясняет не только существование лишь одной полосы в этом фосфоре вместо наложения двух полос, но и другой замечательный факт — плавное смещение положения этой полосы при изменении количественного соотношения компонент.

В связи с вышеизложенным нам казалось актуальным предпринять специальное исследование спектров испускания с другими изоморфными основаниями. Объектами исследования были выбраны следующие системы щелочногалоидных солей: $(KCl + KBr) + TlCl$, $(KCl + KJ) + TlCl$, $(KCl + RbCl) + TlCl$ и $(KCl + CsCl) + TlCl$.

В основу выбора были положены следующие соображения. С одной стороны, необходимо было выяснить, как влияет на образование смешанного кристалла и возникновение усредненного поля различие в анионах и катионах компонент. С другой стороны, хотелось установить, как сказывается на исследуемом явлении разница постоянных решеток обеих компонент. Приведем таблицу с величиной этих постоянных:

щелочногалоидная соль	KCl	KBr	KJ	$RbCl$	$CsCl$
постоянная решетки в Å	3,14	3,29	3,53	3,27	3,62

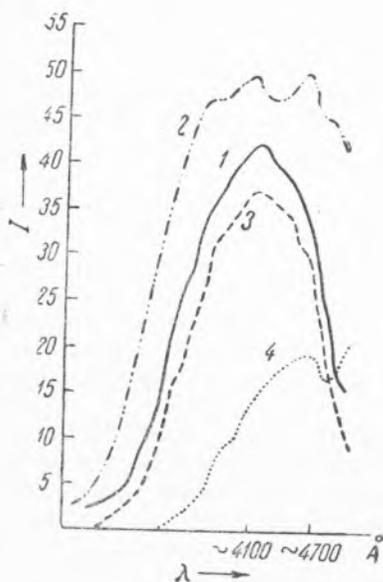


Рис. 1. 1 — $(KCl + KJ) + TlCl$ — сплав, 2 — $(KCl + KJ) + TlCl$ — смесь порошков основания и активатора, 3 — $KJ + TlCl$ — сплав, 4 — $KCl + TlCl$ — сплав

В-третьих, представлялось интересным узнать, могут ли образовывать смешанные кристаллы компоненты, одна из которых имеет гранецентрированную, а другая — объемноцентрированную решетку (KCl и $CsCl$).

Фосфоры изготавливались следующим образом: брались равномолекулярные количества оснований, и к ним добавлялось 0,5 M% $TlCl$, все это хорошо перетиралось в ступке, затем засыпалось в платиновый тигель и расплавлялось в электрической печи. Таким путем, как нам кажется, достигалось смешение обеих компонент и полное встраивание

одной изоморфной системы основания в другую. Фосфор получался в виде леденца и в таком же виде исследовался.

Прежде всего нами исследовался смешанный фосфор $(KCl + KJ) + TlCl$ (рис. 1), являющийся примером системы, компоненты которой имеют сильно отличающиеся друг от друга постоянные решеток.

На оси ординат отложены интенсивности в условных единицах, на оси абсцисс — длины волны в ангстремах. На рис. 1 нанесены 4 кривые, так как нами было исследовано два типа смешанных фосфоров $(KCl + KJ) + TlCl$: один в виде смеси порошков основания и активатора без всякого дополнительного прогрева смеси и другой — в виде леденца, изготовленного по описанному нами способу. Оба типа фосфоров обладали очень интенсивным фиолетовым свечением, причем в простой смеси основания и активатора, в фосфоре, полученном без температурной обработки, можно предполагать отсутствие полного встраивания одной решетки в другую, т. е. мы не получаем смешанного фосфора, а получаем лишь механическую смесь двух фосфоров. Это предположение вполне подтверждается нашим снимком, так как

кривая, соответствующая смеси порошков основания и активатора, сохраняет максимумы обеих отдельных компонент смеси — $KCl + TlCl$ и $KJ + TlCl$. Кривая же смешанного фосфора, изготовленного в виде леденца, обнаруживает лишь один максимум, причем этот максимум совсем почти совпадает с положением максимума той компоненты основания, у которой решетка имеет бóльшую постоянную.

У фосфора $(KCl + CsCl) + TlCl$ (рис. 2) компоненты также отличаются большой разницей постоянных решеток. Поэтому в кривой смешанного фосфора обнаруживается главным образом максимум, обязанный максимуму той компоненты основания, у которой решетка имеет бóльшую постоянную, т. е. $CsCl + TlCl$. Правда, здесь уже намечается максимум и второй компоненты смешанного фосфора.

На основании спектрального поведения этих фосфоров можно сказать следующее: из-за большой разницы постоянных решеток даже при сплавлении двух компонент основания правильного смешанного кристалла не образуется, а получается лишь сплав поликристаллов из больших блоков одной и другой компоненты. При этом активатор в большей своей части сосредоточивается в решетке с большей постоянной, как более „просторной“. Это, как нам кажется, и объясняет наличие в смешанном фосфоре лишь максимума, соответствующего фосфору, решетка которого имеет бóльшую постоянную. Таким образом, в данном случае речь идет не об усредненном поле, а о поле только лишь одной компоненты.

У фосфора $(KCl + RbCl) + TlCl$ (рис. 3) постоянные решеток компонент отличаются сравнительно мало. В соответствии с нашими предположениями, в данном случае совершенно явно выявляется наличие у смешанного фосфора лишь одной усредненной

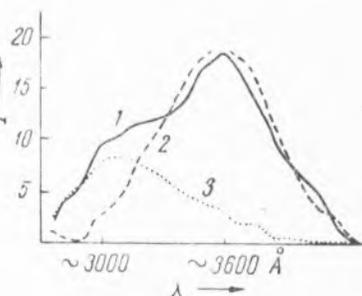


Рис. 2. 1 — $(KCl + CsCl) + TlCl$, 2 — $CsCl + TlCl$, 3 — $KCl + TlCl$

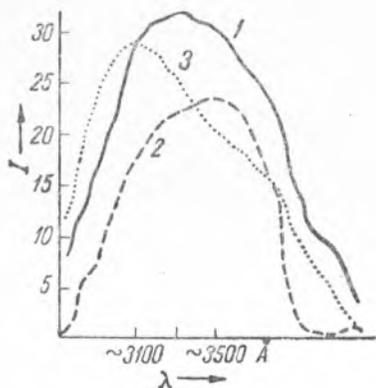


Рис. 3. 1 — $(KCl + RbCl) + TlCl$, 2 — $RbCl + TlCl$, 3 — $KCl + TlCl$

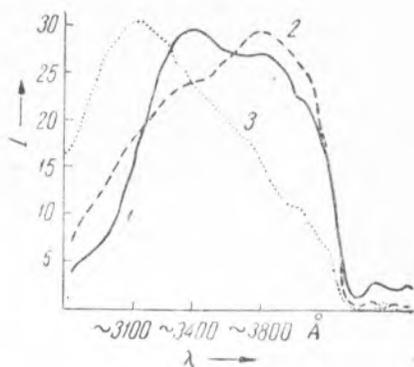


Рис. 4. 1 — $(KCl + KBr) + TlCl$, 2 — $KBr + TlCl$, 3 — $KCl + TlCl$

полосы, максимум которой занимает промежуточное положение между положениями максимумов отдельных простых фосфоров.

Наконец, был исследован смешанный фосфор $(KCl + KBr) + TlCl$ (рис. 4). И здесь совершенно очевидно появление нового максимума, который занимает положение, промежуточное по отношению к максимумам полос отдельных компонент. Тот факт, что полоса испускания смешанного фосфора имеет некоторую дублетную структуру, связан,

повидимому с тем, что и полоса простого фосфора $KBr + TlCl$ также имеет дублетную структуру.

Таким образом, можно сделать следующее заключение: кристаллы с малой разницей постоянной решетки, как, например, KCl , $RbCl$ и KCl , KBr , образуют, повидимому, настоящие смешанные кристаллы. Частица активатора, введенная в такой кристалл, находится под воздействием некоего усредненного общего поля, вследствие чего в этих фосфорах и обнаруживается только одна полоса испускания, занимающая положение, промежуточное по отношению к полосам отдельных компонент смешанного фосфора.

Подтверждением высказанных нами предположений о существовании одного усредненного поля, а следовательно, и одной спектральной полосы у смешанных фосфоров с изоморфными основаниями являются также работы над спектрами поглощения (7-9).

Наши исследования над спектрами испускания смешанных кристаллов, как нам кажется, дают спектроскопический критерий для решения вопроса — образует ли данная система истинный смешанный кристалл или только поликристаллическую смесь, так как на основании спектральной картины смешанных фосфоров мы можем судить об изоморфизме компонент смешанного фосфора.

Кроме того, результаты опытов со смешанными фосфорами дают возможность регулировать самое положение спектральных полос фосфоров, т. е. предлагается решение задачи о произвольном изменении цвета свечения фосфора.

Работа проведена в лаборатории Ф. Ф. Климент.

Научно-исследовательский
физический институт
Ленинградского государственного
университета

Поступило
27 XII 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ K. Kamm, Ann. Phys., 30, 333 (1937). ² P. Lenard u. V. Klatt, ibid., 15, 637 (1904). ³ A. Güntz, Assoc. Franç. pour avanc. des Sciences, Alger, 1930. ⁴ R. Gisolf, Physica, 6, 84 (1939). ⁵ S. Rottschild, Z. Phys., 108, 24 (1937). ⁶ F. A. Kröger, Physica, 6, 369 (1939). ⁷ R. Hilsch, Z. Phys., 44, 860 (1927). ⁸ A. Mac Mahon, ibid., 52, 336 (1928). ⁹ H. Lorentz, ibid., 46, 558 (1928).