

Г. П. БАЛИН

О ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ФОСФОРОВ СО СЛОИСТЫМ СТРОЕНИЕМ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 2 III 1949)

Известен факт свечения некоторых веществ со слоистым строением кристаллической решетки. В. Н. Алявдиным, В. Л. Левшиным и В. В. Федоровым⁽¹⁾ было установлено, что при комнатной температуре фосфор $KJ \cdot MnCl_2$ затухает по экспоненциальному закону ($\tau = 5,8 \cdot 10^{-4}$ сек.). Этими авторами, а также более ранними исследованиями Кутцельнигга⁽²⁾ послесвечение обнаружено не было. Известно, что энергетическая изолированность центров свечения создает благоприятные условия для возникновения их свечения. Можно ожидать, что эта энергетическая изоляция, существующая в слоистых кристаллах, еще усилится при низких температурах, вследствие чего может возникнуть послесвечение. Способ приготовления фосфоров и, в частности, быстрота кристаллизации расплавленной смеси также должны оказывать влияние на свечение фосфоров, так как при быстром охлаждении кристаллическая структура будет менее совершенной и в ней следует ожидать большего числа мест нарушения решетки.

Наша работа касалась исследования свечения некоторых из этих веществ при низких температурах.

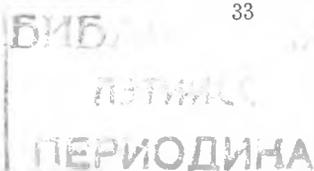
Смесь основания с активатором* доводилась до расплавления (300—400°С), а затем подвергалась быстрому охлаждению. Фосфоры возбуждались ртутной линией λ 366 м μ .

Спектральный состав излучения. По числу полос и по их поведению при изменении температуры исследованные фосфоры можно разбить на три группы (табл. 1). У фосфоров группы I при 20° имеется одна очень яркая полоса в красной части спектра, вызываемая, очевидно, марганцем. Так, у $CdJ_2 + (MnCl_2 + ZnJ_2)$ свечение цинка подавлено, несмотря на относительно большой процент его содержания. При температуре $\sim -195^\circ$ полоса Mn практически исчезает (табл. 2), появляются полосы, принадлежащие кадмию (555, 600 м μ).

Фосфоры группы III при комнатной температуре и при температуре жидкого азота имеют по одной полосе в зеленой части спектра. У фосфора $(CdJ_2 + ZnJ_2) + MnCl_2$ при понижении температуры происходит небольшое смещение полосы в сторону коротких волн.

У фосфоров группы II максимум полосы в красной части спектра близок к максимуму соответствующей полосы фосфоров группы I. Однако поведение этих полос отлично (см. ниже); поэтому они вряд ли связаны с Mn. Как у CdJ_2 , так и у этих фосфоров с понижением температуры, в противовес фосфорам группы I, интенсивность полос увеличивается. Кроме того, при -195° у них появляется полоса в

* В люминесцирующих изоморфных фосфорах, к которым относятся и слоистые фосфоры, активатор по существу является второй компонентой. В дальнейшем под активатором будем понимать меньшую компоненту состава.



Характеристика фосфоров (положения максимумов определены из спектрограмм)

| Группы | Фосфоры | Число полос, их максимумы в мμ при | |
|--------|---|---------------------------------------|---|
| | | +20°С | -195°С |
| I | CdJ ₂ + 3% MnCl ₂ * | Одна, оч. яркая, 665—685 | Три, слабые, 555, 600, 670 |
| | CdJ ₂ + 5% MnCl ₂ + 5% ZnJ ₂ | Одна, оч. яркая, 665—685 | Выражены слабо |
| | CdJ ₂ | Не выражены | Четыре, 470, 555, 600, 670 |
| II | PbJ ₂ | Нет | Одна (две), слабо выражены |
| | CdJ ₂ + 9% MnCl ₂ + 1% PbJ ₂ | Одна (две), (552), 670 | Три (четыре), 470, 546, 665—685 |
| | CdJ ₂ + 3% MnCl ₂ + 3% PbJ ₂ | Две (три), оч. яркие, 552, (595), 670 | Три, оч. яркие, 470, 546, 645—665 |
| | CdJ ₂ + 3% PbJ ₂ | Две (три), оч. яркие, 552, (615), 670 | Три (четыре), оч. яркие, 470, 552; (595), 645—665 |
| III | ZnJ ₂ | Не выражены | Не выражены |
| | ZnJ ₂ + 5% MnCl ₂ | Одна, довольно яркая, 546 | Одна, слабая, 546 |
| | CdJ ₂ + ZnJ ₂ ** + 3% MnCl ₂ | Одна, довольно яркая, 560 | Одна, слабая, 546 |

* Процент везде молекулярный. ** Взяты в равных количествах.

сине-голубой части спектра (табл. 1). По числу полос и по поведению их при изменении температуры фосфоры группы II сходны с полосами CdJ₂, однако яркость их значительно больше.

Относительная интенсивность отдельных полос при разных температурах измерялась фотометром. Отдельные участки спектра выделялись с помощью интерференционных фильтров. Результаты приведены в табл. 2.

Из анализа табл. 1 и 2 можно сделать следующие выводы.

Таблица 2

Изменения интенсивностей отдельных полос с температурой (числа даны в произвольных единицах)

| | Фосфоры | Полоса в красной части | | Полоса в оранжевой части | | Полоса в зеленой части | | Полоса в сине-голубой части | |
|-----|---|------------------------|--------|--------------------------|--------|------------------------|--------|-----------------------------|--------|
| | | +20°С | -195°С | +20°С | -195°С | +20°С | -195°С | +20°С | -195°С |
| I | CdJ ₂ + MnCl ₂ | 52,5* | < 5 | 11,5 | 3,6 | 3,2 | 33,5 | 2,3 | 43 |
| | CdJ ₂ + (MnCl ₂ + ZnJ ₂) | 125* | < 10 | 26 | 5,65 | 7,45 | 50 | 4 | 77 |
| | CdJ ₂ | < 1 | 51 | < 1 | 35,3 | 5,5 | 375 | 20,3 | 500 |
| | PbJ ₂ | нет | < 10 | нет | 18,6 | нет | 78,3 | нет | 66 |
| II | CdJ ₂ + 9% MnCl ₂ + 1% PbJ ₂ | 69 | 100 | 20,4 | 41,6 | 51 | 101 | 50,5 | 198 |
| | CdJ ₂ + 3% MnCl ₂ + 3% PbJ ₂ | 60 | 161 | 39 | 74 | 93 | 200 | 36,7 | 144 |
| | CdJ ₂ + PbJ ₂ | 80 | 125 | 60 | 96 | 52 | 118 | 45,2 | 133,4 |
| III | ZnJ ₂ | нет | нет | нет | нет | 3,0 | 14,5 | 7,1 | 34,2 |
| | ZnJ ₂ + MnCl ₂ | » | » | » | » | 25,3 | 9,0 | 8,0 | 2,6 |
| | (CdJ ₂ + ZnJ ₂) + MnCl ₂ | » | » | » | » | 25,3 | 25,6 | 8,5 | 13 |

* Коротковолновое начало полосы. Центр полосы расположен в более длинноволновой части спектра.

1. У фосфора $ZnJ_2 + MnCl_2$ при -195° интенсивность полосы значительно ослабевает. Положение максимума не меняется. У фосфора $(CdJ_2 + ZnJ_2) + MnCl_2$ интенсивность при понижении температуры не меняется (сказывается влияние CdJ_2 , у которого яркость „зеленой“ полосы с понижением температуры значительно увеличивается).

2. У фосфоров группы I полоса в красной части спектра с понижением температуры почти исчезает (марганцевая полоса заморжена). Появляется свечение, одинаковое со свечением CdJ_2 , но более слабое. Цвет свечения изменяется от красного к светлозеленому, которое мы приписываем кадмию. У этих фосфоров при $\sim 20^\circ$ почти вся энергия сосредоточена в полосе Мп. Следовательно, излучение обязано переходу электронов из полосы проводимости на уровни нарушения марганца. При -195° излучение, по видимому, связано с переходом электронов на уровни нарушения, расположенные ниже уровня Мп. Этим и можно объяснить появление коротковолновых полос. По всей вероятности, эти уровни должны быть приписаны Сд.

Из того факта, что при комнатной температуре излучается только полоса Мп, можно было бы сделать вывод, что и поглощение происходит на местах нарушения Мп. Но тогда остается непонятным свечение CdJ_2 при низкой температуре. Правильнее допустить, что поглощение всегда происходит в основной решетке, а затем энергия переходит от мест поглощения к местам нарушения Мп. При низких температурах такой полной передачи энергии нет. В этом случае излучение, как и поглощение, обязано Сд.

3. Сравнивая полосы фосфоров группы II с полосами фосфоров группы I и CdJ_2 , можно прийти к следующему заключению. При комнатной температуре полоса в красной части спектра у фосфоров, имеющих активаторы PbJ_2 и $MnCl_2$, принадлежит марганцу, остальные — CdJ_2 . У фосфора с одним активатором PbJ_2 , по данным спектрографирования, полоса в далекой красной части при комнатной температуре не выделяется. С понижением температуры интенсивность всех полос этой группы фосфоров, как и у CdJ_2 , увеличивается*. В спектральную характеристику фосфоров $CdJ_2 + MnCl_2$ и CdJ_2 активатор PbJ_2 ничего своего не вносит, он лишь усиливает интенсивность существующих полос. При высоких температурах свечение фосфо-

* При $t > 100^\circ$ яркость свечения у всех фосфоров быстро убывает.

Таблица 3

Длительность послесвечения и его интенсивность к концу первой секунды при $-195^\circ C$

| Фосфоры | $CdJ_2 + MnCl_2$ | $CdJ_2 + MnCl_2 + ZnJ_2$ | CdJ_2 | PbJ_2 | $CdJ_2 + 9\% MnCl_2 + 1\% PbJ_2$ | $CdJ_2 + 3\% MnCl_2 + 3\% PbJ_2$ | $CdJ_2 + PbJ_2$ | ZnJ_2 | $ZnJ_2 + MnCl_2$ | $(CdJ_2 + ZnJ_2) + MnCl_2$ |
|--------------------------------------|---------------------|--------------------------|----------------------|---------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------|---------|----------------------|----------------------------|
| Длительность свечения в сек. | 10 | 5 | 15 | 3 | 15 | 25 | 15 | 1 | 4 | 4 |
| $I_{t=1}$ | $0,8 \cdot 10^{-3}$ | $0,28 \cdot 10^{-3}$ | $0,14 \cdot 10^{-3}$ | — | $0,48 \cdot 10^{-3}$ | $0,24 \cdot 10^{-3}$ | $0,18 \cdot 10^{-3}$ | — | $1,25 \cdot 10^{-3}$ | $1 \cdot 10^{-3}$ |

ров, содержащих PbJ_2 , резко уменьшается, в то время как при -195° оно значительно ярче свечения при комнатной температуре.

Послесвечение. При комнатной температуре слоистые фосфоры не обладают длительным послесвечением. При -193° оно обнаружено у всех исследованных нами фосфоров (табл. 3).

Как видно из рис. 1 и 2 затухание послесвечения происходит по гиперболическому закону (для PbJ_2 и ZnJ_2 закон затухания не выявлен). Заметим, что у тех исследованных нами фосфоров, у которых интенсивность со временем убывает быстрее, число полос больше.

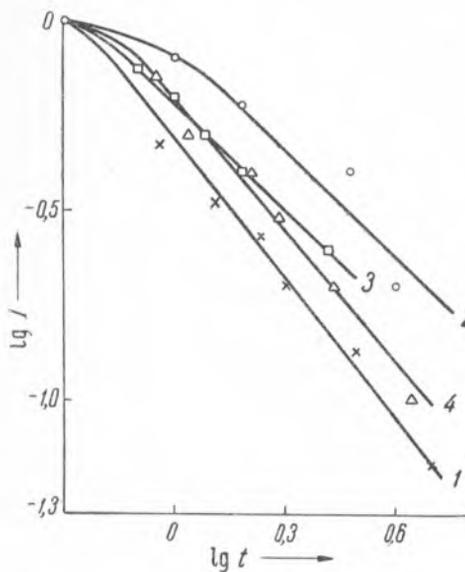


Рис. 1. Затухание зелено-голубой полосы фосфоров: 1— $CdJ_2 + MnCl_2$; 2— $CdJ_2 + (MnCl_2 + ZnJ_2)$; 3— $ZnJ_2 + MnCl_2$; 4— $(ZnJ_2 + CdJ_2) + MnCl_2$

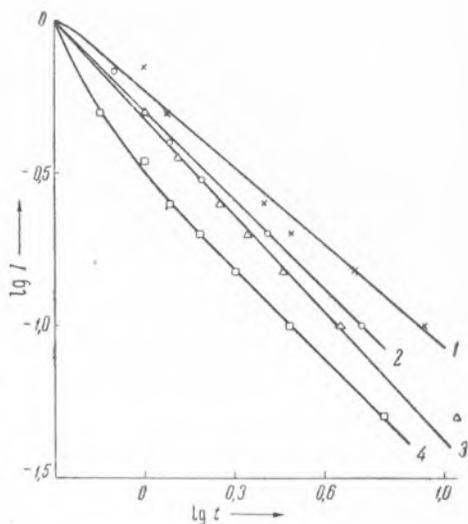


Рис. 2. Затухание зелено-голубой полосы фосфоров: 1— CdJ_2 ; 2— $CdJ_2 + (9\% MnCl_2 + 1\% PbJ_2)$; 3— $CdJ_2 + (3\% MnCl_2 + 3\% PbJ_2)$; 4— $CdJ_2 + PbJ_2$

Закключение. 1. Наличие длительного послесвечения и гиперболический характер его затухания позволяют говорить о том, что в фосфорах со сложным строением кристаллической решетки, по крайней мере при низких температурах, процессы происходят по бимолекулярной схеме.

2. У исследованных автором фосфоров интенсивность полос изменяется с температурой, причем это изменение идет по-разному. У фосфоров, имеющих при комнатной температуре одну полосу (фосфоры групп I и III, см. табл. 1), интенсивность свечения с понижением температуры уменьшается. У тех же фосфоров, у которых при этих же условиях число полос больше, с понижением температуры яркость свечения увеличивается.

3. Понижение температуры ведет к усилению свечения коротковолновых полос, к появлению новых полос со стороны коротких волн (табл. 1, фосфоры группы II). Длинноволновое свечение с понижением температуры или резко ослабевает (табл. 2, фосфоры группы I) или растет медленнее, чем коротковолновое свечение (табл. 2, группа II).

Пользуюсь случаем выразить благодарность акад. С. И. Вавилову, проф. В. Л. Левшину и А. А. Черепневу за оказанную помощь и интерес к работе.

Поступило
2 II 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Н. Алявдин, В. Л. Левшин и В. В. Федоров, ДАН, 25, 110 (1939).
² А. Kutzelnigg, Angew. Chem., 49, 267 (1936); 50, 366 (1937).