

К. В. ШАЛИМОВА

**ЗАВИСИМОСТЬ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ, ВОЗБУЖДЕНИЯ
И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ СУБЛИМАТ-ФОСФОРА KJ—TI
ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ АКТИВАТОРА**

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 4 IV 1949)

В литературе нет указаний на прямые эксперименты, раскрывающие природу свечения короткой длительности сублимат-фосфоров. Наши исследования, проведенные на мелкокристаллических пленках KJ—TI с разной концентрацией активатора при монохроматическом возбуждении светом из разных областей поглощения люминофора при $+20$, $+150$ и 100° , показали, что интенсивность люминесценции пропорциональна интенсивности возбуждающего света (максимальное ослабление света возбуждения достигалось в 300 и 500 раз). Наличие линейной зависимости, особенно при температурах, при которых имеется температурное гашение фотолюминесценции^(1,2), свидетельствует о том, что процессы поглощения и излучения протекают в активаторе.

С целью выяснения природы центра поглощения и излучения (атом или ион) в сублимат-фосфоре и было проведено настоящее исследование. Для этого изучалось спектральное распределение поглощения, возбуждения и фотолюминесценции пленок, имеющих разную концентрацию активатора, и затем проводились сравнения со спектрами щелочно-галогидных монокристаллических фосфоров, активированных TI, и водных растворов их солей.

Исследования проводились на пленках KJ, имеющих малую, среднюю и большую концентрацию таллия. Концентрация активатора определялась качественно по условиям эксперимента. Мелкокристаллические пленки приготавливались в вакууме посредством сублимации соли иодистого калия и последующей активации их металлическим таллием. Спектры поглощения промерялись визуально фотометром на гашение⁽³⁾, по свечению флуоресценции⁽⁴⁾ и фотографически. Интенсивность возбужденной люминесценции измерялась тем же фотометром. Монохроматизация возбуждающего света осуществлялась кварцевым монохроматором с однократным разложением. В качестве источника возбуждения была использована водородная трубка. При фотографировании спектров излучения люминесценция возбуждалась монохроматическим светом кварцевой лампы ПКР-4 (2537, 2652, 3020 и 3120 Å).

Малая концентрация активатора. Спектральное распределение поглощения, возбуждения и флуоресценции дано на рис. 1, кривые *a*, *b* и *в* (фосфоресценция не наблюдалась). Характерно, что в спектре возбуждения (кривая *b*) выявляются очень четко две области: длинноволновая с максимумом при 2870 Å и коротковолновая

с максимумом при 2360 \AA , в то время как в поглощении активатора (кривая *a*) коротковолновый максимум невелик. В спектре люминесценции (кривая *в*) имеется только один максимум при 4150 \AA . Кроме того, имеет место независимость спектра излучения от длины волны возбуждения.

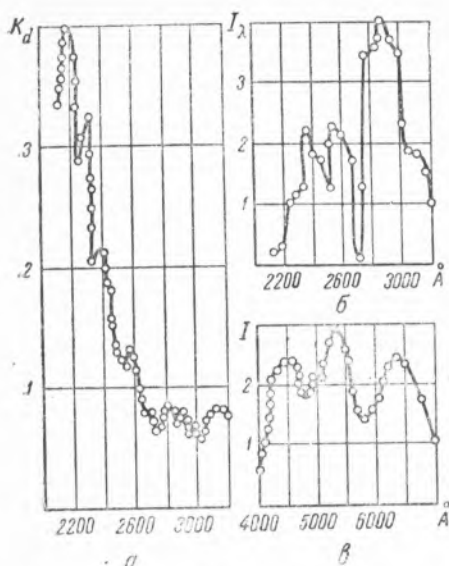


Рис. 1

Вид полос поглощения, возбуждения и фотолюминесценции, положение их максимумов на шкале длин волн и распределение интенсивности по максимумам в данном случае такое же, как у монокристалла (^{5,6}).

Сходство спектров указывает на сходство состояний активатора, который определяет люминесцентные свойства люминофора. У щелочногалогидных монокристаллических фосфоров, активированных таллием, центром мономолекулярной фотолюминесценции, как установлено экспериментально (^{7,8}), является ион Tl , закрепленный в узле кристаллической решетки вместо отсутствующего иона щелочного металла. Следовательно, активатором, определяющим мономолекулярную

фотолюминесценцию, в сублимат-фосфоре должен быть также ион таллия, находящийся в электрическом поле решетки.

В силу этого мы можем фотолюминесценцию пленки, следуя Зейцу (⁹), сопоставить с переходами между измененными за счет влияния поля решетки энергетическими уровнями в ионе таллия, электронная оболочка которого подобна оболочке атома ртути. Наличие в спектре поглощения двух максимумов дает право думать, что в рассматриваемом случае электрическое поле решетки симметрично, а поэтому осуществляются переходы, разрешенные для газовой фазы: $6s^2 \ ^1S_0 - 6s 6p \ ^3P_1$ — максимум 2870 \AA и $6s^2 \ ^1S_0 - 6s 6p \ ^1P_1$ — максимум 2360 \AA . Излучение появляется в результате переходов между уровнями $6s 6p \ ^1P_1 - 6s^2 \ ^1S_0$.

Средняя концентрация таллия. У этой пленки спектр поглощения, возбуждения и люминесценции несколько сложнее (рис. 2, кривые *a*, *б* и *в*). В спектре поглощения (кривая *a*), кроме основных максимумов 2870 и 2360 \AA , обнаруживаются дополнительные 2550 и 2650 \AA , расположенные в коротковолновой области. Спектр возбуждения, однако, не полностью повторяет спектр поглощения. В его коротковолновой полосе имеются еще дополнительные максимумы при 2250 и 2420 \AA , которых нет в поглощении. В спектре флуорес-

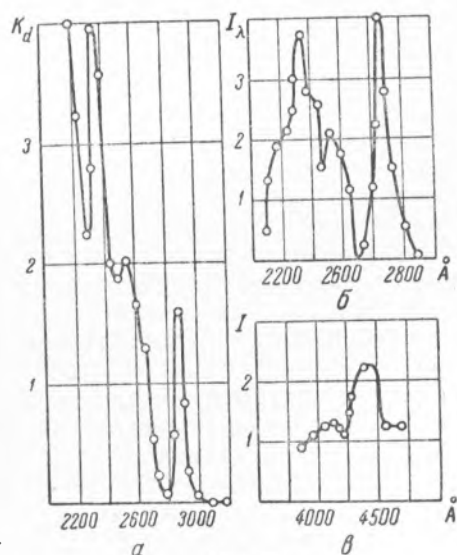


Рис. 2

ценции (кривая *в*), кроме максимума 4150 Å, промеряется новый, более интенсивный, при 4450 Å.

Поскольку у таких пленок поглощение и излучение происходят в одном и том же центре и спектры его подобны спектрам центра люминесценции монокристаллического фосфора КС1—Т1 (^{10,11}), есть основание полагать, что и в данном случае изменения фотолюминесценции пленки обусловлены изменениями в ионе таллия.

Максимумы поглощения 2550 и 2650 Å мы можем приписать переходам между уровнями $6s^2\ ^1S_0 - 6s\ 6p\ ^3P_2$ (эти переходы наблюдаются у атома ртути в искровом разряде при большой плотности тока (¹²)).

Подобные изменения в энергетических уровнях иона таллия — расщепление и снятие запрета — могут происходить под воздействием асимметричного электрического поля решетки, асимметрия которого в исследуемых пленках может вызываться увеличением концентрации активатора. Возможность расщепления энергетических уровней примеси при внесении ее в кристаллические решетки разной симметрии была рассмотрена теоретически Бете (¹³).

Большая концентрация таллия. С ростом концентрации активатора обнаруживается еще большее усложнение спектров и перераспределение интенсивности по максимумам (рис. 3, кривые *а*, *б* и *в*). Интересно, что у этой пленки возбуждение (кривая *б*) полностью повторяет поглощение (кривая *а*).

В коротковолновой части спектра поглощения, кроме тех максимумов, которые имелись у пленки с меньшим содержанием таллия, появились еще новые при 2250 и 2420 Å (максимум 2200 Å соответствует поглощению соли КJ). Эти максимумы, однако, обнаруживались и в спектре возбуждения пленки с меньшим содержанием активатора (рис. 2, кривая *б*).

В длинноволновой полосе поглощения, которая стала ниже и шире, кроме основного максимума 2870 Å, промеряются новые, приходящиеся на длины волн 2800, 2950 и 3150 Å.

В спектре излучения с ростом концентрации активатора интенсивность люминесценции в максимуме 4150 Å сильно уменьшается, зато растет в максимуме 4450 Å, который, однако, расширяется. Кроме того, появляются новые максимумы при 5050, 5300 и 6250 Å.

При дальнейшем увеличении концентрации таллия положение максимумов заметно не меняется, вместе с тем наблюдается относительный рост длинноволновых максимумов по сравнению с высотой коротковолновых (кривая *в*).

При изменении длины волны возбуждающего света вид полосы излучения и положение ее максимумов также не меняются, происходит только перераспределение интенсивности по максимумам. Так, при возбуждении светом длинами волн 2537 и 3125 Å спектры люминесценции подобны, но относительная высота максимумов различна. Из этого следует, что максимум поглощения λ 3150 Å принадлежит тому же активатору, что и поглощение λ 2537 Å.

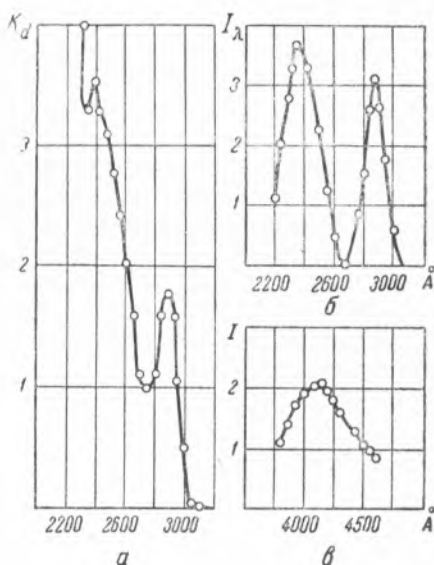


Рис. 3

Подобная зависимость спектра флуоресценции от концентрации активатора наблюдается у пленок $KJ-Tl$, приготовленных на воздухе⁽¹⁴⁾, и у $KCl-Tl$, сублимированных в вакууме⁽¹⁵⁾.

У монокристалла $KCl-Tl$ при изменении концентрации активатора от 10^{-4} до 10^{-2} мол. % длинноволновая полоса поглощения активатора растет, не изменяясь по виду и по положению ее максимума, коротковолновая же растет более медленно и становится асимметричной за счет появления дополнительного максимума, лежащего около основного⁽⁷⁾.

При очень больших концентрациях активатора, от 0,05 до 10 мол. %, у монокристалла $KCl-Tl$ О. В. Фиалковская⁽¹⁶⁾ обнаружила новую полосу поглощения, расположенную примерно на 250 Å дальше в сторону больших длин волн от основного длинноволнового максимума. Основной же максимум разрешается на два максимума, и этот эффект тем заметнее, чем выше концентрация таллия. О. В. Фиалковская считает, что вновь появившаяся полоса поглощения люминофора обусловлена поглощением атомов таллия.

Наши опыты по исследованию зависимости яркости люминесценции пленок $KJ-Tl$ от интенсивности возбуждающего света и сходство спектров излучения этих пленок и водного раствора $KCl + TlCl$, люминесценция которого определяется ионом таллия⁽⁹⁾, находящимся в различном окружении галоидных анионов, позволяют решать вопрос о природе активатора. Активатором у сублимат-фосфора с большим содержанием активатора должен быть также ион таллия.

С ростом концентрации активатора в мелкокристаллической пленке увеличивается и число мест, в которых нарушена симметрия поля решетки. Асимметричное межмолекулярное поле, надо полагать, будет вызывать расщепление возбужденных уровней иона таллия $6s6p\ ^3P_1$ и $6s6p\ ^3P_1$.

Тогда максимумы 2250, 2360 и 2420 Å мы можем сопоставить переходом с основного уровня $6s^2\ ^1S_0$ на уровни расщепления $6s6p\ ^1P_1$.

В длинноволновой полосе поглощения и в спектре фотолюминесценции имеется четыре максимума. Три из них (максимумы поглощения 2800, 2870 и 2950 Å) можно приписать переходам между основным уровнем $6s^2\ ^1S_0$ и уровнями расщепления $6s6p\ ^3P_1$. Четвертый длинноволновый максимум (в поглощении 3150 Å), надо полагать, появляется в результате снятия запрета для переходов $6s^2\ ^1S_0 - 6s6p\ ^3P_0$.

В заключение выражаю благодарность проф. В. М. Кудрявцевой за постоянный интерес к данной работе.

Сибирский физико-технический
научно-исследовательский институт
при Томском государственном университете
им. В. В. Куйбышева

Поступило
3 II 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К. В. Шалимова, ЖЭТФ, 18, 1045 (1948). ² Ф. И. Вергунас и Ф. Ф. Гаврилов, Тр. Сибирск. физ.-техн. ин-та, 24, 171 (1947). ³ Е. М. Брумберг и С. И. Вавилов, ДАН, 3, 405 (1934). ⁴ С. Вавилов, Z. f. Phys., 42, 311 (1927). ⁵ R. Hilsch u. R. Pohll, ibid., 48, 384 (1928). ⁶ W. Meyeren, ibid., 61, 321 (1930). ⁷ W. Koch, ibid., 57, 638 (1929). ⁸ Saur u. Stasiw, Gött. Nachr., 3, 77 (1928). ⁹ F. Seitz, J. Chem. Phys., 6, 150 (1938). ¹⁰ M. Forgo, Z. f. Phys., 58, 613 (1929). ¹¹ W. Büniger, ibid., 66, 311 (1930). ¹² А. Н. Теренин, Введение в спектроскопию, 1933. ¹³ Н. Bethe, Ann. d. Phys., 3, 133 (1929). ¹⁴ К. В. Шалимова, ДАН, 61, 1031 (1948). ¹⁵ Ф. Д. Клемент, Вестн. Ленингр. ун-та, 4—5, 33 (1946). ¹⁶ О. В. Фиалковская, ДАН, 60, 49 (1948). ¹⁷ И. И. Кондильченко и А. А. Шишловский, ДАН, 35, 181 (1942). ¹⁸ Б. Е. Гордон и А. А. Шишловский, ЖФХ, 14, 1419 (1940).