

К. В. ШАЛИМОВА

## ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ СУБЛИМАТ-ФОСФОРА NaJ — Tl

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

Процессы поглощения, ведущие к излучению, и фотолюминесценция сублимат-фосфора KJ — Tl при отсутствии фосфоресценции, как показывают наши опыты, происходят на активаторе, который входит в материнскую решетку в виде иона (<sup>1</sup>). При этом энергетические уровни иона таллия существенно образом изменены полем решетки (<sup>2</sup>).

Если концентрация активатора в сублимат-фосфоре мала, то ионы таллия, располагающиеся преимущественно в узлах кристаллической решетки вместо ионов щелочного металла, находятся в симметричном электрическом поле. У них, следовательно, должны проявляться только те энергетические уровни, переходы с которых разрешены для газовой фазы (электронная оболочка газообразного иона таллия подобна оболочке атома ртути). В этом случае в спектре поглощения активатора будет две полосы: длинноволновая в результате переходов между уровнями  $6s^2\ ^1S_0 - 6s6p\ ^3P_1$  и коротковолновая  $6s^2\ ^1S_0 - 6s6p\ ^1P_1$ .

На основании экспериментальных данных мы пришли к выводу, что и флуоресценция поверхностно активированных пленок KJ — Tl обусловлена переходами между энергетическими уровнями  $6s6p\ ^1P_1 - 6s^2\ ^1S_0$  (<sup>1</sup>).

Увеличение концентрации активатора будет искажать симметрию поля решетки; ионы таллия должны оказаться при этом в поле низкой симметрии. Асимметричное поле, оказывая влияние на энергетические уровни активатора, может вызвать кристаллический штарк-эффект, т. е. расщепление отдельных уровней (<sup>3</sup>). Воздействие межмолекулярного поля может сказаться и в появлении запрещенных переходов (<sup>4</sup>, <sup>5</sup>). Изменение энергетических уровней активатора будет усложнять структуру полосы поглощения и излучения люминатора.

Детальные исследования спектров поглощения (<sup>1</sup>, <sup>6</sup>), возбуждения (<sup>1</sup>, <sup>7</sup>) и излучения (<sup>1</sup>, <sup>8</sup>) сублимат-фосфора KJ — Tl позволили нам высказать предположение, что у иона таллия под воздействием асимметричного поля решетки появляется расщепление возбужденных уровней  $6s6p\ ^3P_1$  и  $6s6p\ ^1P_1$  в триплеты и уровни  $6s6p\ ^3P_2$ , в основном, в дублет. Кроме того, поле нарушает правило запрета для переходов  $6s^2\ ^1S_0 - 6s6p\ ^3P_2$  и  $6s\ ^1S_0 - 6s6p\ ^3P_0$ .

Наблюденный нами эффект воздействия межмолекулярного поля кристаллической решетки на энергетические уровни активатора для случая KJ — Tl, казалось бы, должен быть общим явлением и проявляться и в других фосфорах.

Чтобы найти подтверждение нашей точке зрения, мы поставили перед собой задачу: исследовать спектры поглощения и излучения

мелкокристаллических пленок NaJ—Tl в зависимости от концентрации активатора.

Кроме того, детальное исследование фотолюминесценции этих фосфоров представляет несомненный интерес для выяснения общих закономерностей, которым подчиняются процессы люминесценции в твердых телах.

Поглощение мелкокристаллических пленок, полученных сублимированием иодистого натрия и металлического таллия в высоком вакууме, снималось на просвет кварцевым спектрографом с малой дисперсией. Источником возбуждения служила водородная трубка. Спектральное распределение поглощения (относительный коэффициент поглощения) было получено для пленки чистого NaJ и для пленок NaJ с малым, средним и большим содержанием таллия (рис. 1, кривые *a*, *б*, *в* и *г*).

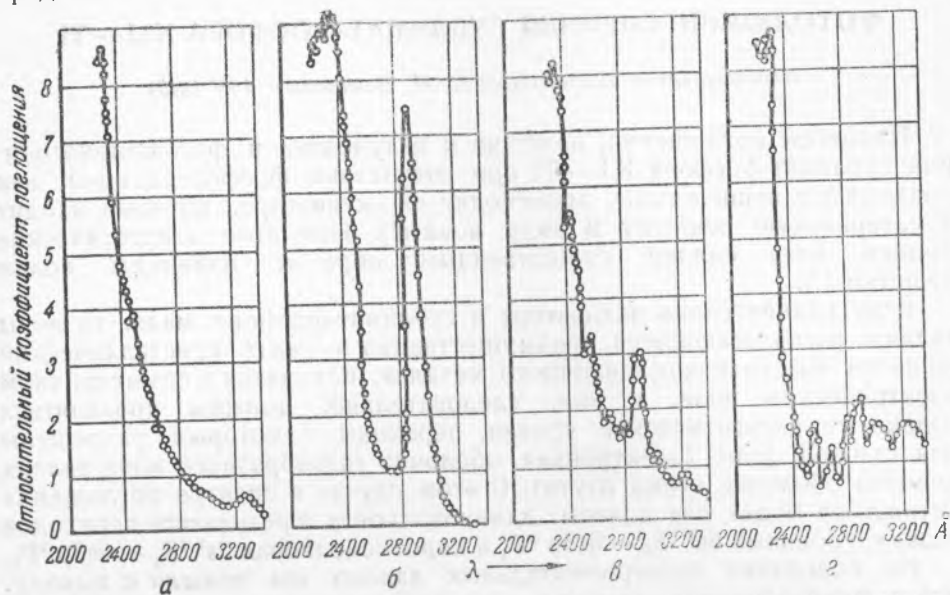


Рис. 1. Спектры поглощения пленок NaJ — Tl при разных концентрациях активатора: *a* — чистая соль NaJ, *б* — малая концентрация Tl, *в* — средняя концентрация, *г* — большая концентрация

Мелкокристаллическая пленка NaJ (рис. 1, кривая *a*) имеет спектр поглощения, по виду и положению максимума идентичный длинноволновой полосе собственного поглощения соли NaJ<sup>(9)</sup>.

Спектр поглощения пленки NaJ с малым количеством таллия (рис. 1, кривая *б*) подобен спектру монокристаллического фосфора NaJ—Tl<sup>(10)</sup>; в нем промеряются две полосы: длинноволновая с максимумом при 2910 Å и коротковолновая с максимумом при 2340 Å.

Увеличение концентрации активатора приводит к усложнению поглощения. Вначале наблюдается появление только трех дополнительных максимумов в коротковолновой полосе поглощения активатора при 2430, 2570 и 2700 Å. Потом обнаруживаются дополнительные максимумы в длинноволновой полосе, приходящиеся на длины волн 2800, 3020 и 3220 Å (рис. 1, кривая *в*). Дальнейшее увеличение концентрации таллия не меняет положения максимумов в спектре, но приводит к изменению их относительных высот (рис. 1, кривая *г*).

Для этих же пленок были сфотографированы тем же спектрографом спектры люминесценции. Возбуждение пленок производилось монохроматическим светом (2537, 2652, 3020 и 3125 Å) ртутной лампы ПРК-4. Спектры получены с учетом спектральной чувствительности фотопластинки (рис. 2, кривые *a* и *б*).

В спектре люминесценции пленки NaJ с малым количеством Tl имеется два максимума: при 3950 и 4350 Å (рис. 2, кривая *a*, возбуждение  $\lambda$  3020 Å). Из сравнения со спектром излучения сублимат-фосфора KJ—Tl следует, что максимум  $\lambda$  3950 Å должен соответствовать максимуму излучения монокристалла NaJ—Tl. Изменение длины волны возбуждения не меняет спектра в целом, происходит только перераспределение интенсивности люминесценции между отдельными максимумами, причем этот эффект нерезко выражен.

Следует отметить то обстоятельство, что люминесценция более заметно отражает изменение электронных уровней активатора, чем поглощение. На это указывает наличие двух полос в излучении, в то время как в длинноволновой области поглощения активатора

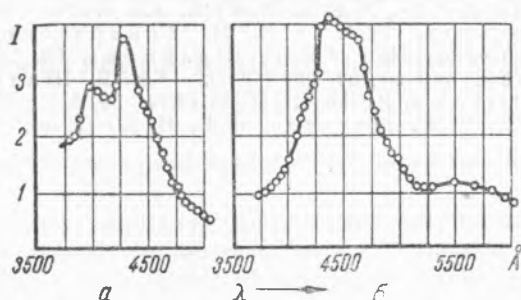


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции пленки NaJ—Tl: *a* — малое количество Tl;  $\lambda_{\text{возб}} = 3020$  Å; *б* — большое количество Tl;  $\lambda_{\text{возб}} = 2537$  Å

имеется только один максимум. В рассматриваемом случае иодистые сублимат-фосфоры аналогичны монокристаллу KCl—Tl (<sup>10</sup>, <sup>11</sup>).

С ростом концентрации Tl в пленке NaJ наблюдается резкое усиление люминесценции в максимуме 4350 Å и сильное уменьшение в максимуме 3950 Å. Кроме того, в спектре появляются новые максимумы при 4600 и 5550 Å (рис. 2, кривая *б*, возбуждение  $\lambda$  2537 Å). Таким образом, в спектре излучения сублимат-фосфора, у которого длинноволновая полоса поглощения активатора состоит из четырех максимумов, обнаруживаются также четыре максимума.

Результаты, полученные на мелкокристаллических пленках NaJ—Tl и KJ—Tl, аналогичны. Из этого сходства следует, что и в сублимат-фосфоре NaJ—Tl мы также имеем дело с изменением электронных уровней активатора иона таллия под воздействием поля решетки. Четыре полосы в длинноволновом поглощении активатора, а следовательно, и четыре полосы в флуоресценции, которые, перекрываясь, дают одну область с четырьмя максимумами (2800, 2910, 3020 и 3220 Å), могут быть объяснены триплетным расщеплением энергетического уровня  $6s6p\ ^3P_1$  и снятием запрета для переходов  $6s^2\ ^1S_0 - 6s6p\ ^3P_0$ .

Максимум поглощения 2340 Å мы, по аналогии с поглощением пленок KJ—Tl, приписываем уровням  $6s^2\ ^1S_0 - 6s6p\ ^1P_1$ . Искажения поля решетки приводят к расщеплению уровня  $6s6p\ ^1P_1$ . При этом расщепление скорее всего также триплетное. Максимум  $\lambda$  2420 Å можно сопоставить с одним из расщепленных подуровней. Коротковолновая составляющая не была обнаружена, как нам кажется, из-за собственного поглощения соли NaJ.

Максимумы поглощения 2570 и 2700 Å появляются в результате дублетного расщепления уровня  $6s6p\ ^3P_2$  и последующего снятия запрета для переходов  $6s^2\ ^1S_0 - 6s6p\ ^3P_2$ .

Таким образом, из наших опытов следует, что в сильно нарушенных за счет большой концентрации активатора кристаллических

решеток NaJ и KJ электронные уровни иона таллия испытывают расщепление, характерное для электрических полей решеток низкой симметрии.

В заключение автор выражает благодарность проф. В. М. Кудрявцевой за обсуждение результатов работы.

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

Поступило  
3 II 1949

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> К. В. Шалимова, ДАН, **66**, № 4 (1949). <sup>2</sup> F. Seitz, J. Chem. Phys., **6**, 150 (1938). <sup>3</sup> H. Bethe, Ann. d. Phys., **3**, 133 (1929). <sup>4</sup> А. Н. Теренин, Введение в спектроскопию, 1933. <sup>5</sup> В. Н. Кондратьев, Структура атомов и молекул, изд. АН СССР, 1946. <sup>6</sup> К. В. Шалимова, Тр. СФТИ, **24**, 209 (1947). <sup>7</sup> К. В. Шалимова, там же, **24**, 204 (1947). <sup>8</sup> К. В. Шалимова, ДАН, **61**, 1031 (1943). <sup>9</sup> R. Hilsch u. R. Pohl, Z. f. Phys., **59**, 812 (1930). <sup>10</sup> M. Forré, *ibid.*, **58**, 613 (1929). <sup>11</sup> W. Meyeren, *ibid.*, **61**, 321 (1930); W. Büniger, *ibid.*, **66**, 311 (1930).