

К. В. ШАЛИМОВА

О СПЕКТРАХ ПОГЛОЩЕНИЯ И ИЗЛУЧЕНИЯ
СУБЛИМАТ-ФОСФОРА КСІ—ТІ

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 17 XI 1949)

У монокристаллического фосфата КСІ—ТІ при больших концентрациях активатора, по данным О. В. Фиалковской (1), имеется дополнительная полоса поглощения с максимумом примерно при 2750Å , которая была приписана поглощению атомов таллия. В сублима-т-фосфоре КСІ—ТІ дополнительная полоса поглощения О. В. Фиалковской не была обнаружена.

Настоящая работа по исследованию поглощения и излучения сублима-т-фосфора КСІ—ТІ при разных концентрациях активатора ставилась с целью выяснения наличия дополнительной полосы поглощения и установления ее природы. В результате исследований выявился целый ряд интересных особенностей, связанных с поглощением и свечением пленок КСІ—ТІ.

Люминесцирующие пленки сублимировались в высоком вакууме обычным способом (2). Активация пленок производилась металлическим таллием. Спектральное распределение поглощения активатора получено фотографированием кварцевым спектрографом с малой дисперсией ультрафиолетового света, прошедшего через люминесцирующую пленку. В качестве источника ультрафиолетового света была использована водородная трубка или криптоновая лампа. Спектры излучения были сфотографированы тем же спектрографом. Для возбуждения свечения пленок применялась лампа ПРК-4. Двойная монохроматизация света возбуждения осуществлялась кварцевым монохроматором с однократным разложением и кварцевым спектрографом. Часть спектров излучения получена с учетом спектральной чувствительности фотопленки.

Малая концентрация активатора. Спектральные кривые поглощения (длинноволновая полоса поглощения активатора) и фотолюминесценция приведены на рис. 1, А (кривые а и б). В поглощении сублима-т-фосфора, вместо обычного максимума 2475Å для монокристалла КСІ—ТІ (3), промеряется два максимума: 2430 и 2500Å . Таким образом, основная длинноволновая полоса поглощения сублима-т-фосфора расщеплена на две полосы, из которых коротковолновая более интенсивная, чем длинноволновая. Кроме того, в коротковолновой и длинноволновой частях спектра обнаруживаются максимумы при 2250 и 2750Å .

В спектральных кривых поглощения монокристалла КСІ—ТІ, промеренных О. В. Фиалковской (1), также имеется дублетное расщепление основной полосы. Интенсивность в полосах расщепления почти не зависит от концентрации активатора и температуры нагрева люминофора. Природа расщепления О. В. Фиалковской не обсуждается.

Детальное изучение фотолюминесценции сублимат-фосфоров KJ—Tl и NaJ—Tl⁽⁴⁾, целый ряд побочных опытов с пленками KCl—Tl, опыты по изучению температурной зависимости спектров, проведенные нами, и рентгенографические исследования других авторов⁽⁵⁾ дают основания полагать, что две полосы расщепления должны быть приписаны поглощению ионам таллия в результате перехода электрона

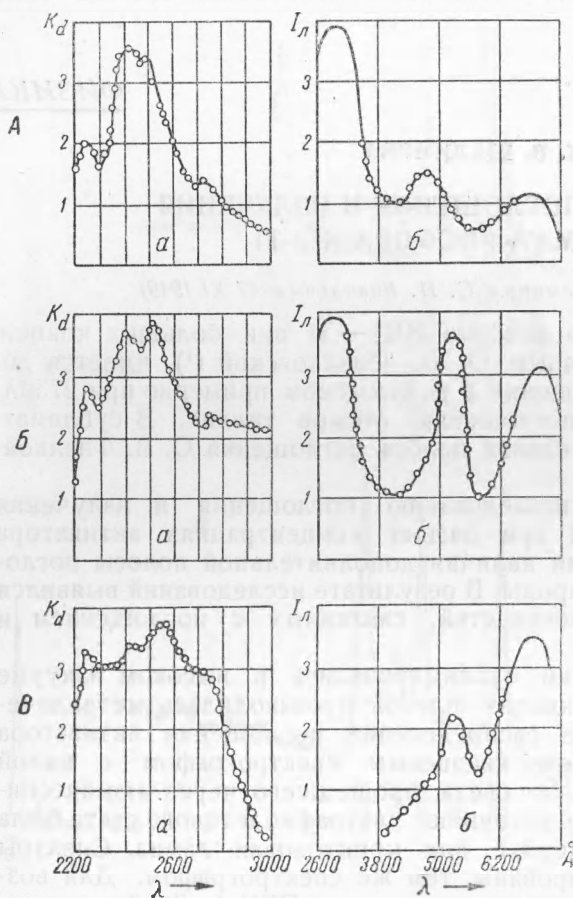


Рис. 1

ультрафиолетовая полоса намного интенсивнее инфракрасной. Такое распределение интенсивностей в полосах свечения пленки соответствует интенсивности в спектре поглощения.

Средняя концентрация активатора. Спектр поглощения (рис. 1, Б, кривая а) по виду и в основном по положению максимумов похож на спектр поглощения пленки с меньшим содержанием таллия. Максимумы составляющих расщепления основной полосы поглощения незначительно смещены (2420 и 2530 Å), и произошло перераспределение интенсивности: высота максимума 2530 Å больше высоты максимума 2420 Å.

Эти изменения в поглощении нашли отражение и в излучении. Интенсивность свечения пленки значительно увеличилась. Окраска люминесценции зависит от длины волны возбуждающего света. Длина волны возбуждения 2537 Å вызывает голубое свечение, λ 2652 и λ 2802 Å возбуждают желтую люминесценцию. В кривой спектрального распределения излучения — три максимума, примерно при 3000, 5300 и 7000 Å (рис. 1, Б, кривая б).

с основного уровня $6s^2\ ^1S_0$ на уровень возбуждения $6s6p\ ^3P_1$, который расщепляется в дублет в несимметричном поле решетки сублимат-фосфора. Несимметрия поля в данном случае, как и в пленках KJ—Tl и NaJ—Tl, обусловлена введением значительного количества активатора.

Люминесценция фиолетового цвета возбуждается только длинами волн 2482 и 2537 Å. В спектре излучения промеряется три максимума, примерно при 3000, 4700 и 7000 Å (рис. 1, А, кривая б). Максимумы 3000 и 4700 Å имеются в спектре свечения монокристаллического люминофора KCl—Tl, содержащего небольшие количества таллия⁽⁶⁾. Длинноволновую полосу излучения, уходящую в инфракрасную область, наблюдал Ф. Д. Клемент⁽⁷⁾ у сублимат-фосфоров.

Интенсивность люминесценции в полосах излучения неодинакова:

Изменение спектра излучения при изменении длины волны возбуждающего света заключается только в перераспределении интенсивности люминесценции по максимумам, что имеется и у пленок $KJ - Tl^{(2,8)}$ и $NaJ - Tl^{(4)}$. Это показывает, что полоса поглощения с максимумом 2750 \AA принадлежит активатору — ионам таллия, и она появляется в результате снятия запрета в несимметричном поле решетки для переходов $6s^2 {}^1S_0 - 6s6p {}^3P_0^{(2,4,8)}$. Наличие этой дополнительной полосы поглощения обуславливает инфракрасную полосу свечения. Рост поглощения в максимумах 2530 и 2750 \AA привел к относительному росту интенсивности люминесценции в максимумах 5300 и 7000 \AA .

Большая концентрация активатора. Структура спектра поглощения не изменилась, только заметно возросло поглощение в максимуме 2750 \AA (рис. 1, *В*, кривая *а*). Длины волн 2537 , 2652 и 2802 \AA возбуждают только желтое свечение. В излучении преобладают два максимума: 5300 и 7000 \AA (рис. 1, *В*, кривая *б*). Интенсивность люминесценции в максимуме 7000 \AA больше, чем в максимуме 5300 \AA .

На рис. 2, *А* и *Б* приведены спектры поглощения двух сублимат-фосфоров $KCl - Tl$ с большой концентрацией активатора. У толстых

пленок полоса поглощения, принадлежащая активатору, сильно расширена в сторону больших длин волн (рис. 2, *Б*). В спектре, кроме длинноволновой полосы с максимумами 2400 , 2500 и 2800 \AA , имеется еще две коротковолновых с максимумами при 1950 , 2000 \AA и при 2100 , 2160 , 2240 \AA .

Коротковолновую полосу поглощения с максимумами при 1950 и 2000 \AA мы относим к переходам с основного уровня иона таллия $6s^2 {}^1S_0$ на возбужденный уровень $6s6p {}^1P_1$, который расщеплен в дублет. При увеличении концентрации активатора от 10^{-4} до 10^{-2} мол. % в спектре поглощения монокристалла $KCl - Tl$ обнаруживается асимметрия основного максимума 1960 \AA за счет появления нового максимума при 2000 \AA ⁽³⁾.

У монокристаллического фосфора $KCl - Tl$ даже при очень малых концентрациях активатора в поглощении всегда присутствует максимум 2100 \AA ⁽⁹⁾, изменение которого при увеличении концентрации активатора ⁽³⁾ и температуры люминофора ⁽⁹⁾ отлично от изменения других максимумов. Считается, что этот максимум появляется в результате переходов $6s^2 {}^1S_0 - 6s6p {}^3P_2^{(10)}$. Нарушение запрета для подобных переходов наблюдается в газовой фазе ⁽¹¹⁾.

На основании детального изучения спектров поглощения и их изменений при увеличении концентрации активатора мы пришли к выводу, что максимумы 2100 , 2160 и 2240 \AA надо отнести к уровню возбуждения иона таллия $6s6p {}^3P_2$, который расщепляется в межмо-

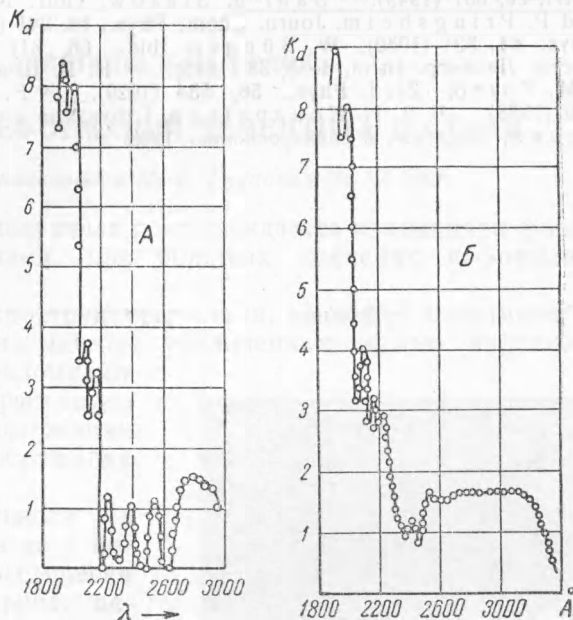


Рис. 2

лекулярном поле решетки сублимат-фосфора, обеспечивая полосу поглощения с тремя максимумами.

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

Поступило
12 XI 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ О. В. Фиалковская, ДАН, 60, 49 (1948). ² К. В. Шалимова, ДАН, 66, 625 (1949). ³ W. Koch, Zs. f. Phys., 57, 638 (1929). ⁴ К. В. Шалимова, ДАН, 66, 851 (1949). ⁵ Saur u. Stasow, Gött. Nachr., 3, 77 (1928); H. Hutten and P. Pringsheim, Journ. Chem. Phys., 16, 241 (1948). ⁶ W. Meyeren, Zs. f. Phys., 61, 321 (1930); W. Büneger, *ibid.*, 66, 311 (1930). ⁷ Ф. Д. Клемент, Вестн. Ленингр. ун-та, 4—5, 38 (1946). ⁸ К. В. Шалимова, ДАН, 61, 1031 (1948). ⁹ M. Foggö, Zs. f. Phys., 56, 534 (1929). ¹⁰ F. Seitz, Journ. Chem. Phys., 6, 150 (1938). ¹¹ В. Н. Кондратьев, Структура атомов и молекул, 1946; А. Н. Теренин, Введение в спектроскопию, 1933.



Рис. 1

Кривые поглощения сублимированного фосфора в молекулярном поле решетки при 1950 и 2000 Å. Видно, что при 1950 Å наблюдается один максимум, а при 2000 Å — три максимума. Это свидетельствует о том, что в молекулярном поле решетки фосфора наблюдается изменение спектра поглощения в зависимости от температуры и концентрации фосфора. В частности, при 1950 Å наблюдается один максимум, а при 2000 Å — три максимума. Это свидетельствует о том, что в молекулярном поле решетки фосфора наблюдается изменение спектра поглощения в зависимости от температуры и концентрации фосфора.