

К. В. ШАЛИМОВА и Т. П. БЕЛИКОВА

## ДЛИТЕЛЬНОСТЬ ВОЗБУЖДЕННОГО СОСТОЯНИЯ НЕКОТОРЫХ ФОСФОРОВ

(Представлено академиком Г. С. Ландсбергом 15 XI 1951)

У щелочногалогидных фосфоров, активированных таллием <sup>(1)</sup>, окиси цинка <sup>(2)</sup> и сульфида цинка <sup>(3)</sup>, содержащих избыточные против стехиометрического состава атомы цинка, у галогидных солей серебра <sup>(4,5)</sup> и меди <sup>(6)</sup> с избыточными атомами металла имеются полосы поглощения, обусловленные активатором, которые расположены на длинноволновом спаде собственного поглощения. В работах <sup>(1-6)</sup> на основе детального изучения и сопоставления спектров поглощения и излучения было высказано предположение, что центром свечения является активатор (ион таллия, атом цинка, серебра или меди), связанный с кристаллической решеткой фосфора. Электронная оболочка активатора, входящего в фосфор, несмотря на то, что она деформирована полем основной решетки, в некоторой мере сходна с электронной оболочкой свободного активатора. В этом случае при облучении фосфора светом с длиной волны из полосы поглощения активатора электрон переводится с нормального уровня активатора на один из его уровней возбуждения.

Обратный переход электрона сопровождается излучением. Это свечение, вызванное переходом электрона с возбужденного уровня активатора на основной, должно быть кратковременным. С этой точки зрения следует ожидать, что длительность возбужденного состояния  $\tau$  для кратковременного свечения будет такой же, как для свободного активатора, или значительно меньше, если электрическое поле решетки дополнительно снимет имеющийся запрет. Впервые  $\tau$  кратковременного свечения твердых фосфоров было измерено для щелочноземельных фосфоров, содержащих активатор церий <sup>(7)</sup>.

Длительность возбужденного состояния для свободных атомов (Ag, Cu), переходы которых удовлетворяют всем правилам отбора,  $\tau \approx 10^{-9}$  сек.

Атомы Zn, Cd, Hg и ион Tl<sup>+</sup> имеют интеркомбинационные переходы (<sup>3</sup>P<sub>1</sub> — <sup>1</sup>S<sub>0</sub>), появляющиеся в результате снятия запрета по квантовому числу s. Для таких переходов с увеличением атомного номера элемента длительность возбужденного состояния уменьшается. Так, для Zn (атомный номер 30)  $\tau \approx 10^{-5}$  сек., для Cd (атомный номер 48)  $\tau \approx 10^{-6}$  сек. и для Hg (атомный номер 80)  $\tau \approx 10^{-7}$  сек. Можно полагать, что для иона таллия, у которого электронная оболочка соответствует оболочке атома ртути, время пребывания в возбужденном состоянии  $\tau$  будет также порядка 10<sup>-7</sup> сек. Уровни <sup>3</sup>P<sub>0</sub> метастабильны, так как они имеют запрет по квантовым числам s и j. Поэтому время

жизни электрона на этом уровне для данных атомов имеет величину от  $10^{-3}$  до 1 сек. <sup>(8)</sup>.

Как показали исследования <sup>(1-6)</sup>, увеличение концентрации активатора приводит к усложнению спектров поглощения и излучения фосфоров. Усложнение спектров, обуславливающее изменение цвета свечения фосфора, вызвано расщеплением электронных уровней активатора ( $^3P_1$ ,  $^1P_1$  для Zn,  $Tl^+$  и  $^2P_{3/2}$  для Ag и Cu) и снятием запрета для переходов  $^1S_0 - ^3P_0$  под воздействием электрического поля решетки фосфора, симметрия которого нарушена вследствие введения большой концентрации активатора. И в этом случае можно ожидать, что  $\tau$  для расщепленных уровней, определяющих кратковременное свечение фосфора, будет такого же порядка, как для свободного активатора, и значительно меньше для переходов  $^3P_0 - ^1S_0$ .

С целью проверки этих предположений и была проведена настоящая работа.

Длительность кратковременного свечения фосфоров измерялась на «тауметре» <sup>(9)</sup> и на флуорометре <sup>(10)</sup>. С помощью тауметра можно было определить  $\tau$  в пределах от  $10^{-2}$  до  $10^{-5}$  сек. и на флуорометре — от  $10^{-8}$  до  $10^{-10}$  сек. Возбуждение фосфоров проводилось светом

Таблица 1

№ п/п	Фосфор	Цвет свечения	$^3P_0 - ^1S_0$		$^3P_1 - ^1S_0$	
			$\lambda, \text{Å}$	$\tau, \text{сек.}$	$\lambda, \text{Å}$	$\tau, \text{сек.}$
1	KI — Tl	Голубой Желтый	3150	$\sim 10^{-5}$	2870	$10^{-8} < \tau < 10^{-5}$
2	CsCl — Tl	Желтый		$2,2 \cdot 10^{-5}$	2480	$10^{-8} < \tau < 10^{-5}$
3	ZnO — Zn	Желто-зеленый Зеленый Желтый		$2,0 \cdot 10^{-5}$ $2,2 \cdot 10^{-5}$ $2,3 \cdot 10^{-5}$ $2,4 \cdot 10^{-5}$ $2,5 \cdot 10^{-5}$	3750	$10^{-8} < \tau < 10^{-5}$
4	ZnS — Zn	Желто-зеленый			3340	
	Пламень NaCl; 950°	Голубой				$10^{-8} < \tau < 10^{-5}$
	" Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; 950°	Желто-зеленый				$2 \cdot 10^{-5}$
	" NaBr; 950°	Голубой				$2 \cdot 10^{-5}$
	" NaJ; 950°	"				$10^{-8} < \tau < 10^{-5}$
	Без пламеня; 950°	Желто-зеленый				$10^{-8} < \tau < 10^{-5}$
	Пламень NaCl; 1050°	Голубой				$10^{-8} < \tau < 10^{-5}$
	" Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; 1050°	Желто-зеленый				$10^{-8} < \tau < 10^{-5}$
	" NaBr; 1050°	Голубой				$10^{-8} < \tau < 10^{-5}$
	" NaJ; 1050°	"				$10^{-8} < \tau < 10^{-5}$
	Без пламеня; 1050°	Желто-голубой				$10^{-8} < \tau < 10^{-5}$
	Пламень NaCl; 1150°	Голубой				$10^{-8} < \tau < 10^{-5}$
	" Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; 1150°	Желто-зеленый				$10^{-8} < \tau < 10^{-5}$
	" NaBr; 1150°	Голубой				$10^{-8} < \tau < 10^{-5}$
	" NaJ; 1150°	"				$10^{-8} < \tau < 10^{-5}$
	Без пламеня; 1150°	Зеленый				$10^{-8} < \tau < 10^{-5}$
5	CdJ <sub>2</sub> — Cd	Зеленый Желтый		$10^{-8} < \tau < 10^{-5}$	3300 *	$5,6 \cdot 10^{-9}$

\* По данным П. Н. Коханенко <sup>(6)</sup>.

ртутной лампы с фильтром, пропускавшим в основном длину волн 3650 Å. Эта длина волны возбуждения у всех исследуемых фосфоров приходилась на область поглощения активатора.

Результаты измерений  $\tau$  даны в табл. 1 и 2. В таблицах указаны цвет свечения фосфора, возможные переходы, обуславливающие данное свечение, длины волн максимумов полос поглощения активатора и измеренные значения  $\tau$ .

Из табл. 1 видно, что у фосфоров KJ — Tl и CsCl — Tl имеется короткое свечение с  $\tau$ , лежащим в области от  $10^{-8}$  до  $10^{-5}$  сек. Это согласуется с данными <sup>(11)</sup> по свечению NaJ — Tl при  $\gamma$ -возбуждении ( $\tau = 2,5 \cdot 10^{-7}$  сек.). Следовательно, для иона таллия, помещенного в ионную решетку фосфора, время нахождения электрона на уровне  ${}^3P_1$ , повидимому, такое же, как и для свободного иона таллия. Для желтого свечения, которое вызвано переходами с уровня активатора  ${}^3P_0$  на  ${}^1S_0$ ,  $\tau \approx 10^{-5}$  сек., т. е. значительно меньше, чем  $\tau$  для свободного иона. Такое сильное изменение  $\tau$  вполне может произойти в результате снятия запрета для переходов  ${}^3P_0 - {}^1S_0$  под воздействием поля решетки.

У ZnO — Zn для зеленого свечения, вызванного переходами  ${}^3P_1 - {}^1S_0$ ,  $\tau$  меньше  $10^{-5}$  сек., но больше  $10^{-8}$  сек., т. е. короче, чем для свободного атома цинка. Для желтого свечения  $\tau = 2,0 \cdot 10^{-5}$  сек. В зависимости от концентрации активатора — избыточных атомов цинка, что обуславливает изменение цвета свечения от желтого до желто-зеленого, для переходов  ${}^3P_0 - {}^1S_0$   $\tau$  меняется от  $2,0 \cdot 10^{-5}$  до  $2,5 \cdot 10^{-5}$  сек.

Измерения  $\tau$  для ZnS — Zn-фосфора \* были проведены на фосфорах, приготовленных с плавлением NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaBr и NaJ и без плавня при трех температурах прокалики: 950, 1050 и 1150°. Оказалось, что для некоторых фосфоров  $\tau = 2 \cdot 10^{-5}$  сек., для других короче  $10^{-5}$  сек., но длиннее  $10^{-8}$  сек., т. е. меньше, чем  $\tau$  для свободного атома цинка.

У CdJ<sub>2</sub> — Cd для зеленого свечения  $\tau = 5,6 \cdot 10^{-9}$  сек., т. е. на три порядка короче  $\tau$  свободного атома кадмия. Для переходов  ${}^3P_0 - {}^1S_0$ , дающих желтое свечение,  $\tau$  короче  $10^{-5}$  сек., но длиннее  $10^{-8}$  сек. Таким образом, в этом случае поле слоистой решетки дополнительно снимает запрет, что и приводит к значительному уменьшению  $\tau$ .

Т а б л и ц а 2

№№ п/п	Фосфор	Цвет свечения	2p ${}^3P_{3/2, 1/2} - 1s {}^1S_{1/2}$	
			$\lambda$ , Å	$\tau$ , сек.
1	AgCl — Ag	Голубой	3650	$1,8 \cdot 10^{-9}$
		Зелено-голубой	3400	$1,4 \cdot 10^{-9}$
2	AgBr — Ag	Зеленый	3450**	$1,9 \cdot 10^{-9}$
		Красно-оранжевый		$1,1 \cdot 10^{-9}$
3	AgJ — Ag	Фиолетовый	4350	$1,5 \cdot 10^{-9}$
		Красный		$< 5 \cdot 10^{-8}$
4	CuCl — Cu	Красный	3800	$< 5 \cdot 10^{-9}$
5	CuJ — Cu	Фиолетовый		$1,5 \cdot 10^{-9}$
		Зеленый	4130	$8,8 \cdot 10^{-9}$
		Красный		$2,1 \cdot 10^{-9}$

\* ZnS — Zn-фосфоры были нам любезно предоставлены З. А. Трапезниковой, которой авторы выражают свою благодарность.

\*\* По данным П. Н. Коханенко (6).

В табл. 2 приведены результаты измерений  $\tau$  для серебряно- и медно-галлоидных фосфоров.

У серебряно- и медно-галлоидных фосфоров длительность возбужденного состояния порядка  $10^{-9}$  сек., т. е. соизмерима с  $\tau$  для свободных атомов серебра и меди.

Таким образом, проведенные измерения  $\tau$  подтверждают высказанные предположения о природе кратковременного свечения исследованных фосфоров.

В заключение авторы выражают искреннюю благодарность М. Д. Галанину, на «фазовом флуорометре» которого были проведены измерения  $\tau$ .

Физический институт им. П. Н. Лебедева  
Академии наук СССР

Поступило  
13 XI 1951

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> К. В. Шалимова, Тр. Сибирск. физ.-техн. ин-та, **24**, 204, 209 (1947); **26**, 160, 199 (1949); **28**, 129, 357 (1949); ДАН, **61**, 1031 (1948); **66**, 625, 851 (1949); **70**, 225 (1950).  
<sup>2</sup> К. В. Шалимова, ДАН, **78**, 1127 (1951). <sup>3</sup> К. В. Шалимова, ДАН, **80**, № 4 (1951). <sup>4</sup> К. В. Шалимова и А. С. Белкина, ЖЭТФ, **21**, 326 (1951). <sup>5</sup> К. В. Шалимова и Н. С. Мендаков, ДАН, **82**, № 4 (1951). <sup>6</sup> П. Н. Коханенко, Изв. АН СССР, сер. физ., **16**, № 5 (1951). <sup>7</sup> Л. И. Аникина, ЖЭТФ, **21**, 310 (1951). <sup>8</sup> А. Митчелл и З. Земанский, Резонансное излучение и возбужденные атомы, 1937. <sup>9</sup> Н. А. Толстой и П. П. Феофилов, ДАН, **58**, 389 (1947). <sup>10</sup> М. Д. Галанин, ДАН, **73**, 925 (1950). <sup>11</sup> R. Hofstadter, Phys. Rev., **75**, 796 (1949).