

Н. А. ТОЛСТОЙ и П. П. ФЕОФИЛОВ

К ВОПРОСУ О ЗАТУХАНИИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ РУБИНА

(Представлено академиком А. Н. Терениным 26 V 1952)

1. Принято считать, что люминесценция рубина ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}$) может служить примером типичного мономолекулярного процесса, при котором возбуждающее поглощение, запасание возбужденного состояния и излучение света происходят в одном и том же «центре» — ионе Cr^{+++} . Этот взгляд находит подтверждение в том, что, согласно литературным данным, закон затухания свечения рубина экспоненциален и не зависит от интенсивности возбуждающего света, а также в том, что фотопроводимость рубина ничтожно мала.

Несмотря на то, что возможность получения крупных прозрачных монокристаллов рубина, определенность химического состава, температурная стойкость и относительная медленность процесса затухания (порядка миллисекунд) делают его интересным объектом для люминесцентных исследований, последние никогда не проводились достаточно подробно. Вместе с тем было бы интересно знать, может ли рубину быть сопоставлена простая модель мономолекулярного люминофора с простыми и не зависящими друг от друга «центрами люминесценции».

В настоящей заметке приводятся некоторые данные по концентрационным, температурным и спектральным зависимостям кривых затухания (и разгорания) свечения синтетического рубина, из которых следует, что механизм люминесценции рубина достаточно сложен.

2. Исследование кривых затухания и разгорания производилось по методу, разработанному авторами статьи (метод «тауметра») (1). В нашем распоряжении находилась серия из 17 образцов синтетических рубинов с различной концентрацией хрома (от 0,055 до ~ 2% Cr_2O_3) *.

Как известно, спектр люминесценции рубина состоит из узкого красного дублета (R_1 6942 Å и R_2 6927 Å) и ряда довольно узких линий и полос в красной и близкой инфракрасной области (до ~ 7900 Å). Относительная интенсивность отдельных линий зависит от температуры, при которой производится наблюдение, иными словами, имеет место температурное перераспределение спектра люминесценции. Резкость линий и полос существенно уменьшается по мере роста температуры.

Исследование кинетики свечения показало, что длительность свечения различна для различных участков спектра люминесценции. Для выделения отдельных линий и групп линий из спектра люминесценции мы пользовались набором интерференционных светофильтров. Наличие чрезвычайно большого числа близко расположенных друг к другу линий не позволило произвести разделение линий с достаточной полнотой,

* Образцы были любезно предоставлены в наше распоряжение С. В. Грум-Гржимайло, которой мы выражаем нашу благодарность.

однако эти опыты с несомненностью доказали, что длительность свечения отдельных линий в инфракрасной части значительно меньше, чем длительность свечения резонансного дублета. Так например, у образца с концентрацией Cr_2O_3 около 1% τ резонансного дублета равно $3,6 \cdot 10^{-3}$ сек., в то время как свечение, выделяемое светофильтром с максимумом пропускания около 7500 А, затухает с τ , равным $1,5 \cdot 10^{-3}$ сек.

Кривые разгорания и затухания свечения оказались вполне симметричными. Процессы разгорания и затухания каждой линии в отдельности происходят, по видимому, по строго экспоненциальным законам; небольшие отклонения от экспоненциальности, наблюдавшиеся нами в

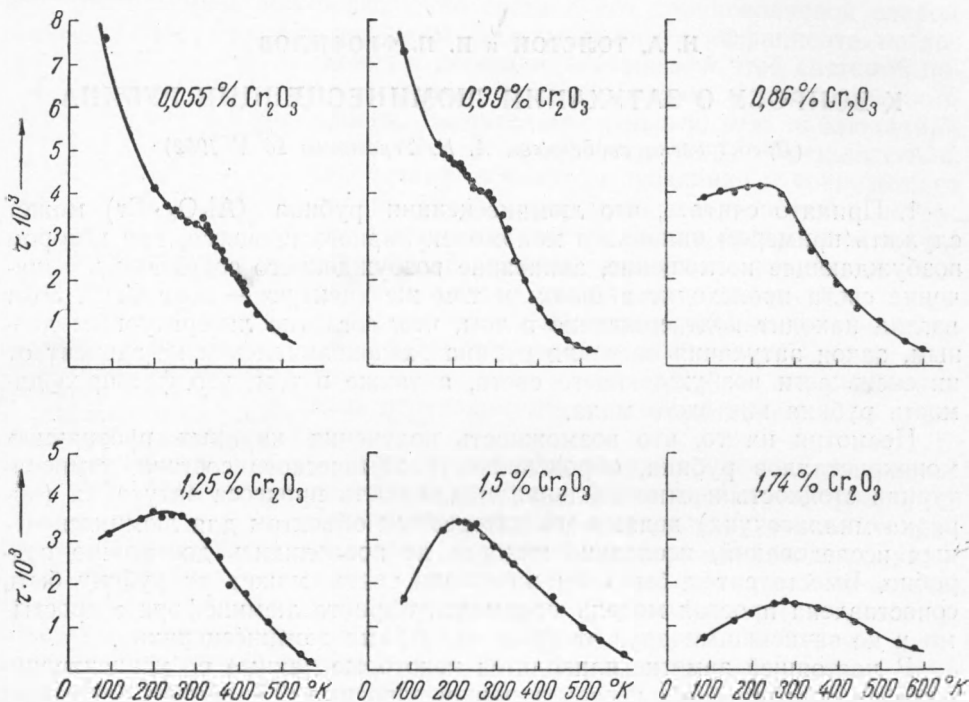


Рис. 1

инфракрасной части, следует, вероятно, отнести за счет недостаточной монохроматизации света люминесценции. Длительность свечения отдельных линий оказалась не зависящей ни от интенсивности, ни от длины волны возбуждающего света.

Таким образом, известный из литературы факт чистой экспоненциальности затухания и разгорания суммарного свечения рубина связан попросту с тем, что интенсивность свечения дублета обычно намного превосходит интенсивность свечения других линий (или намного сильнее воздействует на приемник излучения, если последний не обладает достаточной чувствительностью в длинноволновой части спектра, как это имеет место, например, при визуальных наблюдениях). Кроме того, небольшие отклонения от экспоненциальности вряд ли могли быть обнаружены значительно менее точными методами, применявшимися ранее.

3. На рис. 1 для ряда образцов представлен температурный ход величины τ , выражающей длительность свечения дублета, затухающего по экспоненциальному закону $I \sim e^{-t/\tau}$ *. Из графиков видно, что при малых концентрациях хрома τ монотонно убывает с температурой и что при средних температурах наклон кривой проходит через минимум. При

* В измерениях принимал участие Р. Немченко.

увеличении концентрации наклон начальной части кривой падает и, наконец, меняет знак: τ дублета в образцах с большой концентрацией хрома сначала возрастает с температурой, а затем падает.

Все эти закономерности указывают на наличие, по крайней мере, двух механизмов, обуславливающих температурное изменение τ . Таким образом, вид зависимости τ (T) не подчиняется в случае синтетического рубина простой формуле

$$\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} = Ae^{-u/kT},$$

часто выполняющейся в других случаях (например, для солей уранила (2)).

На рис. 2 приведены зависимости τ от концентрации хрома при температуре жидкого воздуха и при комнатной температуре. Как видно из рисунка, τ зависит от концентрации хрома c сильнее всего при низких температурах. При самых высоких температурах концентрационная зависимость практически отсутствует. Следует заметить, что зависимость τ (c) имеет в области малых концентраций максимум, наиболее резко проявляющийся при низких температурах. Таким образом, уже при сравнительно небольших концентрациях хрома «центры» свечения вступают во взаимодействие, проявляющееся в изменении длительности свечения, а также, как показали наши опыты, в резком перераспределении энергии по спектру излучения.

Концентрационная зависимость τ при низких температурах выражена достаточно резко, что позволяет думать о возможности ее использования для аналитических целей (определение концентрации хрома при производстве синтетических рубинов). Химический анализ рубинов на хром достаточно сложен и неточен (можно думать что разброс точек на кривых рис. 2 обусловлен в основном неточностью данных химического анализа).

Для сравнения полученных нами результатов со старыми данными приведем цитату из последней обширной монографии Прингсгейма (3): «...кривые разгорания и затухания рубина в очень широких пределах не зависят от температуры. Среднее время жизни равно приблизительно $2 \cdot 10^{-3}$ сек. Изменение скорости затухания, сопровождаемое падением выхода флуоресценции, начинается лишь после нагревания свыше 400°C ». Наши данные показывают, что подобный вывод мог быть сделан лишь из очень грубых и отрывочных измерений. В самом деле, «время жизни» может достигать $9 \cdot 10^{-3}$ сек.; кривые разгорания и затухания сильно зависят от температуры и притом сложным образом; τ различных линий, вообще говоря, неодинаково.

Как видно из полученных нами данных, явления люминесценции в рубине достаточно сложны. Наличие сильных концентрационных эффектов указывает на взаимодействие «центра свечения» — ионов хрома между собой, а сложные температурные зависимости говорят о несомненном влиянии процессов в решетке Al_2O_3 на внедренный в нее активатор.

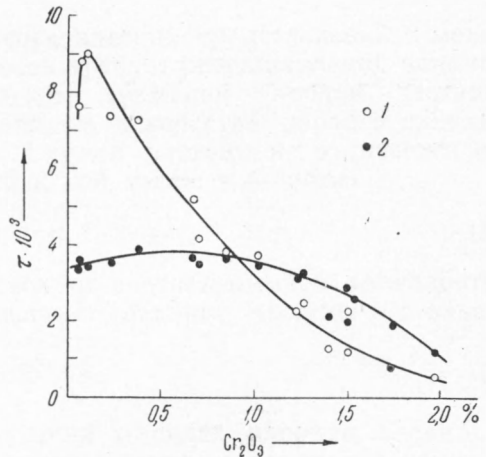


Рис. 2. 1 — -180° , 2 — $+20^\circ$

Поступило
30 XI 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. А. Толстой и П. П. Феофилов, Усп. физ. наук, **41**, 44 (1950).
² Н. А. Толстой и П. П. Феофилов, ДАН, **59**, 235 (1948). ³ P. Pringsheim, Fluorescence and Phosphorescence, N. Y., 1949, p. 567.



Рис. 1. — (1) — 100%; (2) — 10%.

Таблица 1. — Значения коэффициентов экстинкции (k) и коэффициентов поглощения (K) для различных веществ. Значения приведены в единицах, соответствующих осям графика.

В работе описаны методы измерения коэффициентов экстинкции и поглощения для различных веществ. Для этого использовались различные методы, в том числе метод измерения оптической плотности. Результаты измерений приведены в таблице 1. Значения коэффициентов экстинкции и поглощения для различных веществ приведены в единицах, соответствующих осям графика. Значения коэффициентов экстинкции и поглощения для различных веществ приведены в единицах, соответствующих осям графика.