

А. С. АНДРИАНОВ и М. Л. КАЦ

**ИЗМЕНЕНИЕ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ
ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ ФОСФОРОВ, АКТИВИРОВАННЫХ
ОЛОВОМ, ПОД ДЕЙСТВИЕМ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ**

(Представлено академиком Г. С. Ландсбергом 27 II 1954)

Установлено (^{1, 2}), что в спектрах поглощения щелочно-галоидных фосфоров, активированных ионами Ag^+ и Cu^+ под действием рентгеновских лучей возникают, помимо известных полос, обусловленных центрами окраски, новые полосы, приписываемые селективному поглощению атомарных центров серебра и меди. В работах (²) было показано, что атомарный центр можно интерпретировать как своеобразный F-центр, в котором один из 6 соседних с пустым галоидным узлом катионов является ионом активатора.

Для выяснения природы центров свечения в кристаллофосфорах представляет интерес исследовать влияние рентгеновских лучей на спектры поглощения щелочно-галоидных фосфоров с другими активаторами. Особенно большой интерес представляют щелочно-галоидные фосфоры с оловом в качестве активатора ввиду особенностей структуры их спектров поглощения.

Исследованные нами кристаллофосфоры были выращены из расплава, содержащего в качестве примеси хлористое олово известной концентрации. Для облучения образцов рентгеновскими лучами служила техническая рентгеновская трубка с вольфрамовым антикатодом. Спектры поглощения были измерены двумя методами — фотографическим и спектрофотометрическим. Для фотографирования спектров мы пользовались кварцевым спектрографом ИСП-22 и водородной лампой ГОИ в качестве источника света. Фотометрирование спектрограмм производилось при помощи микрофотометра МФ-2. Спектрофотометрические изменения спектров поглощения производились при помощи кварцевого фотоэлектрического спектрофотометра СФ-4.

Кривая *a* рис. 1 изображает вид спектра поглощения фосфора $KCl + 0,15 \text{ мол. } \% \text{ SnCl}_2$, не подвергнутого облучению рентгеновскими лучами. Она состоит из 6 более или менее ясно выраженных максимумов при следующих длинах волн: 224, 232, 240, 252, 276 и 296 м μ . Первые 3 максимума в дальнейшем будем именовать коротковолновой группой, а следующие 3 — длинноволновой группой максимумов. Кривая *a* рис. 1 по форме и положению максимумов в общем совпадает с данными Хюнигера и Рудольфа (³) для аналогичных фосфоров с той только разницей, что в нашем случае оптическая плотность в коротковолновой группе больше, чем в длинноволновой, примерно в 7—8 раз, вместо 2 по Хюнигеру и Рудольфу. Остальные кривые рис. 1 получены после облучения фосфора рентгеновскими лучами.

Сопоставление кривых приводит к следующим новым фактам:

1. С увеличением продолжительности рентгенизации уменьшается поглощение в коротковолновой группе максимумов.

2. В спектральной области, в которой расположена длинноволновая группа максимумов, поглощение возрастает с увеличением продолжительности рентгенизации.

3. В сильно рентгенизованных кристаллах коротковолновая группа превращается в одну полосу с максимумом при 228 м μ : оба соседних максимума при 224 и 240 м μ при этом исчезают. Создается впечатление, что коротковолновые максимумы принадлежат одной полосе и представляют ее «тонкую» структуру, которая исчезает под действием рентгеновских лучей. Аналогичное действие вызывают рентгеновские лучи также и в других щелочно-галогидных фосфорах, активированных оловом.

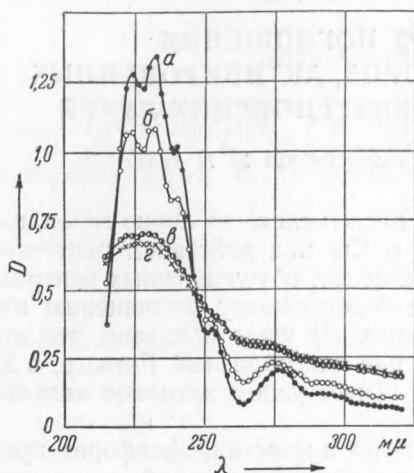


Рис. 1. Кривые поглощения $\text{KCl} + 0,15 \text{ мол. \% SnCl}_2$ -фосфора: *a* — не подвергнутого действию рентгеновских лучей; *b* — рентгенизованного в течение 20 мин., *c* — 5 час.; *d* — 12 час. По оси ординат отложена оптическая плотность D

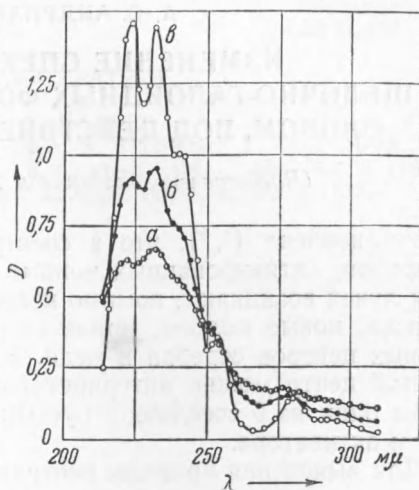


Рис. 2. Кривые поглощения $\text{KCl} + 0,15 \text{ мол. \% SnCl}_2$ -фосфора: *a* — рентгенизованного в течение 10 час.; *b* и *c* — для кристалла, прогретого после рентгенизации, соответственно, при 200 и 400°

Описанные выше изменения в спектре поглощения, возникающие под действием рентгеновских лучей, обратимы. После прогрева рентгенизованного фосфора коротковолновая полоса опять расщепляется на 3 максимума, интенсивность поглощения в коротковолновой группе возрастает и восстанавливается прежний вид кривой нерентгенизованного фосфора. Сказанное иллюстрируется рис. 2.

Таким образом, после прогрева рентгенизованного фосфора поглощение в коротковолновой группе возрастает, а в спектральной области, в которой расположена длинноволновая группа максимумов, наоборот, падает.

Для объяснения возрастания поглощения под действием рентгеновских лучей в спектральной области, в которой расположена длинноволновая группа, и уменьшения поглощения в этой области после прогрева фосфора обратимся к рис. 3, на котором изображена только длинноволновая группа и измерения продолжены в более длинноволновую область по сравнению с предыдущими рисунками. Из сравнения кривой *a* рентгенизованного фосфора с кривой *d* для прогретого фосфора, которая аналогична кривой поглощения нерентгенизованного фосфора, следует, что под действием рентгеновских лучей возникает в длинноволновой области новая полоса поглощения. Форму этой новой полосы можно приближенно найти по разности между кривой *a* рентгенизованного фосфора и кривой *d* фосфора, прогретого после рентгенизации при 400°. Полученная таким образом пунктирная кривая *e* (рис. 3) с максимумом около 340 м μ

изображает новую полосу поглощения, возникающую в фосфоре под действием рентгеновских лучей. Как видно из рисунка, она является широкой полосой, простирающейся в спектральную область, в которой расположена длинноволновая группа полос. Последнее обстоятельство является причиной кажущегося противоположного поведения длинноволновой группы по сравнению с коротковолновой группой максимумов.

Анализ полученных нами экспериментальных данных приводит нас к выводу, что в щелочно-галогидных фосфорах, активированных оловом, центрами селективного поглощения являются ионы активатора Sn^{++} , взаимодействующие с соседними ионами решетки основного вещества. Подобно активаторам Ag^+ и Cu^+ (1, 2), ионы Sn^{++} в щелочно-галогидных фосфорах также могут в тесном взаимодействии с решеткой служить в качестве ловушек электронов и превращаться при их захвате в Sn^+ либо в квазинейтральные атомы олова. Этим, по видимому, объясняется падение поглощения под действием рентгеновских лучей и одновременное возникновение новой полосы поглощения.

Такое толкование явления подтверждается опытами по аддитивному окрашиванию фосфора $\text{KCl} - \text{Sn}$. Оказывается, что аддитивное окрашивание фосфора в парах щелочного мегалла приводит в общем к таким же изменениям спектров поглощения, какие возникают под действием рентгеновских лучей. Но в процессе аддитивного окрашивания в кристалл, как известно, проникают извне электроны, локализующиеся в области пустых узлов ионов галоида и на других неоднородностях кристалла. Следовательно, рассмотренные изменения в спектрах поглощения обусловлены в обоих случаях, т. е. при аддитивном окрашивании и под действием рентгеновских лучей, одной и той же причиной, а именно, захватом некоторой частью ионов активатора добавочных электронов.

Следуя гипотезе (6), по которой центрами люминесценции в щелочно-галогидных кристаллофосфорах являются ионы активатора, можно положить в основу интерпретации спектров поглощения щелочно-галогидных фосфоров с оловом в качестве активатора схему уровней изолированных ионов Sn^{++} и учесть их деформацию полем решетки основного вещества.

В соответствии с этой схемой можно положить, что коротковолновая группа максимумов соответствует переходу $5s^2\ ^1S_0 \rightarrow 5s\ 5p\ ^1P_1$. «Тонкая» структура этой полосы может возникнуть вследствие расщепления уровня $5s\ 5p\ ^1P_1$, вызванного внутрикристаллическим штарк-эффектом. Такое расщепление уровней под действием внутреннего поля решетки легко наблюдается, по данным К. В. Шалимовой (4), в щелочно-галогидных сублимат-фосфорах с таллием ввиду резкой асимметрии поля в указанных фосфорах.

Длинноволновая группа максимумов обусловлена триплетной структурой термина $5s\ 5p\ ^3P$ и возможностью интеркомбинационных переходов между основным уровнем и компонентами триплета. Таким образом, максимумы длинноволновой группы соответствуют переходам $5s^2\ ^1S_0 \rightarrow 5s\ 5p\ ^3P_2$ (252 мμ), $5s^2\ ^1S_0 \rightarrow 5s\ 5p\ ^3P_1$ (276 мμ) и $5s^2\ ^1S_0 \rightarrow 5s\ 5p\ ^3P_0$ (296 мμ).

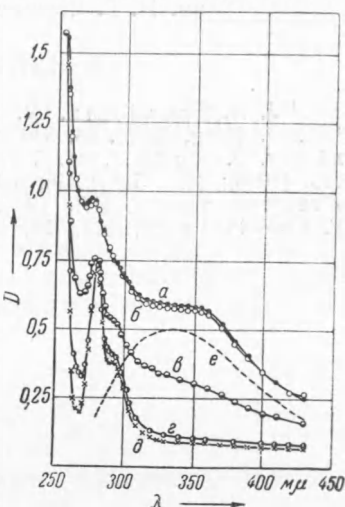


Рис. 3. Кривые поглощения $\text{KCl} + 0,15$ мол. % SnCl_2 -фосфора в области длинноволновых максимумов: *a* — рентгенизованного 13 час.; *б*, *в*, *г* и *д* — после 10-минутного прогрева, соответственно, при 100, 200, 300 и 400°

Если учесть, что максимум при 252 м μ накладывается на спад все еще интенсивного поглощения коротковолновой группы, то станет очевидным, что средний максимум при 276 м μ , связанный с дозволенным переходом, является в длинноволновой группе наиболее интенсивным.

Заметим, что правило отбора и запрет для переходов $^1S_0 \rightarrow ^3P_2$ и $^1S_0 \rightarrow ^3P_0$ не выполняется абсолютно строго даже у газов (⁶), а в кристаллической решетке запрет снимается под действием внутрискристаллического поля.

Саратовский государственный университет
им. Н. Г. Чернышевского

Поступило
27 II 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. H. Schulman, R. J. Ginther et al., J. Appl. Phys., **22**, 1479 (1951).
² М. Л. Кац, ДАН, **85**, 539 (1952); **85**, 757 (1952); ЖЭТФ, **23**, 720 (1952). ³ M. Huniger, J. Rudolf, Zs. f. Phys., **117**, 81 (1941). ⁴ К. В. Шалимова, ДАН, **70**, 225 (1950); **66**, 851 (1949); **66**, 625 (1949). ⁵ Г. Герцберг, Атомные спектры и строение атомов, ИЛ, 1948, стр. 175. ⁶ F. Seitz, J. Chem. Phys., **6**, 150 (1938); F. E. Williams, *ibid.*, **19**, 457 (1951).