

К. В. ШАЛИМОВА

ВЛИЯНИЕ ВНУТРИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ РЕШЕТКИ ФОСФОРОВ НА ЭЛЕКТРОННЫЕ УРОВНИ АКТИВАТОРОВ

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 20 V 1954)

Согласно нашим экспериментальным данным⁽¹⁾ активатор, введенный в основание сублимат-фосфора, сохраняет свойственные ему в свободном состоянии (в виде атома или иона) электронную оболочку и энергетические переходы, т. е. у его электронных уровней сохраняется мультиплетность, длительность возбужденного состояния τ и правила запрета для переходов между нормальным и первым возбужденным его состояниями. Влияние внутрикристаллического поля решетки на атом или ион активатора состоит в смещении и расширении (или расщеплении) его электронных уровней. Отсюда естественно предположить, что характер химической связи, осуществляющейся в решетке люминофора, а также природа активатора должны сказаться на величине расширения и смещения соответствующих полос поглощения и излучения активатора.

С целью проверки этого предположения можно проанализировать имеющийся в литературе экспериментальный материал по спектрам различных фосфоров. Кроме того, нами были специально сфотографированы спектры поглощения и люминесценции ряда сублимат-фосфоров.

Таблица 1

Ионная решетка. Активатор в виде иона (триплетные уровни)

Фосфоры	$^1S_0 - ^3P_0$			$^1S_0 - ^3P_1$			$^1S_0 - ^1P_1$		
	λ	E	ΔE	λ	E	ΔE	λ	E	ΔE
Tl ⁺ _(газ) ⁽²⁾	2021	6,1	—	1909	6,47	—	1322	9,33	—
NaCl — Tl ⁽³⁾	—	—	—	2540	4,86	1,61	1990	6,20	3,13
KCl — Tl ⁽⁴⁾	2800	4,49	1,61	2475	5,0	1,47	1960	6,30	3,03
RbCl — Tl ⁽⁵⁾	—	—	—	2450	5,03	1,44	1950	6,34	2,99
CsCl — Tl ⁽⁶⁾	—	—	—	2480	4,98	1,49	1960	6,30	3,03
NaBr — Tl ⁽⁷⁾	—	—	—	2670	4,63	1,84	2160	5,72	3,61
KBr — Tl ^(8, 9)	2940	4,20	1,90	2610	4,74	1,73	2100	5,88	3,45
RbBr — Tl ⁽¹⁰⁾	—	—	—	2590	4,77	1,70	2160	5,72	3,61
CsBr — Tl ⁽¹¹⁾	—	—	—	2630	4,69	1,78	2140	5,77	3,56
NaJ — Tl ⁽¹²⁾	3220	3,84	2,27	2930	4,22	2,25	2340	5,28	4,05
KJ — Tl ⁽¹³⁾	3150	3,92	2,11	2870	4,31	2,16	2360	5,23	4,10
RbJ — Tl ⁽¹⁴⁾	—	—	—	2840	4,35	2,12	2400	5,14	4,19
CsJ — Tl ⁽¹⁵⁾	—	—	—	2990	4,14	2,33	2410	5,13	4,20
Pb ⁺⁺ _(газ) ⁽¹⁶⁾	—	—	—	1557	7,95	—	1050	11,78	—
NaCl — Pb ⁽¹⁷⁾	—	—	—	2740	4,53	3,42	1930	6,42	5,24
KCl — Pb ⁽¹⁸⁾	—	—	—	2730	4,54	3,41	1960	6,31	5,47
RbCl — Pb ⁽¹⁹⁾	—	—	—	2720	4,55	3,40	1980	6,25	5,52
NaBr — Pb ⁽²⁰⁾	—	—	—	3040	4,07	3,88	2200	5,63	6,15
KBr — Pb ⁽²¹⁾	—	—	—	3020	4,10	3,85	2230	5,55	6,23
KJ — Pb ⁽²²⁾	—	—	—	3040	4,07	3,88	2650	4,67	7,11

На рис. 1 (на вклейке) и в табл. 1—7 приводятся опытные данные по люминесценции фосфоров, отличающихся природой активатора и типом химической связи основания решетки. На рисунке спектрограммы *А, Б* дают поглощение и излучение сублимат-фосфора $\text{KCl} - \text{Ti}$; *В, Г* — поглощение и излучение $\text{KBr} - \text{Ti}$; *Д, Е* — поглощение и излучение $\text{KJ} - \text{Ti}$; *Ж, З* — поглощение и излучение $\text{AgCl} - \text{Ag}$; *И, К* — поглощение и излучение $\text{AgJ} - \text{Ag}$; *Л, М* — поглощение и излучение $\text{CuCl} - \text{Cu}$; *Н, О* — поглощение и излучение $\text{CuJ} - \text{Cu}$; *П, Р* — поглощение и излучение сублимат-фосфора $\text{ZnO} - \text{Zn}$.

В таблицах указаны в ангстремах и электрон-вольтах максимумы полос поглощения активирующей примеси в свободном состоянии и в решетке фосфора, электронные состояния, которым приписываются данные полосы, а также приведено в электрон-вольтах смещение максимумов полос поглощения активатора ($\Delta E = E_{\text{газ}} - E_{\text{фос}}$) по сравнению с положением соответствующих спектральных линий свободной примеси. Кроме наших данных, в таблицах приводятся данные других авторов.

Таблица 2

Ионная решетка. Активатор в виде атома (дублетные уровни)

Фосфоры	$1s\ ^2S_{1/2} - 2p\ ^2P_{3/2, 1/2}$			$1s\ ^2S_{1/2} - 3p\ ^2P_{3/2}$		
	λ	E	ΔE	λ	E	ΔE
$\text{Ag}_{(\text{газ})} (^2) \dots\dots\dots$	3383	3,65	—	2070	5,97	—
$\text{AgCl} - \text{Ag} (^{10}) \dots\dots\dots$	3400	3,64	0,01	2600	4,76	1,21
$\text{AgBr} - \text{Ag} (^{11}) \dots\dots\dots$	3650	3,38	0,27	—	—	—
$\text{NaCl} - \text{Ag} (^{13}) \dots\dots\dots$	3400	3,64	0,01	2750	4,50	1,47
$\text{KCl} - \text{Ag} (^{13}) \dots\dots\dots$	4110	3,01	0,64	2850	4,34	1,63
$\text{Cu}_{(\text{газ})} (^2) \dots\dots\dots$	3274	3,78	—	2026	6,11	—
$\text{NaCl} - \text{Cu} (^{13}) \dots\dots\dots$	3900	3,17	0,61	3000	4,13	1,98
$\text{KCl} - \text{Cu} (^{13}) \dots\dots\dots$	3500	3,53	0,25	2900	4,27	1,84

Таблица 3

Ионная решетка. Активатор в виде атома (дублетные уровни)

Фосфоры	$1s\ ^2S_{1/2} - 2p\ ^2P_{1/2}$			$1s\ ^2S_{1/2} - 3d\ ^2D_{3/2}$			$1s\ ^2S_{1/2} - 3p\ ^2P_{3/2}$			$1s\ ^2S_{1/2} - 4p\ ^2P_{1/2}$		
	λ	E	ΔE	λ	E	ΔE	λ	E	ΔE	λ	E	ΔE
$\text{K}_{(\text{газ})} (^2) \dots\dots\dots$	7699	1,60	—	4642	2,66	—	4047	3,65	—	3418	3,58	—
$\text{KCl} - \text{K} (^{14}) \dots\dots\dots$	8000	1,54	0,06	7100	1,74	0,92	6100	2,02	1,03	5300	2,30	1,28
$\text{Na}_{(\text{газ})} (^2) \dots\dots\dots$	5896	2,10	—	3427	3,60	—	3303	3,74	—	2853	4,34	—
$\text{KCl} - \text{Na} (^{14}) \dots\dots\dots$	8200	1,50	0,60	5360	2,30	1,30	4600	2,69	1,05	—	—	—
$\text{NaCl} - \text{Na} (^{14}) \dots\dots\dots$	7200	1,71	0,39	5500	2,25	1,35	4470	2,76	0,98	—	—	—

Таблица 4

Ионная решетка. Активатор в виде атома (триплетные уровни)

Фосфоры	$4s^2\ ^3S_0 - 4s\ 4p\ ^3P_1$			$4s^2\ ^3S_0 - 4s\ 4p\ ^3P_1$			$4s^2\ ^3S_0 - 5s\ 5p\ ^3P_1$		
	λ	E	ΔE	λ	E	ΔE	λ	E	ΔE
$\text{Ca}_{(\text{газ})} (^3) \dots\dots\dots$	6572	1,87	—	4227	2,92	—	2735	4,52	—
$\text{KCl} - \text{Ca} (^{14}) \dots\dots\dots$	8200	1,51	0,36	5400	2,28	0,64	2000	2,94	1,58

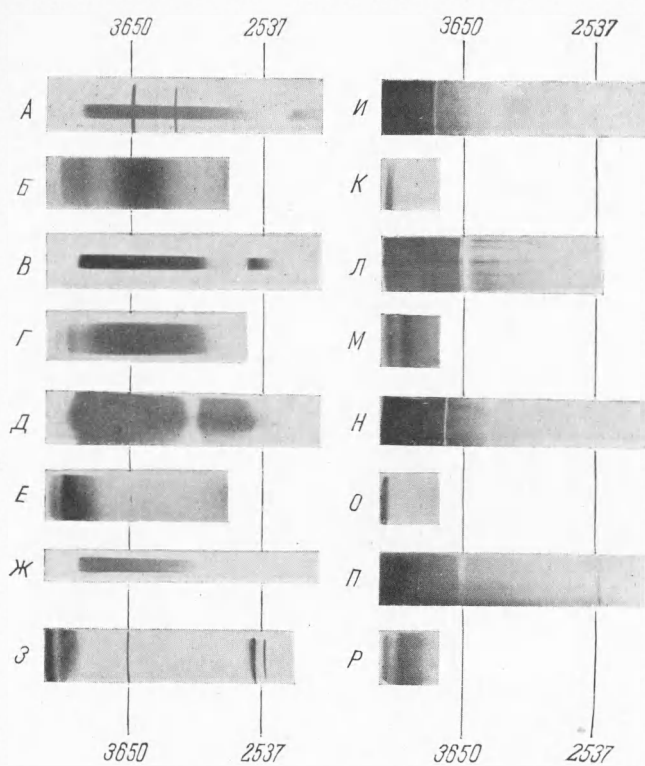


Рис. 1. Спектры поглощения и излучения сублимат-фосфоров

Из данных рисунка и таблиц можно сделать следующие заключения.

1. Полосы поглощения и излучения активатора, находящегося в атомном состоянии в решетке фосфора с ковалентной связью, очень узкие ($\text{AgJ} - \text{Ag}$; $\text{CuCl} - \text{Cu}$; $\text{CuJ} - \text{Cu}$; $\text{ZnO} - \text{Zn}$ — спектры $I - P$, соответственно, рис. 1).

2. Полосы поглощения и излучения активатора, находящегося в ионном состоянии в полярной решетке, значительно шире соответствующих спектральных линий свободного иона примеси ($\text{KCl} - \text{Ti}$; $\text{KBr} - \text{Ti}$; $\text{KJ} - \text{Ti}$ — спектры $A - E$, рис. 1).

3. В случае активатора, находящегося в ионном состоянии, полосы поглощения широкие, а полосы излучения узкие ($\text{AgCl} - \text{Ag}$ — спектры $Ж, З$, рис. 1).

4. Смещение максимумов полос поглощения активатора, находящегося в атомарном состоянии в решетке с гомеополярной связью, относительно положения соответствующей спектральной линии свободного атома значительно меньше, чем у активатора, находящегося в ионном состоянии в ионной решетке (данные табл. 1, 5—7).

5. Независимо от природы активатора и типа связи, господствующей в решетке фосфора, коротковолновая полоса поглощения активатора больше смещена в сторону длинных волн относительно положения соответствующей линии поглощения газообразной примеси, чем длинноволновая (табл. 1—7).

6. Смещение полос поглощения активатора, находящегося как в ионной решетке в виде иона, так и в решетке с ковалентной связью в виде атома, увеличивается в сторону длинных волн при переходе хлор — бром — иод (спектры $A - O$, рис. 1, табл. 1, 2, 5).

7. Ширина полос поглощения и излучения активирующей примеси уменьшается при переходе от хлористых фосфоров к иодистым (рис. 1).

Эти экспериментальные факты можно объяснить, исходя из нашего предположения о природе центров люминесценции следующим обра-

зом. Разность энергии электронных уровней примеси в свободном и в связанном состоянии, как известно, определяет силы связи примеси с окружением⁽²⁵⁾. Величины смещения полос поглощения ΔE , приведенные в табл. 1—7, показывают, что силы связи активатора, находящегося в атомном состоянии в решетке с кова-

Таблица 6

Атомная решетка (¹⁵). Активатор в виде атома (триплетные уровни)

Фосфоры	$^1S_0 - ^3P_1$			$^1S_0 - ^1P_1$		
	λ	E	ΔE	λ	E	ΔE
$\text{Zn}(\text{газ})$ (⁹) . .	3075,4	4,04	—	2139	5,79	—
$\text{ZnS} - \text{Zn}$ (²⁰)	3340	3,71	0,33	—	—	—
$\text{ZnO} - \text{Zn}$ (²¹)	3700	3,34	0,70	2820	4,39	1,40
$\text{AgJ} - \text{Zn}$ (²²)	3500	3,53	0,51	2920	4,24	1,55
$\text{CuJ} - \text{Zn}$ (²³)	3590	3,44	0,60	—	—	—

Таблица 5
Атомная решетка (¹⁵). Активатор в виде атома (дублетные уровни)

Фосфоры	$1s\ ^2S_{1/2} - 2p\ ^2P_{3/2},\ ^1/2$			$1s\ ^2S_{1/2} - 3p\ ^2P_{3/2},\ ^1/2$		
	λ	E	ΔE	λ	E	ΔE
$\text{Ag}(\text{газ})$ (⁹) . .	3383	3,65	—	2070	5,97	—
$\text{AgJ} - \text{Ag}$ (¹⁴)	4350	2,84	0,81	3350	3,69	2,28
$\text{Cu}(\text{газ})$ (⁹) . .	3274	3,78	—	2023	6,11	—
$\text{CuCl} - \text{Cu}$ (¹⁷)	3760	3,29	0,49	2800	4,42	1,69
$\text{CuBr} - \text{Cu}$ (¹⁸)	3950	3,13	0,65	—	—	—
$\text{CuJ} - \text{Cu}$ (¹⁷) .	4100	3,01	0,77	3370	3,67	2,44
$\text{ZnS} - \text{Cu}$ (¹⁹)	3650	3,38	0,40	—	—	—

лентной связью, меньше, чем силы связи активатора, находящегося в ионном состоянии в решетке с ионной связью. Это вполне вероятно, так как в полярных решетках активатор испытывает значительное ку-

лоновское взаимодействие, которое вызывает сильное смещение и расширение электронных уровней свободной примеси при переходе к связанному состоянию в кристаллической решетке фосфора⁽²⁶⁾. Широко расширенные уровни энергии центра люминесценции дадут широкие спектры поглощения и излучения фосфора.

Для электрона, находящегося на более высоком возбужденном уровне центра свечения, силы взаимодействия с электронами соседних частиц основного вещества фосфора, независимо от характера химической связи, проявляющейся в решетке, будут более значительны, чем для электронов, находящихся на нижнем возбужденном уровне. Поэтому верхний уровень возбуждения центра будет поднят полем Маделунга меньше, чем его нижние уровни. Это скажется в спектре

поглощения активатора — коротковолновая полоса больше сместится в сторону длинных волн, чем длинноволновая.

Смещение в длинноволновую область полос поглощения фосфоров при переходе от хлористых решеток к иодистым можно понять, если учесть поляризуемость галоидов.

Известно, что поляризуемость растет по мере увеличения ионного радиуса галоида. Изменение поляризуемости обычно сопровождается возрастанием гомеополярного взаимодействия в решетке твердого тела при переходе хлор — бром — иод⁽¹⁵⁾. Как нам представляется, дополнительное гомеополярное притяжение и понижает электронные уровни примеси в иодистых решетках сильнее, чем в хлористых.

Московский
инженерно-физический институт

Поступило
18 I 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К. В. Шалимова, Изв. АН СССР, сер. физ., **15**, 678 (1951). ² K. F. Bacher, A. Gautsmith, Atomic Energy States as Derived from the Analysis of Optical Spectra, N. Y., 1932. ³ R. Hilsch, Zs. f. Phys., **44**, 860 (1927). ⁴ К. В. Шалимова, ДАН, **71**, 651 (1950). ⁵ M. Forro, Zs. f. Phys., **56**, 534 (1929); **58**, 613 (1929). ⁶ К. В. Шалимова, С. С. Ногина, Тр. СФТИ, **31**, 27 (1952). ⁷ К. В. Шалимова, ДАН, **70**, 225 (1950). ⁸ К. В. Шалимова, ДАН, **66**, 625, 851 (1949). ⁹ R. Hilsch, R. Pohl, Zs. f. Phys., **48**, 384 (1928); R. Hilsch, ibid., **44**, 860 (1927); H. Lorenz, ibid., **46**, 558 (1928). ¹⁰ К. В. Шалимова, А. В. Белкина, ЖЭТФ, **21**, 321 (1951). ¹¹ П. Н. Коханенко, Изв. АН СССР, сер. физ., **15**, 685 (1951). ¹² А. С. Топорец, ДАН, **15**, 245 (1937); М. Л. Кац, ДАН, **85**, 939 (1952); J. H. Schulman, R. S. Ginther et al., J. Appl. Phys., **22**, 1479 (1951). ¹³ M. Blau, Nachr. Ges. Wiss. Gött., **2**, 401 (1933); М. Л. Кац, ДАН, **85**, 757 (1952). ¹⁴ R. Kaiser, Zs. f. Phys., **132**, 482 (1952). ¹⁵ Р. Эванс, Введение в кристаллохимию, 1948. ¹⁶ К. В. Шалимова, Н. С. Мендаков, ДАН, **82**, 575 (1952). ¹⁷ К. В. Шалимова, Н. С. Мендаков, ЖЭТФ, **26**, в. 2, 248 (1954). ¹⁸ E. Wiedemann, G. C. Schmidt, Ann. d. Phys., **56**, 201 (1895). ¹⁹ Е. М. Брумберг, Ф. М. Пекерман, Изв. АН СССР, сер. физ., **13**, 218 (1949). ²⁰ К. В. Шалимова, ДАН, **80**, 587 (1951). ²¹ К. В. Шалимова, ДАН, **78**, 1127 (1951). ²² П. Н. Коханенко, В. Д. Гольцев, ДАН, **85**, 543 (1952). ²³ Б. Ф. Ормонт, Структуры неорганических веществ, М., 1950. ²⁴ П. Н. Коханенко, Диссертация, СФТИ, Томск, 1952. ²⁵ А. Н. Теренин, УФН, **17**, 1 (1937). ²⁶ F. Seitz, J. Chem. Phys., **6**, 150 (1938).