

К. В. ШАЛИМОВА

РАСЩЕПЛЕНИЕ УРОВНЕЙ ЭНЕРГИИ АКТИВАТОРА В ПОЛЕ КРИСТАЛЛА

(Представлено академиком В. А. Каргиным 2 II 1954)

Нашими исследованиями ⁽¹⁾ было установлено, что у сублимат-фосфоров с ростом концентрации активатора спектры поглощения и излучения усложняются. При этом вначале усложняется коротковолновая полоса поглощения, а затем длинноволновая. Усложнение спектров мы объяснили штарковским расщеплением электронных уровней центров свечения под действием внутрикристаллического поля люминофора ⁽¹⁾.

У редкоземельных элементов, используемых в качестве активаторов, эффект расщепления электронных уровней в поле решетки наблюдается в кристаллах любой симметрии ⁽²⁾; у сублимат-фосфоров уровни их центров свечения не расщепляются в поле кристалла данной симметрии (например кубической, в решетках типа вурцита или сфалерита). Расщепление электронных уровней происходит только тогда, когда данная симметрия поля кристалла сублимат-фосфора нарушается, т. е. понижается. Асимметрия поля может вызываться, например, введением в сублимат-фосфор больших количеств активирующей примеси ⁽¹⁾.

Задача данной статьи — показать, что расщепление уровней энергии активатора в поле кристалла имеет универсальный характер, т. е. оно проявляется как у активаторов, находящихся в ионном состоянии, так и у активаторов, находящихся в атомном состоянии в решетках с различным характером химической связи.

С этой целью нами были сфотографированы спектры поглощения и излучения ряда сублимат-фосфоров. В табл. 1 приведены данные по расщеплению электронных уровней центров свечения. Максимумы компонент расщепления полос поглощения (длинноволновая и коротковолновая) даны в ангстремах и электрон-вольтах, а расстояния между ними — в электрон-вольтах.

Из данных таблицы следует, что независимо от природы активатора (ион Tl^+ , атомы Zn , Ag , Cu ⁽³⁾), расщепление его электронных уровней наблюдается как в решетках с ковалентной связью (ZnO , AgJ , $CuCl$, CuI ⁽⁴⁾), так и в ионных решетках (щелочно-галогидные соли $AgCl$ ⁽⁴⁾). При этом наибольшее расщепление испытывает верхнее электронное состояние центра. Следует отметить, что у свободных атомов или ионов оно также более чувствительно к действию электрических полей ⁽⁵⁾.

Сравнивая данные табл. 1, мы замечаем еще одну особенность. Оказывается, что расстояние между компонентами расщепления уровней центра свечения больше расстояния между уровнями одного мультиплета для газообразного состояния примеси. Например, расстояние между компонентами расщепления нижнего и верхнего уровней возбуждения избыточного атома серебра, введенного в решетку хлорида серебра, соответственно равны, 0,6 и 0,55 эв, а в решетке иодистого серебра для нижнего уровня оно равно 0,2 эв. В решетке хлористой меди расстояние между компонентами расщепления для нижнего возбужденного уровня

Фосфоры	λ	E	ΔE	λ	E	ΔE
	$1s\ ^2S_{1/2}-2\ p\ ^2P_{3/2},\ ^1_{/2}$			$1s\ ^2S_{1/2}-3\ p\ ^2P_{3/2},\ ^1_{/2}$		
AgCl—Ag	3100 3400 3650	3,99 3,63 3,39	0,36 0,24	2450 2600 2750	5,05 4,76 4,50	0,29 0,26
AgJ—Ag	3980 4060 4240	3,11 3,05 2,91	0,06 0,14			
CuCl—Cu	3640 3760 3840	3,40 3,29 3,22	0,11 0,07	2680 2800 2960	4,62 4,43 4,18	0,19 0,25
CuJ—Cu	4050 4130 4250	3,05 3,00 2,91	0,05 0,09			
	$^1S_0-^1P_1$			$^1S_0-^3P_1$		
KCl—Tl	1950 2020	6,34 6,12	0,22	2400 2500	5,14 4,94	0,20
KBr—Tl				2520 2590	4,90 4,76	0,14
KBr—Tl				2530 2610 2780	4,88 4,74 4,40	0,14 0,34
NaJ—Tl				2800 2910 3020	4,42 4,25 4,09	0,17 0,16
KJ—Tl	2250 2360 2420	5,50 5,22 5,10	0,28 0,12	2800 2870 2950	4,42 4,32 4,20	0,10 0,12
ZnO—Zn	2620 2820	4,72 4,38	0,34	3600 3800	3,43 3,25	0,18
ZnO—Zn	2620 2820 2980	4,72 4,39 4,15	0,33 0,24	3550 3660 3800	3,49 3,38 3,26	0,11 0,12

избыточного атома меди примерно 0,18 эв, а для верхнего 0,44 эв. У свободных атомов серебра и меди расстояние между уровнями одного мультиплета $^2P_{3/2}$ и $^2P_{1/2}$ порядка 0,12 и 0,03 эв, соответственно. Для верхних резонансных уровней это расстояние еще меньше.

Компоненты расщепления нижнего уровня 3P_1 и верхнего 1P_1 уровня возбуждения избыточного атома цинка в окиси цинка находятся на расстоянии 0,23 и 0,57 эв или 0,18 и 0,34 эв (см. табл. 1). Расстояние между уровнями триплетта $^3P_{0,1,2}$ у свободного атома цинка примерно 0,1 эв

У иона таллия, находящегося в решетках галогенидов щелочных металлов, расстояние между компонентами расщепления много меньше расстояния между уровнями триплетта $^3P_{0,1,2}$ свободного иона таллия (уровни 3P_2 и 3P_0 удалены от уровня 3P_1 на расстояние 1,22 и 0,34 эв, соответственно).

Таким образом, величина расщепления уровней энергии центров свечения в поле кристалла с ковалентной связью больше естественного расщепления данного мультиплетта свободной примеси. Это указывает на то, что межмолекулярное поле при нарушении его симметрии вызывает разрыв связи между векторами $\mathbf{L}$ и $\mathbf{S}$ электронных уравнений центров свечения. Подобный эффект наблюдается у свободных частиц при внесении их во внешние сильные электрические поля. В этом случае вектор $\mathbf{L}$ в электрическом поле квантуется как самостоятельный вектор, и каждый терм расщепляется на $2L + 1$ компоненту из которых $L + 1$ энергетически различимы.

По данным табл. 1 ион таллия в решетке хлористого калия и стехиометрически избыточные атомы серебра и меди в решетках серебряно- и медно-галлоидных солей имеют дублетное расщепление уровней. Значит, в электрических полях этих фосфоров проявляется двойное вырождение.

В решетках иодистого калия и натрия уровни иона таллия характеризуются триплетным расщеплением, т. е. в их межмолекулярных полях происходит снятие двойного вырождения.

У иона таллия в решетке бромистого калия и у стехиометрически избыточного атома цинка в решетке окиси цинка расщепление уровней может быть дублетным или триплетным.

Согласно теории Бете ⁽⁶⁾, которая дает число компонент расщепления электронных уровней примеси в полях кристалла, симметрия поля в решетке хлористого калия в местах нарушения при большой концентрации активатора должна быть ближе к гексагональной, а в решетках хлористого натрия и калия ближе к ромбической. Симметрия поля в решетках бромистого калия и окиси цинка может быть типа гексагональной или ромбической, так как их центры свечения имеют дублетную и триплетную структуру полос поглощения.

Московский инженерно-физический
институт

Поступило
18 I 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К. В. Шалимова, ДАН, **66**, 625, 851 (1949); **70**, 225 (1950); **71**, 651 (1950); **78**, 1127 (1951); **80**, 857 (1951). ² П. Принсгейм, Флуоресценция, и фосфоресценция, М., 1951. ³ К. В. Шалимова, ЖЭТФ, **26**, в. 2 (1954). ⁴ Р. Эванс, Введение в кристаллохимию, 1948. ⁵ С. Э. Фриш, Атомные спектры, М., 1934. ⁶ Н. Bette, Ann. d. Phys., (5), **3**, 133 (1929).