

Л. М. БЕЛЯЕВ, М. Д. ГАЛАНИН, З. Л. МОРГЕНШТЕРН и З. А. ЧИЖИКОВА

ЗАВИСИМОСТЬ ВЫХОДА γ - И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КРИСТАЛЛОВ КJ-Tl ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ ТАЛЛИЯ

(Представлено академиком А. В. Шубниковым 15 VI 1954)

1. Щелочногалоидные кристаллы приобрели в последние годы большое значение в качестве люминофоров для счетчиков сцинтилляций. Особенно широкое применение получили щелочные иодиды, активированные таллием. Фотолюминесценция фосфоров этого типа изучена достаточно подробно, однако особенности люминесценции их под действием жестких квантов и быстрых частиц до сих пор исследованы мало. Один из первых вопросов при исследовании люминесценции под действием частиц заключается в выяснении роли активатора и его концентрации.

Таблица 1

№ кристаллов	Концентр. Tl в шихте, гTl/гKJ %	Концентр. Tl в шихте C_0 , гTl/гKJ	Коэф. погл. при λ 285 мμ, k , см ⁻¹	Концентр. Tl в кристалле		
				C, гTl/гKJ		$\frac{C}{C_0}$, %
				выч. по погл.	измер. полярогр. методом	

1-я серия

1	0,01	$0,62 \cdot 10^{-4}$	4,6	$3,6 \cdot 10^{-6}$	—	5,7
2	0,05	$3,08 \cdot 10^{-4}$	25	$1,9 \cdot 10^{-5}$	—	6,2
3	0,1	$6,16 \cdot 10^{-4}$	110	$8,6 \cdot 10^{-5}$	—	14
4	0,3	$1,85 \cdot 10^{-3}$	300	$2,5 \cdot 10^{-4}$	—	13,5
5	1,5	$0,92 \cdot 10^{-2}$	48	$3,8 \cdot 10^{-5}$	—	0,4
6	1,5	$0,92 \cdot 10^{-2}$	—	—	$3,4 \cdot 10^{-4}$	3,7

2-я серия

7	0	0	3	$2,35 \cdot 10^{-6}$	—	—
8	0,01	$0,62 \cdot 10^{-4}$	13	$1 \cdot 10^{-5}$	—	16,2
9	0,05	$3,08 \cdot 10^{-4}$	42	$3,3 \cdot 10^{-5}$	—	10,8
10	0,1	$6,16 \cdot 10^{-4}$	66	$6,5 \cdot 10^{-5}$	—	10,5
11	0,3	$1,85 \cdot 10^{-3}$	160	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	6,8
12	1,0	$6,16 \cdot 10^{-3}$	370	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	5

3-я серия

13	1,5	$0,92 \cdot 10^{-2}$	—	—	$6 \cdot 10^{-4}$	6,5
14	2,0	$1,23 \cdot 10^{-2}$	—	—	$6,7 \cdot 10^{-4}$	5,5
15	3,0	$1,85 \cdot 10^{-2}$	—	—	$11,2 \cdot 10^{-4}$	6

Мы поставили задачу исследовать параллельно на одних и тех же образцах относительный выход люминесценции в зависимости от концентрации активатора при двух видах возбуждения: фотовозбуждении и возбуждении γ -лучами. В качестве объекта исследования были выбраны кристаллы КJ-Tl.

2. Монокристаллы КJ-Tl выращивались методом Киропулоса ⁽¹⁾ из иодистого калия (х. ч.); таллий вводился в виде иодистого тал-

лия (х. ч.). Было выращено 15 кристаллов (3 серии) с вводимыми концентрациями Tl от 0,01 до 3 вес. %.

Истинная концентрация Tl в готовом кристалле определялась полярографическим методом ⁽²⁾ на собранном нами полярографе. Для малых концентраций полярографический метод дополнялся абсорбционными измерениями. Известно ⁽³⁾, что при малых концентрациях таллия в щелочногалоидных кристаллах коэффициент поглощения в максимуме длинноволновой полосы поглощения таллия пропорциона-

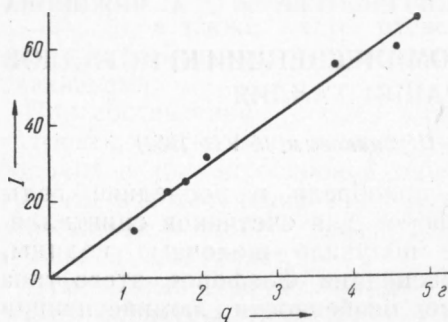


Рис. 1. Зависимость яркости свечения при γ -возбуждении от веса кристалла

лен его концентрации. Измерив для некоторого образца поглощение и независимым (полярографическим) методом концентрацию, для других образцов мы определяли концентрацию таллия из измерений поглощения.

Соответствующие данные приведены в табл. 1. Как следует из таблицы, концентрация активатора в кристалле колеблется в пределах $\sim 4\text{--}16\%$ от введенной в шихту (кристалл № 5 представляет исключение) и зависит, повидимому, от неконтролируемых условий приготовления кристаллов.

Абсорбционные измерения позволили обнаружить неравномерность в распределении активатора по кристаллу, доходящую в некоторых случаях до 40%. Поэтому мы определяли концентрацию как среднее из измерений нескольких кристалликов, выколотых из различных мест большого кристалла, а в некоторых случаях (измерение выхода фотолюминесценции при возбуждении светом Al-искры) определяли концентрацию и проводили измерения на двух соседних половинках одного и того же куска кристалла.

Как видно из таблицы, в нашем распоряжении имелись образцы с концентрациями Tl в пределах $2,35 \cdot 10^{-6}$ — $1,12 \cdot 10^{-3}$, т. е. концентрация изменялась приблизительно в 500 раз.

3. Выход, как известно, определяется отношением

$$\eta = \frac{I}{E},$$

где E — энергия, поглощенная кристаллом, а I — излученная энергия. Поскольку при γ -возбуждении поглощенная энергия E определяется весом кристалла и при одинаковых размерах кристалла остается постоянной, измерение относительного выхода сводилось к измерению интенсивности люминесценции в зависимости от концентрации активатора. В качестве источника γ -лучей использовался радиоактивный Co^{60} . При возбуждении γ -лучами проводились два типа измерений: измерения интенсивности отдельных сцинтилляций и суммарной средней яркости свечения.

Для определения относительной интенсивности сцинтилляций кристаллы (размерами 1—2 см³) помещались непосредственно у фотоумножителя ФЭУ-19 и покрывались полусферическим отражателем, покрытым напыленной окисью магния. Радиотехническая схема состояла из катодного повторителя, линейного усилителя, интегрального дискриминатора и пересчетной установки. Для каждого образца снималась интегральная кривая распределения импульсов и оценивался максимальный импульс. Поскольку при этом пробег электрона, возникавшего при поглощении γ -кванта, меньше раз-

меров кристалла, величина максимального импульса характеризовала относительный выход люминесценции при сцинтилляции.

При измерениях зависимости суммарной относительной яркости люминесценции кристаллов от концентрации применялось интенсивное возбуждение от препарата Co^{60} в 150 мк и измерения производились при помощи визуального фотометра. Кристалл ($\sim 8 \times 14 \times 14$ мм³) помещался в фотометрический шар ($d = 5$ см), закрепленный на конце светопровода (стеклянный цилиндр, $d = 15$ мм, длиной 40 см, наполненный чистым, перегнанным в вакууме глицерином); второй конец светопровода подводился к фотометру. На время измерений источник γ -лучей выводился из свинцовой защиты и подводился к кристаллу всегда на одно и то же расстояние (~ 3 см.) Наблюдавшаяся яркость была достаточной для измерений. Нами было проверено, что в этих условиях яркость свечения кристаллов с одинаковой концентрацией Тl не зависит от положения и формы кристалла, а зависит только от его веса (см. рис. 1, где приведены данные для кристалла № 15). Поправки на небольшое различие кристаллов в весе вносились в результаты измерений.

На рис. 2 приведены результаты измерений относительной интенсивности сцинтилляций и суммарной яркости излучения в зависимости от концентрации. Как следует из рис. 2, относительный выход люминесценции при γ -возбуждении растет с ростом концентрации таллия и в пределах исследованных концентраций еще не достигается насыщения.

4. Выход при оптическом возбуждении кристаллов КJ-Tl измерялся при возбуждении в полосах поглощения активатора (λ 287 и 240—245 мμ) и в области поглощения основного вещества (λ 199 и 193,5 мμ). Часть измерений производилась при помощи визуального фотометра при возбуждении светом криптоновой лампы сверхвысокого давления, часть при помощи фотоумножителя ФЭУ-19 при возбуждении светом алюминиевой искры. Измерения производились в фотометрическом шаре и толщина кристалла во всех случаях была достаточной для полного поглощения возбуждающего света. При возбуждении светом Al-искры применялись вращающиеся дисковые электроды, и интенсивность люминесценции КJ-Tl сравнивалась с интенсивностью люминесценции монокристалла антрацена. Результаты приведены на рис. 3.

Как следует из этих данных, выход фотолюминесценции при возбуждении в первой (длинноволновой) полосе поглощения активатора (λ 287 мμ) от концентрации активатора не зависит (рис. 3, 1). Этот результат представляется естественным, так как вся энергия возбуждающего света поглощается только активатором, а концентрационное тушение при применявшихся концентрациях еще не наступает. При возбуждении в области λ 240—245 мμ, где поглощение Тl перекрывается краем собственного поглощения решетки, ход кривой иной. Вначале наблюдается быстрый рост, затем выход перестает зависеть от концентрации активатора (рис. 3, 2). Наконец, при возбуждении в области поглощения основного вещества выход вначале растет с ростом концентрации приблизительно линейно, затем медленнее; кривая имеет тенденцию к насыщению (рис. 3, 3).

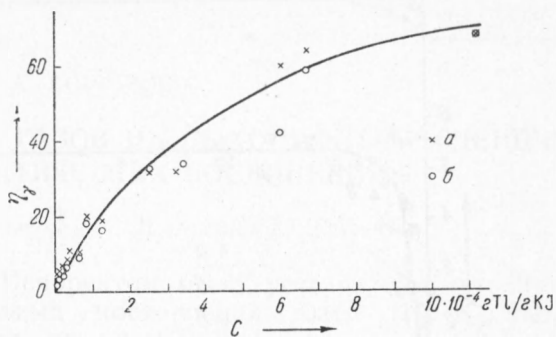


Рис. 2. Относительный выход при γ -возбуждении. а — сцинтилляции; б — суммарное свечение

5. Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:
 а) Сходство кривых зависимости выхода от концентрации для γ - и фотовозбуждения при поглощении в области $\lambda < 200 \text{ м}\mu$ говорит о некоторой общности механизма люминесценции в обоих случаях.

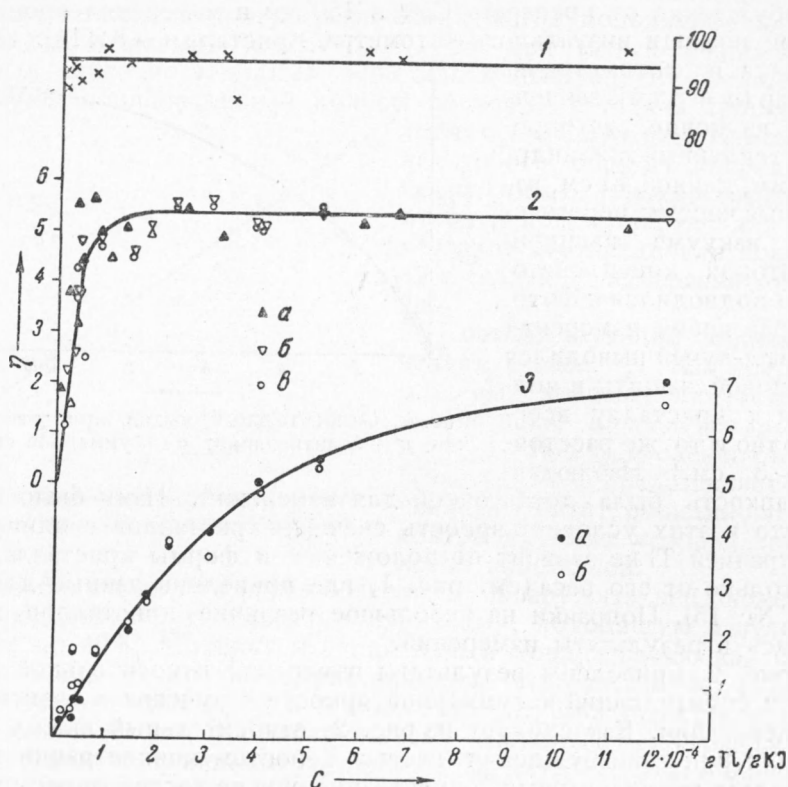


Рис. 3. Относительный выход при фотовозбуждении. 1 — возбуждение λ 287 м μ , криптоновая лампа, фотометр; 2: а — возбуждение λ 242 м μ , криптоновая лампа, фотометр; б — возбуждение λ 240 м μ , А1-искра, ФЭУ-19; в — возбуждение λ 245 м μ , А1-искра, ФЭУ-19; 3: а — возбуждение λ 199 м μ , А1-искра, ФЭУ-19; б — возбуждение λ 193,5 м μ , А1-искра, ФЭУ-19

б) Рост выхода с концентрацией при поглощении возбуждающего света (частично или полностью) основным веществом свидетельствует о том, что передача энергии от основного вещества к активатору происходит со сравнительно малой эффективностью; при этом либо имеет место передача энергии от основного вещества к активатору на небольшие расстояния, либо внутри полосы поглощения основного вещества имеется поглощение активатора, которое и приводит к люминесценции, поглощение же в основном веществе оказывается мало активным. Какой случай имеет место в действительности, должны показать дальнейшие исследования.

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

Поступило
 25 VI 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ S. Kygouroulos, Zs. f. ang. u. allg. Chem., **154**, 308 (1926); А. М. Кублицкий, А. С. Топорец, Искусственные монокристаллы, Изд. АН. СССР, М.—Л., 1935. ² Я. Гейровский, Техника полярографического исследования, ИЛ, М., 1951; И. М. Кольтгоф, Дж. Дж. Лингейн, Полярография, М.—Л., 1948; Т. В. Арефьева, А. А. Позднякова, Р. Г. Пац, Сборн. Обогащение и металлургия цветных металлов, М., 1953, стр. 123. ³ W. Koch, Zs. f. Phys., **57**, 638 (1929); Р. Н. Juster, С. J. Delbecq, J. Chem. Phys., **21**, 892 (1953).