

## СПЕКТРЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ И ВОЗБУЖДЕНИЯ $Tl^+$ -ЦЕНТРОВ В СМЕШАННЫХ КРИСТАЛЛАХ $KCl-KBr$

*Л. И. Тарасова и Л. С. Шацева*

Исследованы спектры люминесценции и возбуждения  $Tl^+$ -центров в смешанных кристаллах  $KCl-KBr$  при 90 К. Кроме полос фосфоров-компонент, обнаружены две новые полосы люминесценции (315 нм и дублет 320, 370 нм). Каждая из этих полос имеет собственные  $C$ - и  $A$ -полосы возбуждения (201, 251 и 206, 256 нм соответственно). Результаты работы интерпретируются в предположении о существенной роли ковалентного взаимодействия активатора с ближайшими анионами.

Полосы поглощения и люминесценции щелочно-галогидных кристаллов с малой концентрацией таллия обычно приписывают иону  $Tl^+$ , замещающему катион основания. В спектрах фосфоров на основе смешанных щелочно-галогидных кристаллов при изменении состава основания происходят изменения, связанные с появлением новых полос, отличающихся от полос фосфоров-компонент. Не вызывает сомнений, что новые полосы принадлежат центрам, образованным активатором в смешанном окружении, но состав и даже число этих центров до сих пор не выяснены. В том случае, когда основание фосфора представляет собой смешанный кристалл щелочно-галогидных солей с решеткой типа  $NaCl$ , имеющих общий катион, постепенная замена аниона может сопровождаться образованием восьми типов смешанного окружения активатора. Естественно предположить, что каждый тип центров будет иметь свой собственный спектр. Однако в работах [1, 2] показано, что число новых полос люминесценции и поглощения, возникающих в спектрах смешанных фосфоров, значительно меньше восьми. Клееманн и Фишер [2] нашли в области  $A$ -поглощения фосфоров ( $KCl-KJ$ )  $Tl$  и ( $KBr-KJ$ )  $Tl$  всего по две новые полосы ( $A_1$  и  $A_2$ ), расположенные между полосами фосфоров-компонент ( $A_0$  и  $A_3$ ), причем положение каждой полосы остается неизменным во всем концентрационном интервале ее существования. Авторы [2] объяснили этот результат, оставаясь в рамках предположения об образовании всех восьми типов смешанных центров. Согласно их модели, в центрах смешанного состава из-за понижения симметрии окружения активатора  $A$ -полоса поглощения испытывает расщепление. Положение каждой компоненты расщепления определяется только тем, с какими анионами перекрывается соответствующая ей составляющая  $p$ -функции возбужденного состояния иона  $Tl^+$ , и не зависит от характера остальных анионов центра. В каждой компоненте  $A$ -полосы возбуждается собственный спектр люминесценции. Из расчетов [3], проведенных для системы ( $KBr-KJ$ )  $Tl$ , также следует, что возбужденные состояния  $Tl^+$ -иона в центрах смешанного состава испытывают дублетное расщепление, но положение уровней у центров разного типа должно заметно различаться, что привело бы к значительному усложнению спектров по сравнению с данными [2]. В работе [3] делается вывод, что из-за сильного взаимодействия более тяжелых примесных анионов вероятность образования большинства типов смешанных центров сильно подавлена. Предполагается, что возникают главным образом центры  $Tl$  ( $Br_5J$ ) и

Tl ( $\text{BrJ}_5$ ), которым приписываются соответственно полосы  $A_0$ ,  $A_1$  и  $A_2$ ,  $A_3$ . Из моделей, предложенных в [2, 3], следуют различные концентрационные пределы существования полос  $A_0$ ,  $A_1$ ,  $A_2$  и  $A_3$  в ряду смешанных фосфоров. Данные [2] не позволяют сделать выбор между этими моделями, так как в системах  $\text{KCl—KJ}$  и  $\text{KBr—KJ}$  наблюдается ограниченная растворимость. Изменения спектров фосфоров происходят только в узкой области твердых растворов, примыкающей к более легкой компоненте каждого ряда, и обрываются на границе смешиваемости. В настоящей работе мы обратились к исследованию фосфоров ( $\text{KCl—KBr}$ ) Tl, поскольку  $\text{KCl}$  и  $\text{KBr}$  образуют непрерывный ряд твердых растворов.

Полоса люминесценции  $\text{KCl—Tl}$  303 нм возбуждается в полосах 247, 209 и 195 нм ( $A$ ,  $B$ ,  $C$ ). Компоненты дублета  $\text{KBr—Tl}$  314, 365 нм хорошо разрешены при 90 К и возбуждаются в полосах 259, 222 и 210 нм ( $A$ ,  $B$ ,  $C$ ). Поведение дублетных полос при изменении состава основания имеет самостоятельный интерес в связи с дискуссией о природе дублетной структуры в люминесценции щелочно-галогидных фосфоров, активированных ртутеподобными ионами [4, 5].

Спектры ряда ( $\text{KCl—KBr}$ ) Tl исследовались ранее [4, 2, 6]. Было показано, что в спектрах люминесценции фосфоров со смешанными основаниями появляются новые полосы, отсутствующие у  $\text{KCl—Tl}$  и  $\text{KBr—Tl}$ , но число этих полос не было установлено, что в значительной степени объясняется их сильным перекрыванием. По данным [1], полосы люминесценции  $\text{KBr—Tl}$  314, 365 нм при введении хлорида постепенно смещаются к положению около 321, 375 нм. На участке ряда 20–65 мол. %  $\text{KCl}$  их максимумы остаются неизменными. Дальнейший рост концентрации  $\text{KCl}$  сопровождается постепенным исчезновением полосы 375 нм, а полоса 321 нм смещается к положению 303 нм у  $\text{KCl—Tl}$ . Спектры поглощения и возбуждения систематически не исследовались. В работе [2] приведена  $A$ -полоса поглощения фосфора ( $9\text{KCl} + 9\text{KBr}$ ) Tl. Она отчетливо неэлементарна, на ее краях возбуждаются полосы люминесценции 303 и 322 нм.

Чтобы выяснить состав спектров образцов со смешанными основаниями, мы предприняли исследование спектров возбуждения для узких (5–10 нм) участков спектра люминесценции и спектров люминесценции при возбуждении в интервале длин волн 2–5 нм. Спектральные измерения проводились на установке с двумя монохроматорами, описанной в [7]. Распределение интенсивности в спектре источника возбуждения (водородной лампы) учитывалось с помощью салициловокислого натрия; в спектры излучения вводились поправки на спектральную чувствительность фотумножителя ФЭУ-39. Образцы охлаждались до 90 К. При выборе метода изготовления образцов мы руководствовались данными физико-химических исследований (например, [8]), согласно которым кристаллизация при комнатной температуре приводит к образованию более равновесных смешанных кристаллов, чем кристаллизация из расплава с последующим отжигом. Поэтому образцы готовились при 25° С соосаждением из пересыщенных водных растворов по методу, описанному в [9]. Концентрация компонент основания задавалась их концентрацией в растворе в соответствии с данными [9]. Активатор вводился в растворы в виде  $\text{TlCl}$  в таком количестве, чтобы его концентрация в твердой фазе была около  $10^{-4}$  мол. %.<sup>1</sup> Образцы, изготовленные таким образом, не обладали характерной люминесценцией неактивированных щелочно-галогидных кристаллов при возбуждении во всей исследованной области.

Спектры возбуждения фосфоров ( $\text{KCl—KBr}$ )Tl в доступной нам области (до 190 нм) состоят из  $A$ -,  $B$ - и  $C$ -полос. Так как интенсивность  $B$ -полосы при низкой температуре мала, ее поведение не изучалось. Положение  $A$ - и  $C$ -полос зависит от состава основания, а у образцов со смешанными основаниями также и от длины волны максимумов люминесценции. На рис. 1 показано, как меняется в ряду положение максимумов  $A$ - и  $C$ -полос воз-

<sup>1</sup> Из данных [10, 11] следует, что при небольших концентрациях в растворе таллий практически полностью захватывается в  $\text{KCl}$  и  $\text{KBr}$ .

буждения для длин волн излучения 295, 320 и 370 нм. Смещение полос при изменении состава основания происходит неравномерно. На кривых рис. 1 имеются ступеньки, соответствующие значениям максимумов  $(251 \pm 1)$ ,  $(256 \pm 1)$  нм в области А-полосы и  $(201 \pm 1)$ ,  $(206 \pm 1)$  нм в области С-полосы. Зависимость вида спектра возбуждения от длины волны излучения, а также увеличение полуширины полос смешанных фосфоров по сравнению с полосами КСl-Tl и КВr-Tl указывают, что полосы возбуждения смешанных фосфоров неэлементарны. В ряде случаев это отчетливо проявляется в форме полос, как видно из рис. 2. Сравнение спектров возбуждения и положения ступенек на рис. 1 позволяет заключить, что в спектрах возбуждения смешанных фосфоров образуются две новые полосы возбуждения в области А-полосы и две новые полосы возбуждения в области С-полосы. Положение максимумов этих полос совпадает с положением ступенек на кривых рис. 1. Полосы 256 и 206 нм представлены на рис. 2, д, по-видимому, практически без примеси других полос, так как

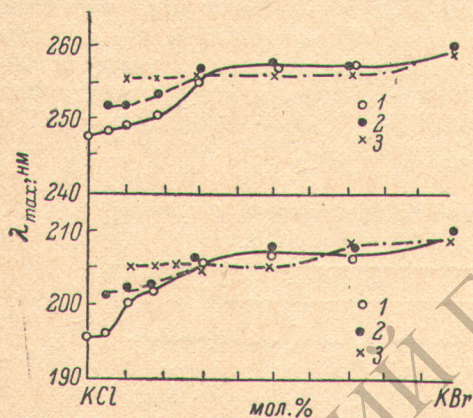


Рис. 1. Влияние состава основания фосфора (КСl-КВr)Тl на положение максимумов полос возбуждения в области А-полосы (сверху) и С-полосы для длин волн излучения 295 (1), 320 (2) и 370 нм (3).

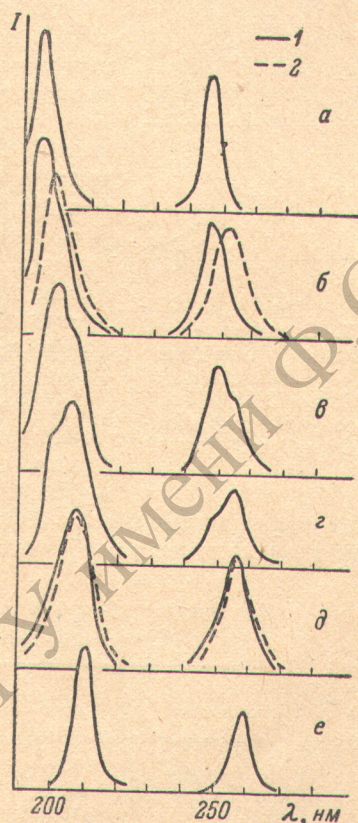


Рис. 2. Спектры возбуждения образцов ряда (КСl-КВr)Тl с концентрацией брома.

а — 0 моль%: 1 — 300 нм; б — 5 моль%: 1 — 295, 2 — 325 нм; в — 18 моль%: 1 — 295 нм; г — 30 моль%: 1 — 300 нм; д — 50 моль%: 1 — 320, 2 — 295 нм; е — 100 моль%: 1 — 315 нм. На рисунке указана область излучения.

спектр возбуждения образца (50 КСl+50КВr) Тl не зависит от длины волны люминесценции. Полосы 251 и 201 нм выделить труднее, но у образца (95КСl+5КВr)Тl при возбуждении на длинноволновом краю полосы излучения (325 нм) перекрывание их с полосами КСl-Тl минимально, а полосы 256 и 206 нм еще отсутствуют (рис. 2, б).

Описание спектров излучения удобно начать с образца эквимольярного состава. Из данных [1] можно заключить, что в этой части ряда спектр состоит практически из двух полос — около 321 и 375 нм. Более точные измерения показали, что максимумы этих полос имеют значения 320 и 370 нм. Изменение длины волны возбуждающего света почти не влияет на их положение (см., например, рис. 3, а). Незначительное смещение спектра в коротковолновую область при переходе возбуждения от 200 к 210 нм можно объяснить примесью слабых полос КВr-Тl 314, 365 нм. Эти

полосы хорошо видны в спектре образца (27KCl+73KBr) Tl (рис. 3, б), где они отчетливо отделяются от полос 320, 370 нм возбуждением. Все изменения спектра излучения в области концентраций бромидов 50 ÷ 400 мол. % могут быть представлены как результат наложения полос 320, 370 нм и дублета KBr-Tl 314, 365 нм. Полосы 320, 370 нм имеют одинаковый

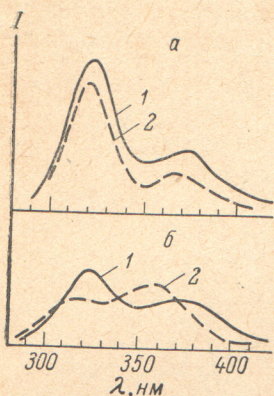


Рис. 3. Спектры люминесценции фосфоров (50KCl+50KBr)Tl (а) и (27KCl+73KBr)Tl (б) при возбуждении в области 200 нм (1) и 210 нм (2)

спектр возбуждения, состоящий из полос 206, 256 нм, и могут рассматриваться как компоненты дублетной полосы. Более сложные изменения спектра излучения на краю ряда, примыкающем к KCl, касаются главным образом коротковолновых полос, поскольку полоса 370 нм слаба при концентрациях бромидов, меньших 30 мол. %. Вид спектров возбуждения образцов, содержащих 5, 18 и 30 мол. % KBr (рис. 2, б, в, г), позволяет предположить, что в области 201 и 251 нм должна возбуждаться еще одна полоса излучения. Действительно, как видно из рис. 4, а, при возбуждении фосфора (95KCl+5KBr) Tl на длинноволновом краю С-полосы наблюдается полоса люминесценции с максимумом 315 нм, имеющая почти такую же полуширину, как полоса 303 нм KCl-Tl. Сопоставление спектров излучения образцов с 10, 18 и 30 мол. % KBr полученных при различном возбуждении (рис. 4), показывает, что все изменения спектра люминесценции в области 10 ÷ 30 мол. % KBr являются, по-видимому, результа-

том наложения трех полос: 303 нм KCl-Tl, 315 и 320 нм. Полосе 315 нм соответствуют полосы возбуждения 201 и 251 нм.

Максимумы А- и С-полос возбуждения и полос излучения Tl<sup>+</sup>-центров фосфоров (KCl-KBr) Tl, в нм

Состав основания	KCl	KCl+KBr		KBr
		I	II	
Излучение	303	≈315	320	314
	—	—	370	365
Возбуждение	С 195	≈201	206	210
	А 247	≈251	256	259

Таким образом, из приведенных данных можно заключить, что в спектрах люминесценции фосфоров (KCl-KBr) Tl появляются две новые полосы люминесценции: 315 нм и дублет 320, 370 нм, отсутствующие в спектрах фосфоров-компонент. Каждая полоса имеет собственные А- и С-полосы возбуждения, расположенные между соответствующими полосами KCl-Tl и KBr-Tl. Положение полос дано в таблице, а примерные концентрационные пределы их существования — на рис. 5. Новые полосы обозначены как I и II.

Рассмотрим подробнее поведение дублетных полос в ряду. Расщепление дублета 320, 370 нм составляет 0.52 эВ, что близко к расщеплению дублета 314, 370 KBr-Tl 0.55 эВ. Таким образом, при изменении состава основания величина расщепления дублетных полос почти не меняется, но относительная интенсивность компонент дублетов 320, 370 и 314, 365 нм испытывает существенные изменения. По мере добавления бромидов вначале появляются коротковолновые компоненты обоих дублетов, а интенсивность длинноволновых компонент растет с ростом концентрации бромидов. Такое поведение согласуется с предположением Иллингворта [5] об участии в излучении длинноволновых компонент дублета возбужденных состояний аниона.

Перейдем к обсуждению природы новых полос люминесценции и возбуждения, возникающих в спектрах образцов смешанного состава. Как видно из рис. 5, по мере изменения состава основания полосы в спектре сменяют друг друга в такой последовательности: вначале наряду с полосами КСl-Тl появляются полосы I, а позже — полосы II. В области 18 ÷ 30 мол. % КВr полосы КСl-Тl пропадают, остаются еще интенсивные полосы I, полосы II продолжают расти. При концентрации КВr 50 мол. % и более полосы I отсутствуют и наблюдаются только полосы II и КВr-Тl. Полосы II постепенно исчезают при переходе к КВr-Тl. Такое поведение спектра не согласуется с моделями, предложенными в [2, 3]. Согласно [3], полоса  $A_1$  (в нашей работе ей следует сопоставить полосу 251 нм) должна всегда существовать наряду с полосой  $A_0$  (247 нм КСl-Тl), а полоса  $A_2$

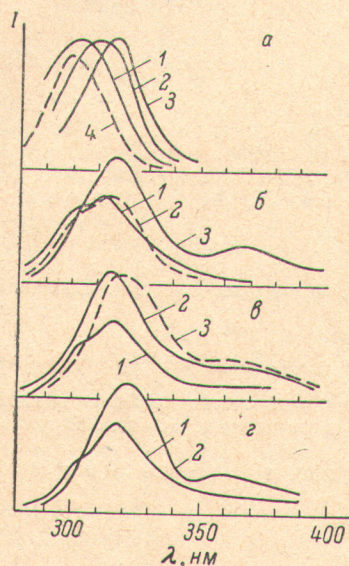


Рис. 4. Спектры люминесценции фосфоров (КСl—КВr)Тl содержащих 0 (а, кривая 4), 5 (а, кривые 1—3), 10 (б), 18 (в), 20 (г) мол. % КВr при возбуждении в области 196 (1), 201 (2) и 206 нм (3).

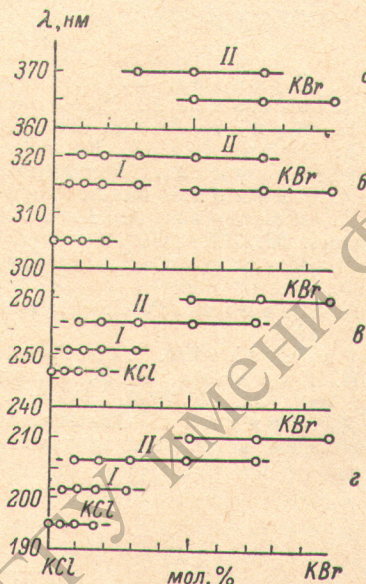


Рис. 5. Концентрационные границы существования полос люминесценции (а, б) и возбуждения (в — А-полосы, г — С-полосы) в ряду фосфоров (КСl—КВr)Тl.

(здесь — 256 нм) наряду с полосой  $A_3$  (259 нм КВr-Тl), что противоречит данным рис. 5. Судя по результатам [2], для полосы  $A_2$  это условие не выполняется и в рядах (КСl—КJ) Тl и (КВr—КJ) Тl. Согласно модели [2], полоса  $A_1$  должна наблюдаться у центров, содержащих разные анионы в отношениях 5 : 1, 3 : 3, и 1 : 5, т. е. практически на протяжении всего ряда. Однако, как видно из сравнения кривых рис. 2, в и 3, а, б, в спектрах образцов, содержащих 50 и 70 мол. % КВr, нет заметной примеси полос I центров.

Полученные в настоящей работе результаты лучше поддаются пониманию, если предположить, что структура спектров смешанных фосфоров связана не с расщеплением возбужденных состояний иона Тl<sup>+</sup> в несимметричном окружении, а с образованием всего двух типов центров смешанного состава, каждый из которых обладает собственным спектром — I или II, отличным от спектров фосфоров-компонент. Это равносильно предположению, что при создании смешанного анионного окружения активатора проявляется определенная избирательность. Как было указано в работе [1], причиной такой избирательности может быть склонность всех типичных активаторов щелочно-галогидных фосфоров и, в частности, таллия к комплексообразованию с галогидными ионами. В связи с этим отме-

тим, что число новых полос, возникающих в спектрах смешанных фосфоров, соответствует числу смешанных галоидных комплексов, образуемых таллием в водных растворах тех же щелочно-галоидных солей. Так, в системах  $KCl + KBr + H_2O$  и  $KBr + KJ + H_2O$  таллий образует по два смешанных комплекса, причем смешанные комплексы более устойчивы, чем однородные [12]. Аналогия поведения спектров смешанных фосфоров с комплексообразованием активатора в той же системе указывает на существенную роль ковалентного взаимодействия активатора с анионами не только в возбужденном, но и в основном состоянии. По-видимому, в смешанных кристаллах активатор оказывается в таком окружении, которое способствует увеличению доли ковалентной связи в центре.

Авторы благодарят Н. И. Иванову за обсуждение результатов работы.

### Литература

- [1] Н. И. Иванова, Л. И. Тарасова. Опт. и спектр., сб. 1, 167, 1963.
- [2] W. Kleemann, F. Fischer. Zs. Phys., 197, 75, 1966.
- [3] Н. Н. Кристофель. Изв. АН ЭССР, сер. физ. мат., № 2, 197, 1968.
- [4] M. F. Trinkler, I. K. Plavin. Phys. Stat. Sol., 11, 277, 1965.
- [5] R. Illingworth. Phys. Rev., A136, 508, 1964.
- [6] Ф. Д. Клемент, Л. А. Тейсс. Изв. АН СССР, сер. физ., 25, 28, 1961.
- [7] Н. И. Иванова, А. А. Соловьева, Л. И. Тарасова. Опт. и спектр., 36, 717, 1974.
- [8] Л. Л. Макаров, Б. Г. Лурье, В. Н. Малышев. ФТТ, 2, 88, 1960.
- [9] G. S. Durham, P. J. Rock, J. S. Freun. J. Amer. Chem. Soc., 23, 5792, 1952.
- [10] P. Pringsheim. Acta Phys. Avstriaca, 3, 396, 1950.
- [11] Н. И. Иванова, В. И. Изотов, Л. И. Тарасова. Изв. АН СССР, сер. физ., 32, 24, 1968.
- [12] Я. Д. Фридман. Окислительно-восстановительные свойства комплексных соединений металлов и их устойчивость в растворах. «Илим», Фрунзе, 1966.

Поступило в Редакцию 20 августа 1973 г.