

К. В. ШАЛИМОВА

**О РАСПРЕДЕЛЕНИИ ИНТЕНСИВНОСТИ В СПЕКТРЕ
ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ СУБЛИМАТ-ФОСФОРА KJ/TI**

(Представлено академиком А. Н. Терениным 25 VI 1948)

При исследовании температурного гашения фотолюминесценции пленок KJ/TI, полученных одновременным испарением соли иодистого калия и металлического таллия на воздухе, мы ⁽¹⁾ обнаружили, что цвет флуоресценции пленки (на глаз) меняется при изменении длины волны возбуждающего света и концентрации активатора (концентрация активатора определялась качественно по условиям эксперимента). Пленки с малым содержанием таллия при возбуждении любой длиной волны из области поглощения активатора дают только желтое свечение. Для пленок со средней концентрацией активатора возбуждение длинами волн $\lambda_{\text{возб}} = 2482, 2537$ и 3025 \AA вызывает голубое излучение, возбуждение длинами волн $\lambda_{\text{возб}} = 2652$ и 3125 \AA — желтое, а возбуждение длиной волны $\lambda_{\text{возб}} = 2802 \text{ \AA}$ — фиолетовое свечение. У пленок с большим содержанием таллия при возбуждении длинами волн области поглощения, кроме $\lambda_{\text{возб}} = 2652$ и 3125 \AA , имеется фиолетовая, а при $\lambda_{\text{возб}} = 2652$ и 3125 \AA — желтая флуоресценция.

Специальными опытами нами было показано, что такая же зависимость цвета флуоресценции от длины волны возбуждающего света и концентрации активатора наблюдается для пленок, полученных сублимацией иодистого калия и металлического таллия в высоком вакууме. Фосфоресценция как в первом, так и во втором случае не наблюдалась.

Настоящее исследование было проведено для детального изучения влияния длины волны возбуждения на спектральное распределение фотолюминесценции сублимат-фосфора KJ/TI, полученного на воздухе. Исследование проводилось фотографически с помощью кварцевого спектрографа Фюсса с малой дисперсией, с учетом спектральной чувствительности фотопленки.

Спектры фотолюминесценции, возбужденной длинами волн из разных областей поглощения активатора ($\lambda_{\text{возб}} = 2480, 2537, 2652, 2802, 3025$ и 3125 \AA), для пленок с большим, средним и малым содержанием таллия представлены на рис. 1 (кривые *a*, *b* и *в*). Из анализа приведенных спектров следует, что, независимо от длины волны возбуждения, при разных концентрациях активатора в спектре флуоресценции сублимат-фосфора KJ/TI имеется одна полоса люминесценции с четырьмя максимумами, положение которых на шкале длин волн остается неизменным и приходится на длины волн: $4550, 5050, 5300$ и 6250 \AA ; от длины волны возбуждающего света зависит распределение интенсивности в отдельных максимумах спектра фотолюминесценции. Общая окраска свечения фосфора определяется в основном преобладающим по интенсивности максимумом полосы фотолюминесценции (с учетом

спектральной чувствительности глаза). Спектральный состав фотолюминесценции исследованных нами пленок с течением времени не изменялся.

Нами были получены и такие поверхностно-активированные пленки, люминесцентные свойства которых менялись с течением времени. Бурый цвет этих пленок объясняется, повидимому, избытком не вошедшего в решетку таллия. При возбуждении любой длиной волны из области поглощения активатора в начальный момент наблюдается только желтая флуоресценция. После пребывания на воздухе бурая окраска пленки исчезает, и цвет фотолюминесценции изменяется при возбуждении, например $\lambda_{\text{возб}} = 2537 \text{ \AA}$, с желтого на голубой, а затем на фиолетовый (рис. 1, кривые 2).

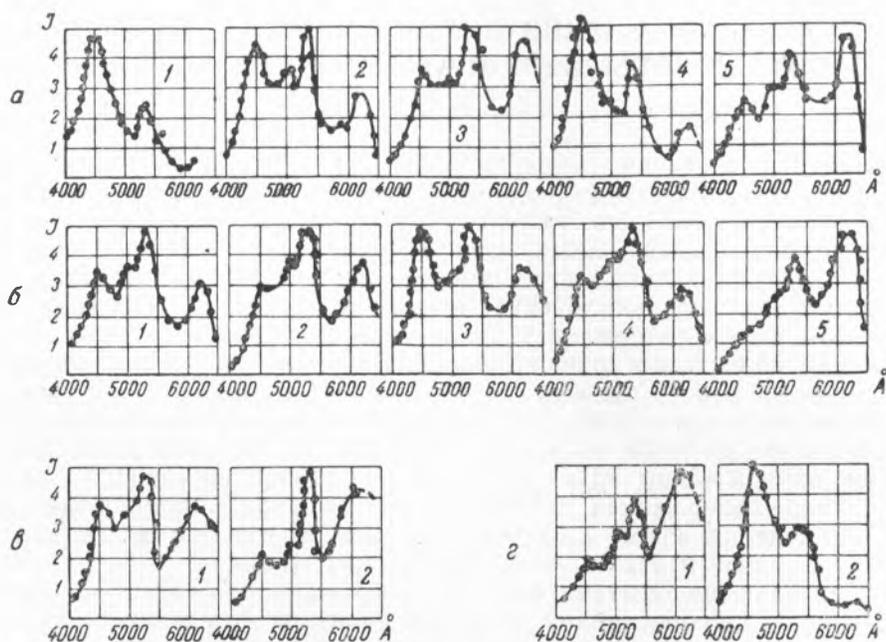


Рис. 1. *a* — большая концентрация Тl: 1 — $\lambda_{\text{в}} = 2480 \text{ \AA}$, 2 — $\lambda_{\text{в}} = 2537 \text{ \AA}$, 3 — $\lambda_{\text{в}} = 2652 \text{ \AA}$. 4 — $\lambda_{\text{в}} = 2802 \text{ \AA}$, 5 — $\lambda_{\text{в}} = 3125 \text{ \AA}$ (пленка № 10); *б* — средняя концентрация Тl: 1 — $\lambda_{\text{в}} = 2537 \text{ \AA}$, 2 — $\lambda_{\text{в}} = 2552 \text{ \AA}$, 3 — $\lambda_{\text{в}} = 2802 \text{ \AA}$, 4 — $\lambda_{\text{в}} = 3025 \text{ \AA}$, 5 — $\lambda_{\text{в}} = 3125 \text{ \AA}$ (пленка № 3); *в* — малая концентрация Тl: 1 — $\lambda_{\text{в}} = 2537 \text{ \AA}$, 2 — $\lambda_{\text{в}} = 2652 \text{ \AA}$ (пленка № 5); *г*: 1, 2 — $\lambda_{\text{в}} = 2537 \text{ \AA}$ (пленка № 7)

Как видно из рис. 1, распределение интенсивностей в спектре фотолюминесценции при фиолетовом свечении такое же, как и для пленки с большим содержанием таллия; суммарная интенсивность люминесценции возросла примерно в два раза. Можно думать, что в этих пленках таллий с течением времени входит в кристаллическую решетку.

Аналогичные явления наблюдал Ф. Д. Клемент⁽²⁾, исследуя влияние кислорода на интенсивность свечения щелочногалогидных сублимат-фосфоров, активированных таллием. Он отметил одновременное увеличение интенсивности свечения и просветление пленок под действием кислорода, который, согласно его предположению, способствует проникновению таллия в решетку.

Анализируя полученную зависимость спектра фотолюминесценции КJ/Тl при изменении концентрации таллия в пленках, полученных на воздухе, находим далеко идущее совпадение спектров эмиссии для водных растворов хлористых солей таллия в присутствии хлористого калия⁽³⁾. Из сравнений спектров фотолюминесценции пленок КJ/Тl и

водных растворов $KCl + TlCl$ можно сделать вывод, что центр поглощения и излучения сублимат-фосфора KJ/Tl подобен центру поглощения и излучения водного раствора $KCl + TlCl$ (4). Этим центром эмиссии, надо полагать, является ион таллия (в том или ином окружении галоидных анионов).

Зависимость спектрального распределения фотолюминесценции KJ/Tl от длины волны возбуждения и концентрации активатора, как нам кажется, можно объяснить, если воспользоваться схемой Зейтца (5), предложенной для объяснения люминесцентных свойств монокристаллического фосфора KCl/Tl . Уровень возбуждения иона таллия $6s\ 6p\ ^3P_1$, который может расщепляться в триплет в сильном электрическом асимметричном поле, должен определять три полосы фотолюминесценции; переходы $6s\ 6p\ ^3P_0$ дадут еще одну полосу излучения.

В сублимат-фосфоре, люминесцентные свойства которого связаны с развитой поверхностью мелкокристаллической пленки, где концентрация активатора во много раз превышает концентрацию в монокристаллах, расщепление уровня $6s\ 6p\ ^3P_1$ должно сказаться и в поглощении. В длинноволновой полосе поглощения сублимат-фосфора расщепление уровня $6s\ 6p\ ^3P_1$ вызовет, кроме основного максимума поглощения, появление дополнительных максимумов. В настоящее время проводятся исследования спектрального распределения поглощения сублимат-фосфора KJ/Tl в зависимости от концентрации активатора.

В заключение считаю приятным долгом выразить благодарность проф. В. М. Кудрявцевой за постоянный интерес к данной работе.

Сибирский физико-технический
институт
при Томском государственном университете
им. В. В. Куйбышева

Поступило
3 IV 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К. В. Шалимова, Тр. СФТИ, в. 26 (1948). ² Ф. Д. Клемент, ЖФХ, **21**, 563 (1947). ³ И. И. Кондиленко и А. А. Шишловский, ДАН, **35**, 181 (1942). ⁴ Б. Е. Гордон и А. А. Шишловский, ЖФХ, **14**, 1419 (1940). ⁵ F. Seltz, J. Chem. Phys., **6**, 150 (1938).