

ФИЗИКА

В. Н. АЛЯВДИН, В. Л. ЛЕВШИН и В. В. ФЕДОРОВ

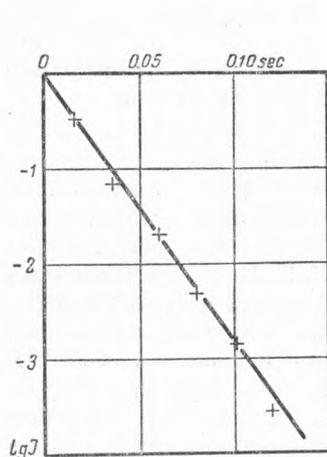
**ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАТУХАНИЯ НЕКОТОРЫХ КЛАССОВ ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ ( $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Cr}$ ,  $\text{CdI}_2\cdot\text{MnCl}_2$ ,  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\cdot\text{Mn}$ )***(Представлено академиком С. И. Вавиловым 31 VII 1939)*

Исследования закона затухания дают важные сведения о механизме свечения и в ряде случаев сыграли уже крупную роль при установлении характера свечения. Так например, исследования затухания свечения ураниловых солей, произведенные Е. Беккерелом <sup>(1)</sup>, С. И. Вавиловым и одним из авторов настоящей статьи <sup>(2)</sup>, а также Ф. Перреном и Делормом <sup>(3)</sup>, доказали экспоненциальный ход затухания этих веществ, связанный с мономолекулярным характером процесса свечения; исследования Р. Ку-стала <sup>(4)</sup>, В. Левшина, В. Антонова-Романовского и С. Фридмана <sup>(5,6,7)</sup>, установили гиперболический характер затухания цинковых и щелочноземельных фосфоров, связанный с выделением электронов внутри фосфоров в момент их возбуждения, и следовательно с биомолекулярным характером свечения этих веществ; исследование затухания свечения сахарных фосфоров, проведенное С. И. Вавиловым и А. А. Шишловским <sup>(8)</sup>, и борных фосфоров, проведенное Л. Винокуровым и В. Левшиным <sup>(9)</sup>, доказали мономолекулярный характер их свечения. Наконец, произведенное В. Левшиным и Е. Рикман <sup>(10)</sup> измерение затухания полосатого свечения щелочноземельных фосфоров, активированных самарием, доказало общность механизма свечения этих фосфоров со свечением обычных щелочноземельных фосфоров, активированных тяжелыми металлами, дающими широкие полосы излучения.

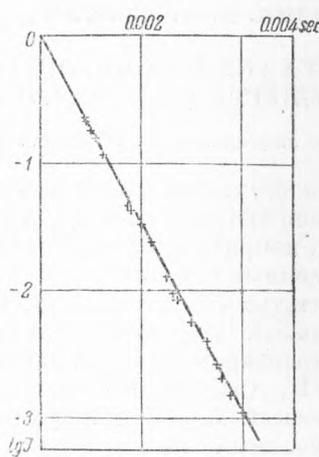
Настоящее исследование представляет собой продолжение указанного выше цикла работ. Оно имело целью определение хода затухания свечения у некоторых ранее не исследовавшихся в этом отношении веществ (или исследованных недостаточно) и установление таким образом характера процесса. Экспоненциальный ход затухания указывает на развитие процесса внутри центра свечения, а гиперболический — на рекомбинационный характер процесса, т. е. соответствует полному отделению электронов от ионов кристаллической решетки и дальнейшей рекомбинации их с другими ранее возбужденными центрами свечения.

1. Дейтшбейном <sup>(11)</sup> было исследовано в спектральном отношении очень интересное свечение хром-алюминатов ( $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Cr}$ ). Свечение носит резонансный характер, поскольку положение коротковолновых полос поглощения и излучения совпадает. Спектр состоит из ряда линий и полос, характерных для ионов хрома; основные линии лежат в красной части спектра. Закон затухания свечения Дейтшбейном не исследовался.

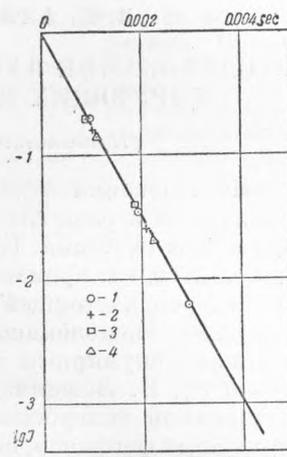
Свечение оказалось весьма кратковременным. Для исследования хода затухания нами была построена специальная фосфороскопическая установка. На оси мотора, дававшего до 100 оборотов в секунду, был помещен диск, по краям которого непрерывной лентой располагалось фосфоресцирующее вещество. Диск был заключен в специальную камеру, с наружной стороны которой имелось 12 отверстий, расположенных по окружности на равных расстояниях друг от друга. Отверстия приходились над лентой фосфоресцирующего вещества. Через одно из отверстий производилось освещение фосфора, а через остальные наблюдались различные моменты затухания его свечения. На неподвижном продолжении оси мотора располагался фотометр особого устройства, который мог устанавливаться против любого из отверстий камеры. Возбуждение производилось от сильной лампы накаливания через черное стекло, пропускавшее ближний ультрафиолет.



Фиг. 1.



Фиг. 2.



Фиг. 3.

Свечение исследовано в области от 0 до 0.12 сек. Первая измеренная точка соответствует моменту 0.02 сек. При нанесении результатов измерения на чертеж в координатах  $(t, \lg I)$ , получается прямая линия, проходящая через начало координат (фиг. 1). Наблюдавшиеся изменения интенсивности достигали 2000 раз. Как видно из фиг. 1, ход затухания строго экспоненциален; средняя длительность свечения  $\tau=0.016$  сек.

Полученные данные указывают на мономолекулярный характер процесса (предполагать избыток свободных электронов, при котором мог бы наблюдаться экспоненциальный закон затухания также и в случае полного отделения электронов, внутри препаратов данного типа нет оснований).

2. Вторым типом исследовавшихся фосфоров были слоистые фосфоры, получаемые из иодистого калия и хлористого марганца. Отличительной их чертой является высокое содержание обеих компонент: хлористый марганец, вводимый в эти вещества, берется в больших количествах—от 5 до 50%; его, повидимому, следует считать скорее вторым основанием, чем активатором. Куцельниг<sup>(12)</sup>, получивший впервые эти вещества, считает, что их свечение связано со слоистой структурой. Светящиеся препараты этого типа можно получать прогреванием смеси до 150—200°, а смесь может получаться как простым перемешиванием, так и одновременным осаждением обеих компонент из раствора. Светящиеся препараты получают также при сильном растирании смешанного порошка. Все эти способы применялись при изготовлении исследовавшихся нами препаратов.

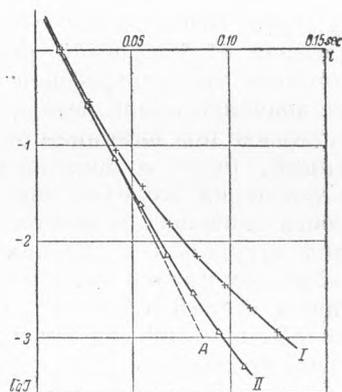
Спектрограммы свечения показали, что спектр этих фосфоров представляет собою широкую непрерывную полосу, лежащую между 640—720  $m\mu$ . Спектрограммы снимались на пластинках, сенсibilизированных диацианином.

Нагревание несколько влияет на выход люминесценции. Приняв выход при 27° за 1.00, получаем следующие изменения выхода с температурой:

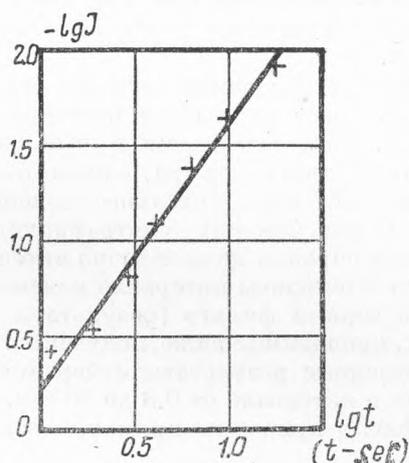
$t^\circ$	26	62	92	134
$\eta$	1.00	0.89	0.72	0.62

На фиг. 2 и 3 представлено затухание кадмий-марганцевых фосфоров в координатах ( $t, \lg I$ ). Как видно из чертежей, затухание идет по экспоненциальной функции со средней длительностью  $\tau = 5.8 \cdot 10^{-4}$  сек.

Процесс прослежен в интервале от 0.001 до 0.004 сек. В этом интервале времени интенсивность свечения менялась в 220 раз. Однако прямая хорошо проходит через начало, вследствие чего общее спадание интенсивности подчиняется экспоненциальному закону при ее уменьшении не менее



Фиг. 4.



Фиг. 5.

чем в 1000 раз. Фиг. 2 относится к препарату, содержащему 10%  $MnCl_2$ . На фиг. 3 различными значками показаны результаты измерений затухания свечения при различном содержании  $MnCl_2$ —от 5 до 50% и при разных методах приготовления. Затухание всюду следует экспоненциальному закону, причем длительность свечения не зависит от содержания  $MnCl_2$ .

3. Более сложен процесс затухания у виллемитов ( $Zn_2 SiO_4 \cdot Mn$ ). Авторы исследовали два препарата, активированных Mn. Ближайшие стадии затухания до 0.12 сек. были исследованы с помощью описанного выше фосфороскопа, более поздние стадии—от 0.3 до 20 сек.—непосредственными измерениями на светосильной фотометрической установке. Возбуждение в первом случае производилось близким ультрафиолетом (от 380 до 300  $m\mu$ ) от горевшей с перекалом автомобильной лампы, видимая часть излучения которой отсекалась черным фильтром. Результаты измерений при длительности возбуждения 0.004 сек. передаются кривой I (фиг. 4). Фиг. 4 дана в координатах ( $t, \lg I$ ); отсутствие линейной связи между логарифмом интенсивности и временем указывает на отступление от экспоненциального закона затухания. Однако вследствие заведомого существования длительного процесса можно было предположить, что нарушение экспоненциального хода затухания на первых стадиях происходит вследствие наложения этого более длительного процесса. Известно, что достижение

равновесного состояния между возбуждением и излучением при заданной яркости возбуждающего света происходит тем скорее, чем меньше длительность затухания. Поэтому в целях ослабления длительного процесса продолжительность возбуждения была уменьшена в 4 раза, т. е. доведена до 0.001 сек. Измерения затухания дали в этих условиях кривую II (фиг. 4), которая уже довольно близко подходит к теоретической прямой A, выражающей экспоненциальный ход затухания:

$$I = I_0 e^{-\frac{t}{0.0106}} \quad (1)$$

Настоящий результат весьма хорошо согласуется с данными, полученными в последнее время Р. Нельсоном, Р. Джонсоном и В. Ноттингемом относительно первых стадий затухания виллемита при катодном возбуждении (13). При указанном возбуждении затухание на самых первых стадиях идет также приблизительно по экспоненциальному закону с  $\tau \approx 0.01$ . Величины отступлений от экспоненциального закона — приблизительно такой же величины, как и наблюдавшиеся нами. Заметим, что гиперболическая зависимость совершенно не удовлетворяет первым стадиям затухания.

При исследовании поздних стадий затухания возбуждение производилось через кварцевый объектив без фильтров от кварцевой ртутной лампы. Возбуждающими в этом случае являлись все ультрафиолетовые линии ртутного спектра, однако наибольшее значение имела резонансная линия 253.7 *mμ*. Длительное свечение, возникавшее под влиянием отдельных более близких ультрафиолетовых линий, было малоинтенсивно; равным образом недостаточно интенсивным для целей исследования затухания в широком интервале изменений яркости оказалось и возбуждение через черный фильтр (результаты измерения затухания в далеких стадиях, приводимые ниже, получены с другим образцом препарата, чем вышеприведенные результаты измерений ближайших стадий процесса). Измерения в интервале от 0.3 до 20 сек. дали гиперболический ход затухания. На фиг. 5 приведена прямая, соответствующая уравнению

$$I = At^{-1.41} \quad (2)$$

В интервале от 0.3 до 20 сек. первый процесс можно считать вполне законченным, так как ко времени 0.3 сек. яркость его свечения падает в  $10^{12}$  раз.

Формулу (2) нельзя экстраполировать на начальные стадии, так как на близких стадиях она должна замениться соотношением типа:

$$I = \frac{a}{(b+t)^{1.41}} \quad (3)$$

Соответствующий изгиб у концов прямых, относящихся к начальным стадиям затухания, был обнаружен в ряде измерений.

Совокупность приведенных данных свидетельствует о том, что свечение виллемита состоит по крайней мере из двух процессов: кратковременного экспоненциального со средней продолжительностью порядка 0.01 сек. и длительного гиперболического с показателем затухания  $\alpha \leq 2$ .

Предварительными опытами установлено, что повышение температуры уменьшает значение  $\alpha$  для длительного процесса и в некоторых случаях значительно увеличивает интенсивность свечения. Характер влияния температуры на интегральное излучение виллемита зависит, как показали в последнее время Винокуров, Иванов и один из авторов, от длины волны возбуждающего света.

Физический институт им П. Н. Лебедева  
Академия Наук СССР  
Москва

Поступило  
40 VIII 1939

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. E. Becquerel, *La lumière*, v. 1, 278, Paris (1867). 2. S. Wawilow u. W. Lewschin, *ZS f. Phys.*, **48**, 397 (1928). 3. F. Perrin et R. Delorme, *Journ. d. phys.* (1928). 4. R. Coustal, *Journ. d. chim. phys.*, **28**, 345 (1931). 5. W. Lewschin u. W. Antonow-Romanowsky, *Sow. Phys.*, **5**, 796 (1934); *Журн. эксп. и теор. физ.*, **4**, 1022 (1934). 6. В. Левшин и С. Фридман, *ЖФХ*, VIII, 181 (1936). 7. В. Антонов-Романовский, *Тр. ФИАН*, **1** (1937); *Sow. Phys.*, **7**, 366 (1935). 8. A. Schischlowsky u. S. Wawilow, *Sow. Phys.*, **5**, 379 (1934). 9. W. Lewschin u. L. Winokurov, *Sow. Phys.*, **10**, 10 (1936); *ЖФХ*, VIII, 181 (1936). 10. В. Левшин и Е. Рикман, *ДАН*, XX, 445 (1938). 11. O. Deutschbein, *Phys. ZS*, **33**, 874 (1932). 12. Kutzelnigg, *Angew. Chem.*, **49**, 267 (1936). 13. R. Nelson, R. Johnson a. W. Nottingham, *Journ. of appl. Phys.*, **10**, 335 (1939).