

С. А. ФРИДМАН, А. А. ЧЕРЕПНЕВ и Т. С. ДОБРОЛЮБСКАЯ

ЯРКОСТЬ И СПЕКТРАЛЬНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СВЕЧЕНИЯ ЦИНК-СУЛЬФИДНЫХ ЛЮМИНОФОРОВ С РАЗНЫМИ АКТИВАТОРАМИ

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 11 III 1947)

В настоящей работе мы рассматриваем две характеристики фотолюминесценции ZnS-люминофоров: установившуюся равновесную яркость во время возбуждения и спектральное распределение в тех же условиях.

Цветность и яркость свечения ZnS-люминофоров, как известно, в основном определяется активатором. Считается установленным⁽¹⁾, что в спектре свечения этих составов можно выделить несколько

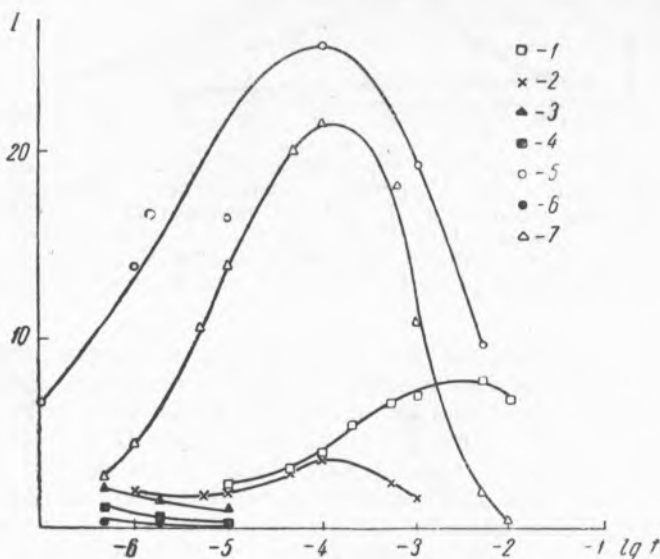


Рис. 1 Зависимость суммарной яркости ZnS-люминофоров с различными активаторами от концентрации активатора. 1 — с активатором Mn при температуре прокали 1200° С, 2 — с Ag, $t = 1200$ ° С, 3 — с Fe, $t = 1200$ ° С, 4 — с Ni, $t = 1200$ ° С, 5 — с Co, $t = 1200$ ° С, 6 — с Cu, $t = 900$ ° С, 7 — с Cu, $t = 1200$ ° С

характерных полос, которые можно приписать определенным активаторам: цинку, серебру, меди, марганцу; кроме этих полос в спектре ZnS-люминофоров наблюдается еще одна полоса, происхождение которой еще не ясно. В соответствии с этим мы исследовали влияние именно указанных активаторов и, кроме них, активаторов из группы железа (Fe, Co, Ni), интересной с точки зрения представлений об ядах (тушителях) люминесценции⁽²⁾.

Концентрации активаторов менялись в наших опытах в диапазоне от 10^{-7} до 10^{-2} г металла активатора на 1 г ZnS. Составы изготовлялись и исследовались по принятой нами методике⁽³⁾. Температура прокалики образцов 1200°C , в отдельных случаях 900°C . Суммарная яркость измерялась на фотометре Пульфриха при возбуждении ртутной кварцевой лампой ПРК-2 через вудовский фильтр на расстоянии 20 см с постоянными интенсивностью и длиной волны ($365\text{ м}\mu$).

Важнейшим фактором, определяющим величину этой яркости, является концентрация активатора. Исследования ряда авторов⁽⁴⁾ обнаружили существование оптимума концентрации. Полученные нами данные также подтверждают этот факт. Они представлены на рис. 1, где на оси абсцисс отложены логарифмы концентрации активатора, а по оси ординат — равновесная яркость соответствующих фосфоров.

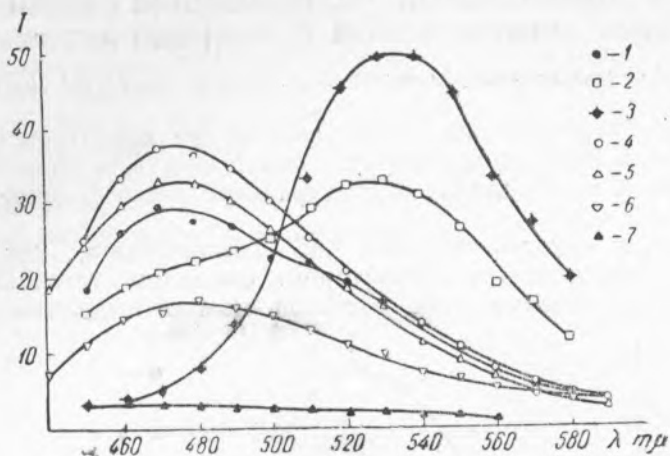


Рис. 2. Спектральные характеристики ZnS-, ZnS·Cu-люминофоров при различных температурах прокалики. 1 — концентрация Cu $1 \cdot 10^{-6}$ при температуре прокалики 900°C , 2 — Cu $1 \cdot 10^{-5}$, $t = 900^{\circ}\text{C}$, 3 — Cu $1 \cdot 10^{-4}$, $t = 900^{\circ}\text{C}$, 4 — ZnS без активатора, $t = 800^{\circ}\text{C}$, 5 — то же, $t = 900^{\circ}\text{C}$, 6 — то же, $t = 1000^{\circ}\text{C}$, 7 — то же, $t = 1200^{\circ}\text{C}$

Как видно из этого рисунка, область оптимальных концентраций существенно различается для разных групп активаторов. Для активаторов Fe, Co, Ni оптимальная концентрация равна $10^{-7} - 10^{-6}$ г/г ZnS, для Ag, Cu $10^{-5} - 10^{-4}$ г/г ZnS, для Mn около $10^{-3} - 10^{-2}$ г/г ZnS.

Для ZnS-составов, прокаленных при температуре 900°C , все кривые идут выше, чем для составов с температурой прокалики 1200°C , однако значение оптимальной концентрации в основном сохраняется. Для активатора меди четко проявляется асимметричность кривой: спадание яркости в области больших концентраций идет несколько круче, чем подъем в области малых концентраций. Из всех исследованных активаторов медь дает составы наибольшей яркости.

Составы, приготовленные с двумя активаторами, имеют более низкую яркость свечения, чем с одним, однако взаимодействие активаторов протекает в различных случаях по-разному: серебро, добавленное в количестве 10^{-4} г/г, мало ослабляет свечение ZnS·Cu-состава, тогда как добавка марганца в количестве 10^{-3} г/г дает заметное тушение люминесценции этого состава. Еще резче обнаруживается тушащее действие на люминесценцию добавок металлов группы железа. Здесь заметное тушение люминесценции состава наблюдается уже при добавке второго активатора в концентрации $10^{-6} - 10^{-5}$ г/г, причем интенсивнее всего тушит свечение кобальт. Нагляд-

но заметно взаимодействие активаторов и на кривых спектрального распределения энергии излучения.

Спектральное распределение яркости определялось на спектрофотометре, сконструированном в Физическом институте АН СССР М. Н. Аленцевым. Условия возбуждения были такими же, как и при измерении визуальной яркости. Результаты для светосоставов с разными активаторами и их комбинациями представлены на рисунках.

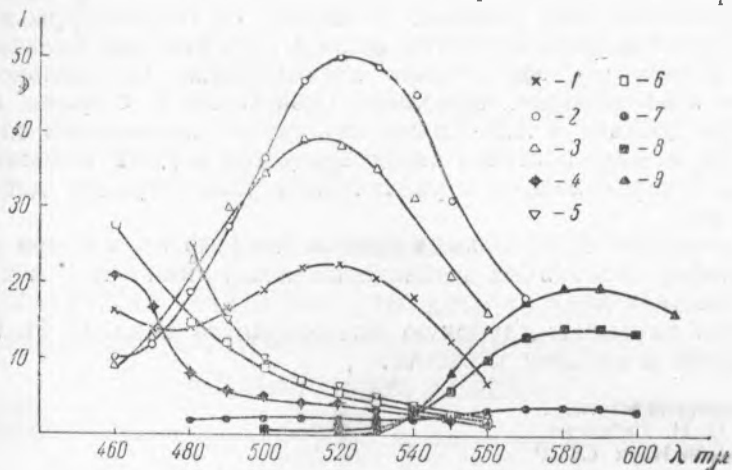


Рис. 3. Спектральные характеристики $ZnS \cdot Cu$ -, $ZnS \cdot Mn$ -, $ZnS \cdot Ag$ -люминофоров при температуре прокалики $1200^\circ C$. 1 — концентрация $Cu \cdot 5 \cdot 10^{-6}$ г/г ZnS , 2 — то же $5 \cdot 10^{-5}$, 3 — то же $5 \cdot 10^{-4}$, 4 — концентрация $Ag \cdot 1 \cdot 10^{-6}$, 5 — то же $5 \cdot 10^{-5}$, 6 — то же $5 \cdot 10^{-4}$, 7 — концентрация $Mn \cdot 5 \cdot 10^{-5}$, 8 — то же $5 \cdot 10^{-4}$, 9 — то же $5 \cdot 10^{-4}$.

Рис. 2 дает спектры люминесценции чистого $ZnS (ZnS \cdot Zn)$ при разных температурах прокалики состава. Рис. 2 и 3 — спектры составов, в которых вводился только один активатор в различных концентра-

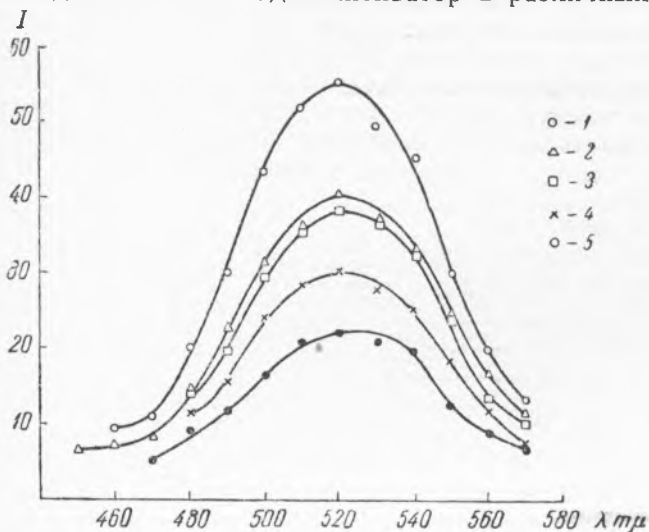


Рис. 4. Спектральные характеристики ZnS -люминофоров с различными активаторами при температуре прокалики $1200^\circ C$. 1 — $ZnS \cdot Cu - Mn$, 2 — $ZnS \cdot Cu - Ag$, 3 — $ZnS \cdot Cu - Fe$, 4 — $ZnS \cdot Cu - Ni$, 5 — $ZnS \cdot Cu - Co$.

циях; температура прокалики здесь была 1200° , а для составов $ZnS \cdot Cu$ и $ZnS \cdot Mn$ также и 900° . На рис. 4 показаны спектры составов с различными комбинациями активаторов при температуре прокалики $1200^\circ C$.

Собственная полоса цинка отчетливо видна у составов, прокаленных при 900°C . У составов, прокаленных при более высоких температурах ($1100 - 1200^{\circ}\text{C}$), она ослабевает. В $\text{ZnS}\cdot\text{Cu}$ - и $\text{ZnS}\cdot\text{Mn}$ -люминофорах, прокаленных при 900°C , цинковая полоса с увеличением концентрации Cu и Mn сильно ослабевает. Таким образом, полоса цинка подавляется температурой прокалики и вторым активатором⁽⁵⁾. Положение максимума спектральных полос, соответствующих отдельным активаторам, как правило, не зависит от температуры прокалики. Для $\text{ZnS}\cdot\text{Cu}$ -составов максимум полосы свечения при больших количествах активатора, значительно превышающих оптимальное значение его концентрации, несколько сдвигается в сторону коротких волн. При добавке к $\text{ZnS}\cdot\text{Cu}$ -составу других активаторов спектр свечения получаемых составов характеризуется медной полосой, интенсивность которой падает с увеличением концентрации добавочного активатора.

Рассмотрение спектральных кривых показывает, что при введении в люминофор нескольких активаторов между ними имеет место сложное взаимодействие.

Авторы выражают глубокую благодарность акад. С. И. Вавилову за внимание и интерес к работе.

Физический институт
им. П. Н. Лебедева
Академии Наук СССР

Поступило
11 III 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. Tomaschek, Ann. d. Phys., 65, 212 (1931); S. Rotschild, Z. Phys., 108, 24 (1937). ² Н. Ф. Жиров, Люминофоры, 1940, 188. ³ С. А. Фридман и А. А. Черепнев, Светящиеся составы постоянного и временного действия, изд. АН СССР, 1945. ⁴ J. Ewles, Proc. Roy. Soc. London, 129, 509 (1939). ⁵ В. Левшин, ДАН, 54, № 2, 127 (1946).