

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<sup>(1)</sup>, что в спектре свечения этих составов можно выделить несколько

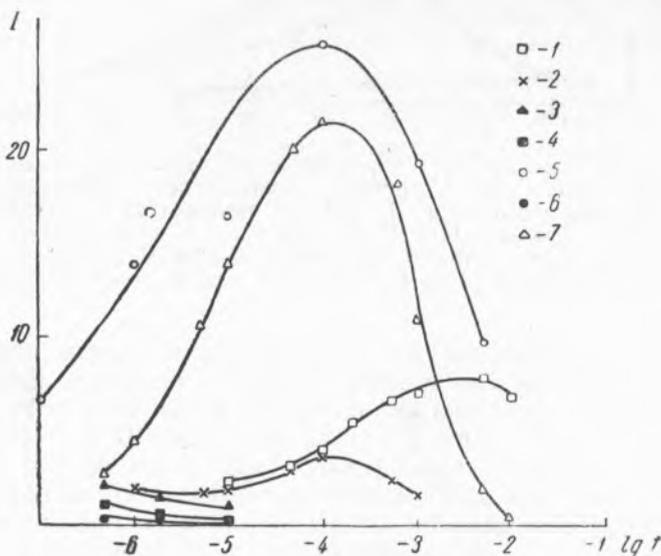


Рис. 1 Зависимость суммарной яркости ZnS-люминофоров с различными активаторами от концентрации активатора. 1 — с активатором Mn при температуре прокали 1200° С, 2 — с Ag,  $t = 1200$ ° С, 3 — с Fe,  $t = 1200$ ° С, 4 — с Ni,  $t = 1200$ ° С, 5 — с Co,  $t = 1200$ ° С, 6 — с Cu,  $t = 900$ ° С, 7 — с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

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<sup>(3)</sup>. Температура прокалики образцов  $1200^{\circ}\text{C}$ , в отдельных случаях  $900^{\circ}\text{C}$ . 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<sup>(4)</sup> 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.

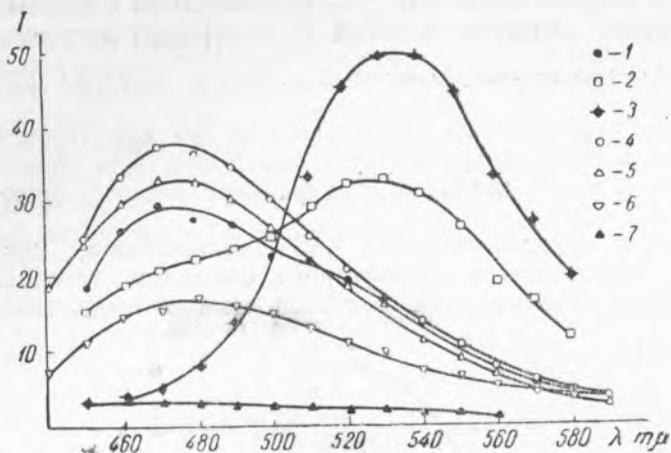


Рис. 2. Спектральные характеристики ZnS-, ZnS-Cu-люминофоров при различных температурах прокалики. 1 — концентрация Cu  $1 \cdot 10^{-6}$  при температуре прокалики  $900^{\circ}\text{C}$ , 2 — Cu  $1 \cdot 10^{-5}$ ,  $t = 900^{\circ}\text{C}$ , 3 — Cu  $1 \cdot 10^{-4}$ ,  $t = 900^{\circ}\text{C}$ , 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  $900^{\circ}\text{C}$ , все кривые идут выше, чем для составов с температурой прокалики  $1200^{\circ}\text{C}$ , 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.

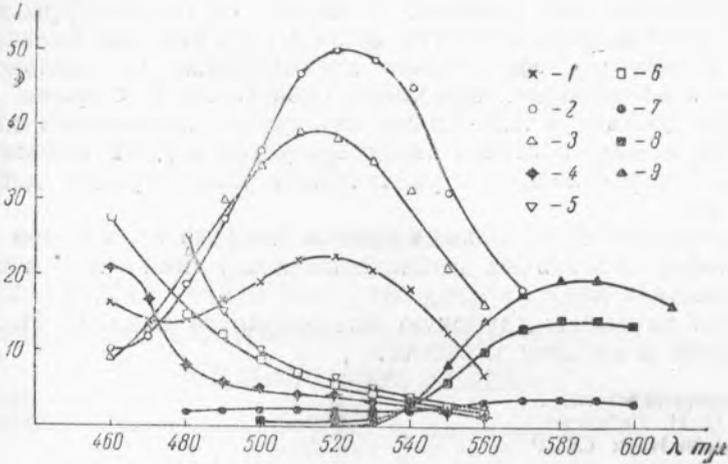


Рис. 3. Спектральные характеристики  $ZnS \cdot Cu$ -,  $ZnS \cdot Mn$ -,  $ZnS \cdot Ag$ -люминофоров при температуре прокалики  $1200^\circ C$ . 1 — концентрация  $Cu \cdot 5 \cdot 10^{-6}$  г/г  $ZnS$ , 2 — то же  $5 \cdot 10^{-5}$ , 3 — то же  $5 \cdot 10^{-4}$ , 4 — концентрация  $Ag \cdot 1 \cdot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

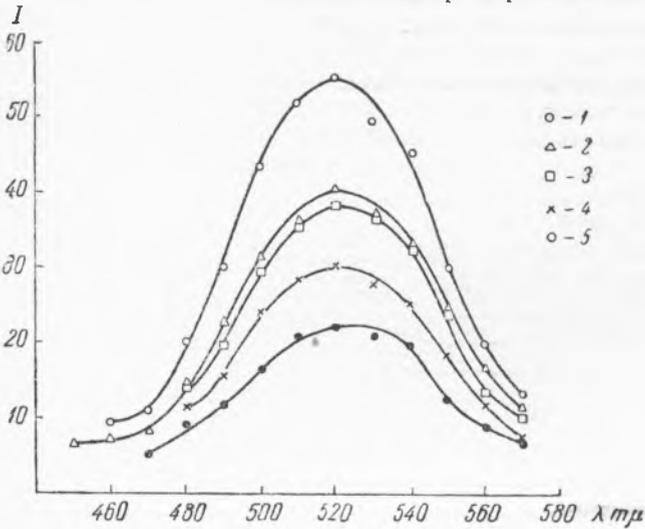


Рис. 4. Спектральные характеристики  $ZnS$ -люминофоров с различными активаторами при температуре прокалики  $1200^\circ C$ . 1 —  $ZnS \cdot Cu - Mn$ , 2 —  $ZnS \cdot Cu - Ag$ , 3 —  $ZnS \cdot Cu - Fe$ , 4 —  $ZnS \cdot Cu - Ni$ , 5 —  $ZnS \cdot Cu - Co$ .

циях; температура прокалики здесь была  $1200^\circ$ , а для составов  $ZnS \cdot Cu$  и  $ZnS \cdot Mn$  также и  $900^\circ$ . 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  $900^{\circ}\text{C}$ . 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  $900^{\circ}\text{C}$ , цинковая полоса с увеличением концентрации  $\text{Cu}$  и  $\text{Mn}$  сильно ослабевает. Таким образом, полоса цинка подавляется температурой прокалики и вторым активатором<sup>(5)</sup>. 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

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