

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

## СООТНОШЕНИЕ ЦИНКОВОЙ И МЕДНОЙ ПОЛОС ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В ЦИНКСУЛЬФИДНЫХ ЛЮМИНОФОРАХ

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 16 VII 1947)

При исследовании спектра люминесценции цинксulfидных люминофоров мы исходим из общепринятого представления о том, что в каждом данном основании каждому активатору соответствует своя определенная полоса люминесценции.

Исследование поведения каждой отдельной полосы люминесценции представляет собой сложную задачу, так как очень трудно получить люминофор с „чистой“ полосой. Трудности эти, главным образом, технологического порядка. Эти трудности усугубляются для цинксulfидных люминофоров тем, что здесь, наряду с вносимым активатором (медь, серебро, марганец и др.), присутствует также „естественный“ активатор — цинк. Изучение температурного поведения цинксulfидных люминофоров проводилось различными иностранными авторами (1-5). Во всех этих работах, насколько можно судить, исследования проводились не спектрально, а суммарно. Из работ советских авторов укажем работу В. А. Ястребова (6) по температурной устойчивости полос люминесценции, которая посвящена в основном затуханию фосфоресценции, и работу В. Л. Левшина (7) по ZnS·Mn-люминофорам. В обеих последних работах исследования проводились с помощью светофильтров.

Целью нашей работы было спектрофотометрическое исследование температурного поведения и взаимоотношения цинковой и медной полос люминесценции в цинксulfидных люминофорах при повышении температуры среды. Кроме того, для уточнения условий появления отдельных полос изучались также спектральные характеристики составов, изготовленных при различных температурах прокатки.

Мы исследовали только равновесное свечение под действием возбуждающего света с длиной волны 365 мμ при изменении температуры от комнатной до 350°. Измерения производились в толстом слое по принятой нами методике (8).

Техника эксперимента была следующей: состав в металлической упаковке помещался в печи-термостате с внешним электрообогревом. Печь имела два кварцевых окошка, через одно из которых проводилось возбуждение фильтрованным светом ртутной лампы ПРК-2, а через другое наблюдалось свечение люминофора. По достижении требуемой температуры печи образец выдерживался при этой температуре в течение 15—20 мин., после чего проводилось спектрофотометрирование.

Исследованию были подвергнуты три серии люминофоров, изготовленных из одной и той же исходной партии сульфида цинка.

1. Образцы с различным содержанием меди, прокаленные при одной и той же температуре  $950^{\circ}\text{C}$ .

2. Образцы чистого сульфида цинка, прокаленного при различных температурах.

3. Образцы с одним и тем же содержанием меди  $1 \cdot 10^{-4}$  г/г ZnS, но различающиеся температурой прокалики.

Результаты спектральных измерений представлены на прилагаемых рисунках.

На рис. 1 приведены кривые спектрального распределения интенсивности составов первой серии при комнатной температуре; на

рис. 2 — те же кривые, но соответствующие более высоким значениям температуры среды. Как видно из рис. 2, А, интенсивность полосы с максимумом около  $465 \text{ м}\mu$ , соответствующей активатору цинку, при повышении температуры среды резко падает, и при температуре  $150\text{—}200^{\circ}$  эта полоса почти полностью исчезает. Напротив, при этой температуре начинает заметно выявляться полоса с максимумом при  $525 \text{ м}\mu$ , соответствующая активатору меди. Это объясняется тем обстоятельством, что даже „чистый“ состав содержит незначительную примесь меди, полоса которой при комнатной температуре не была заметна. С увеличением содержания меди интенсивность цинковой полосы уменьшается и все резче выделяется медная полоса. При концентрации меди в  $10^{-4}$  г/г ZnS уже при комнатной температуре видна только одна медная полоса, а цинковая не заметна.

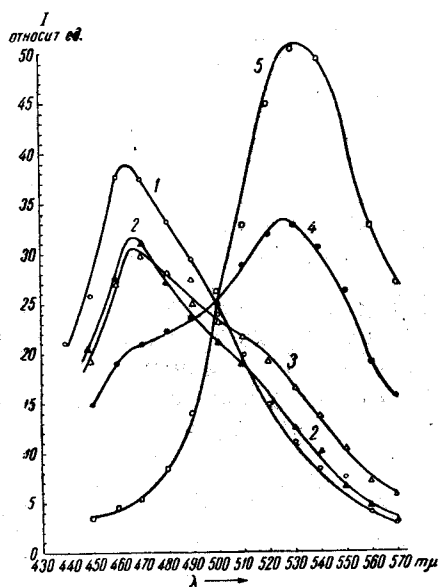


Рис. 1. 1 — ZnS «чистый»; 2 — ZnS + Cu  $1 \cdot 10^{-6}$ ; 3 — ZnS + Cu  $1 \cdot 10^{-5}$ ; 4 — ZnS + Cu  $1 \cdot 10^{-4}$ ; 5 — ZnS + Cu  $1 \cdot 10^{-4}$

Следует также отметить, что максимум яркости медной полосы при концентрации  $10^{-4}$  —  $10^{-5}$  г/г ZnS соответствует температуре  $100\text{—}150^{\circ}$ . Если сопоставить характер изменения интенсивности цинковой и медной полос и принять интенсивность каждой из них при комнатной температуре за 100, то получим кривые, изображенные на рис. 3. Как видно из этого рисунка, при температуре  $200^{\circ}\text{C}$  цинковая полоса почти полностью исчезает, а медная имеет почти ту же интенсивность, что и при комнатной температуре.

Измерения спектрального распределения интенсивности второй серии составов (чистый сульфид цинка, прокаленный при различных температурах) показывают, что медная полоса появляется уже в спектре состава, прокаленного при температуре  $500^{\circ}$ , цинковая полоса появляется только при температуре прокалики  $600^{\circ}$ . В спектре состава, прокаленного при температуре  $500^{\circ}$ , наблюдается полоса с максимумом около  $495 \text{ м}\mu$ , которая, по нашему предположению, соответствует полосе люминесценции окиси цинка. Медная полоса, как видно, очень устойчива, но вследствие малой концентрации Cu становится заметной только тогда, когда интенсивность цинковой полосы слабеет, т. е. при температуре среды  $150\text{—}200^{\circ}$  или когда температура прокалики состава ниже  $700^{\circ}$  и выше  $900^{\circ}$ .

Измерения спектрального распределения излучения третьей серии составов (содержат меди  $1 \cdot 10^{-4}$  г/г ZnS) различаются значениями температуры прокали. Эти измерения показывают, что во всех образцах видна только медная полоса, интенсивность которой для образцов с низкими температурами прокали имеет максимум при комнатной температуре, а для образцов, прокаленных при  $900^\circ$  и выше, — при температуре  $100-150^\circ$ .

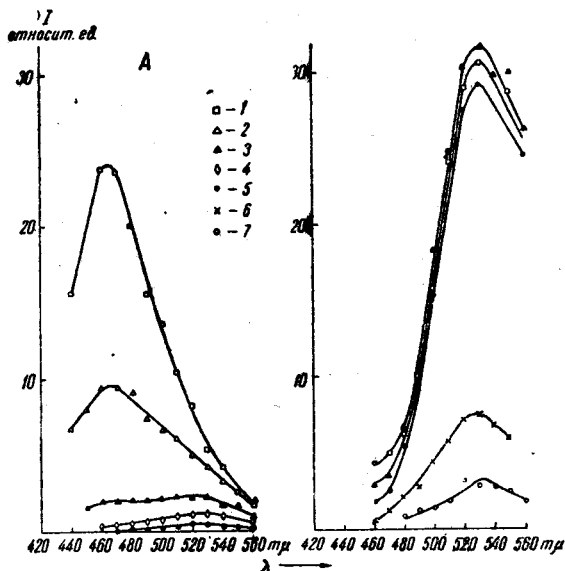


Рис. 2. А — ZnS „чистый“; В — ZnS+Cu  $1 \cdot 10^{-4}$ . 1 —  $20^\circ$ , 2 —  $50^\circ$ , 3 —  $100^\circ$ , 4 —  $150^\circ$ , 5 —  $200^\circ$ , 6 —  $300^\circ$ , 7 —  $350^\circ$  C

Полученные результаты дают возможность количественного определения малых количеств меди в цинксulfиде. Как уже было сказано выше, при температуре среды в  $200^\circ$  цинковая полоса в цинк-

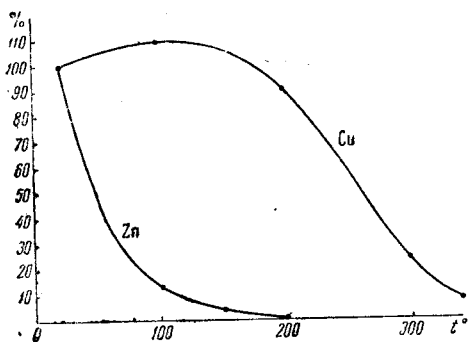


Рис. 3. Интенсивность Zn- и Cu-полос люминесценции при повышении температуры среды (для составов, прокаленных при  $900^\circ$ )

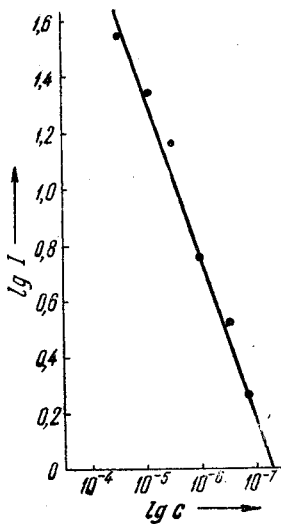


Рис 4

сульфидных люминофорах практически исчезает и остается только одна медная полоса. Зависимость интенсивности этой полосы от со-

держания меди изображается гиперболой (рис. 4). Измерив яркость медной полосы при температуре  $200^{\circ}$  для определенного состава, мы можем, пользуясь указанной выше кривой, найти содержание меди, соответствующее данной яркости.

В заключение авторы приносят глубокую благодарность акад. С. И. Вавилову за внимание и интерес к работе.

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

Поступило  
16 VII 1947

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА .

<sup>1</sup> A. Guntz, Ann. de Chim., (10) 5, 157, 363 (1926); (10) 6, 5, 45 (1926). <sup>2</sup> J. T. Randall, Proc. Phys. Soc., 49 (Extra part), 46 (1937). <sup>3</sup> H. W. Leverenz, RCA Rev., 7, 189 (1946). <sup>4</sup> J. T. Randall and M. H. F. Wilkins, Proc. Roy. Soc., 184, 366 (1945). <sup>5</sup> S. Rothschild, Trans. Farad. Soc., 42, 635 (1946). <sup>6</sup> В. А. Ястребов, Тр. Физ. ин-та АН СССР, 3, в. 2, 121 (1946); ЖЭТФ, 17, 140 (1947). <sup>7</sup> В. Л. Левшин, ДАН, 54, 215 (1946). <sup>8</sup> С. А. Фридман и А. А. Черепнев, Светящиеся составы постоянного и временного действия, М., 1945.