

В. А. АРХАНГЕЛЬСКАЯ, А. М. БОНЧ-БРУЕВИЧ, Н. А. ТОЛСТОЙ и  
П. П. ФЕОФИЛОВ

### ИЗУЧЕНИЕ НАЧАЛЬНЫХ СТАДИЙ РАЗГОРАНИЯ И ЗАТУХАНИЯ ЦИНК-СУЛЬФИДНЫХ ФОСФОРОВ С ПОМОЩЬЮ ОСЦИЛЛОГРАФИЧЕСКОГО ФОСФОРОСКОПА

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 20 XI 1948)

1. Метод изучения процессов разгорания и затухания люминесценции с помощью развертки во времени по экспоненциальному закону<sup>(1)</sup>, оправдавший себя при изучении экспоненциальных процессов<sup>(2)</sup>, может быть расширен на область процессов, протекающих по любому закону<sup>(3)</sup>.

В настоящей заметке излагается часть результатов, полученных при изучении некоторых кристаллофосфоров методом „парциальных времен“, изложенным в предыдущих работах<sup>(3)</sup>. Примененная мето-

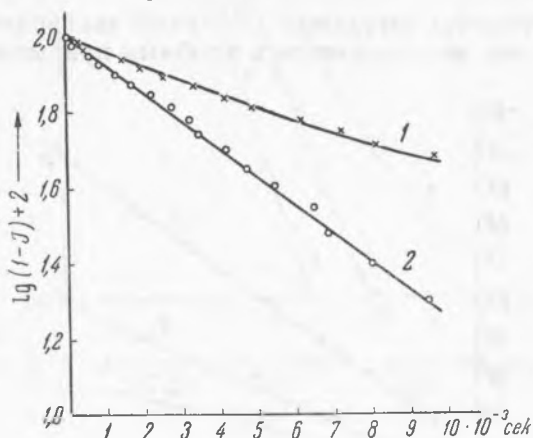


Рис. 1. Кривые разгорания при комнатной температуре: 1 — ZnS·Cu, 2 — ZnS·Ag

дика позволяет производить исследования в интервале времени  $10^{-5}$  —  $10^{-1}$  сек., соответствующем малоизученным начальным стадиям затухания и почти совершенно неизученным начальным стадиям разгорания свечения кристаллофосфоров.

В качестве объектов исследования были взяты классические цинк-сульфидные фосфоры: 1) ZnS·Cu с концентрацией Cu  $1,0 \cdot 10^{-5}$  г/г, 2) ZnS·Ag с концентрацией Ag  $1,0 \cdot 10^{-4}$  г/г и 3) ZnS·Mn с концентрацией Mn  $3,0 \cdot 10^{-4}$  г/г. Образцы представляли собой тонкие (в несколько сотых миллиметра) порошкообразные слои, помещенные между пластинками слюды. Возбуждение производилось светом с длиной волны 366 м $\mu$  (ртутная лампа СВД, светофильтр ФС-2).

2. Общий характер кривых разгорания и затухания. Исследование разгорания  $ZnS \cdot Cu$  и  $ZnS \cdot Ag$  показывает, что в излучавшихся начальных (примерно до 0,015 сек.) стадиях свечение этих фосфоров разгорается по экспоненциальному закону  $I = I_0(1 - e^{-t/\tau})$  или, во всяком случае, по закону, весьма близкому к последнему (рис. 1). Это показывает, что процесс разгорания идет существенно иначе, чем это следует из простой рекомбинационной теории, дающей, как известно, зависимость:

$$I = I_0(tg \hat{a})^2. \quad (1)$$

Разгорание  $ZnS \cdot Mn$  протекает по более сложному закону, однако в течение первых 0,003 сек. кривая разгорания оказывается экспонентой и хорошо спрямляется „тауметром“ на экране осциллографа.

Отметим, что постоянные времени экспоненциальных участков разгорания всех трех фосфоров уменьшаются при увеличении интенсивности возбуждающего света. Например, при температуре  $20^\circ C$  увеличение интенсивности света в 4 раза уменьшает  $\tau$  для  $ZnS \cdot Ag$  в 2 раза, а для  $ZnS \cdot Cu$  — в 1,5 раза.

Затухание  $ZnS \cdot Mn$  также следует в самом начале экспоненциальному закону с той же постоянной времени  $\tau$ , что и разгорание (в согласии с данными Рэндала и Уилкинса (4)).

Затухание  $ZnS \cdot Cu$  и  $ZnS \cdot Ag$  ни при каких условиях не протекает по экспоненте. Ряд авторов указывает на применимость формулы Беккереля:

$$I = \frac{I_0}{(1 + at)^\alpha} \quad (2)$$

для описания процесса затухания. Получив экспериментальные кривые затухания, мы воспользовались удобным приемом их графической

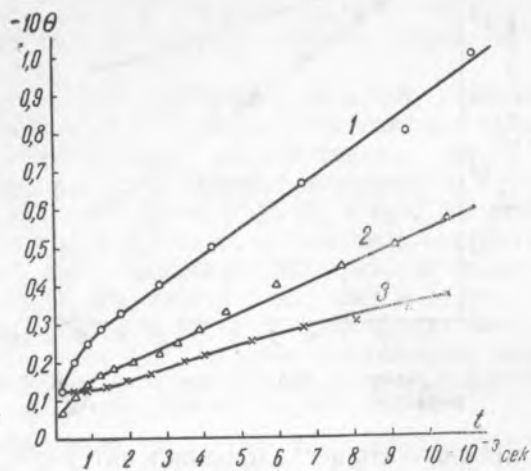


Рис. 2. Кривые затухания при комнатной температуре: 1 —  $ZnS \cdot Cu$ , 2 —  $ZnS \cdot Ag$ , 3 —  $ZnS \cdot Mn$

интерпретации, позволяющим проверить выполнимость уравнения (2) и непосредственно получить значения  $a$  и  $\alpha$ . Для этого на оси ординат откладываются значения  $\theta = -I / \frac{dI}{dt}$ , т. е. взятые с обратным знаком значения обратной логарифмической производной интенсивности свечения. Они получаются графическим дифференцированием

кривой затухания, изображенной в полулогарифмическом масштабе. По оси абсцисс откладывается время  $t$ . Зависимости вида (2) изображаются на этом графике в виде наклонных прямых с тангенсом угла наклона, равным  $1/\alpha$ , отсекающих на оси ординат отрезок  $1/\alpha x$ .

На рис. 2 изображены значения  $\theta(t)$  для исследованных фосфоров. Как видно, затухание в целом не следует закону Беккереля. Это свидетельствует о том, что рассматриваемые процессы не элементарны в смысле Э. И. Адировича (5). Однако в случае  $ZnS \cdot Cu$  и  $ZnS \cdot Ag$  начальный нелинейный участок сменяется через несколько миллисекунд линейным. Повидимому, это соответствует приближению закона затухания в этих стадиях к закону Беккереля.

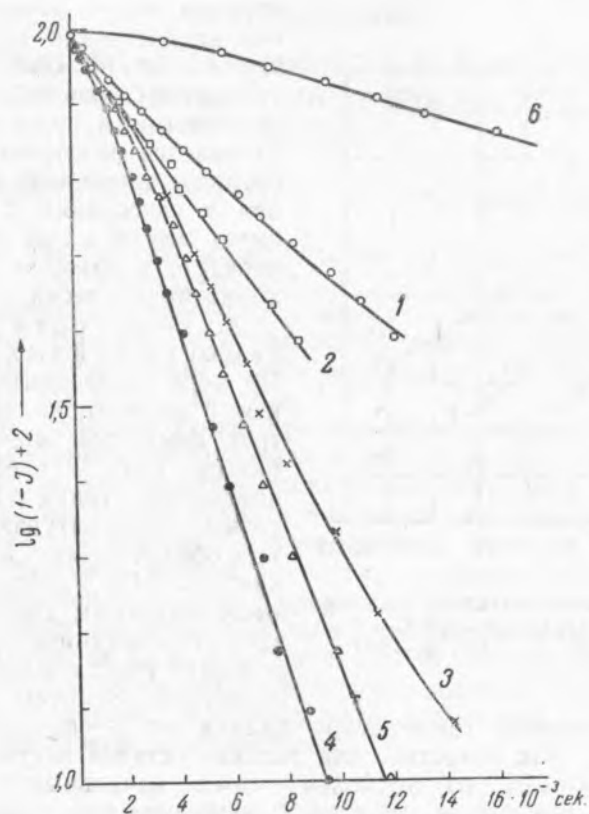


Рис. 3. Кривые разгорания  $ZnS \cdot Cu$  при температурах: 1—20°С, 2—65°, 3—110°, 4—200°, 5—280°, 6—370°

В случае  $ZnS \cdot Mn$  график  $\theta(t)$  вначале горизонтален, что соответствует экспоненциальному началу затухания; далее кривая затухания следует какому-то иному закону.

Мы убедились также в том, что ход кривых затухания, начинающихся с одних и тех же мгновенных интенсивностей свечения, зависит от того, каким путем была достигнута эта исходная мгновенная интенсивность (неоднозначность релаксации). Это также свидетельствует о неэлементарности изучавшихся процессов.

Следует отметить, что ни в одном из случаев не наблюдалось кратковременного свечения типа флуоресценции органических соединений (осциллографическая методика позволяет непосредственно судить о наличии или отсутствии свечения короче  $10^{-5} - 10^{-6}$  сек.). К подобному же выводу пришел М. Д. Галанин на основании своих опытов с флуорометром (6).

3. Температурная зависимость кривых разгорания. По мере роста температуры, начиная с комнатной, на кривых разгорания всех трех фосфоров появляются неэкспоненциальные участки, предшествующие экспоненциальному, а в некоторых случаях также и следующие за ним (рис. 3).  $\tau$  экспоненциальных участков меняется с ростом температуры не монотонно, вначале уменьшаясь, а затем начиная вновь возрастать. Для каждого фосфора имеется температура, при которой  $\tau$  минимально: ZnS·Cu 250°, ZnS·Ag 150° и ZnS·Mn 110°. Минимальное значение  $\tau$  отличается в несколько раз от значения при комнатных температурах. Поскольку чередование затухания и разгорания происходило таким образом, что в некоторых случаях они не достигали предельных значений, можно было думать, что указанная зависимость связана с различиями в уровнях, с которых начинается разгорание. Однако достопримечательный факт возрастания  $\tau$  разгорания с температурой имеет место в том интервале температур, в котором затухание доходит практически до конца.

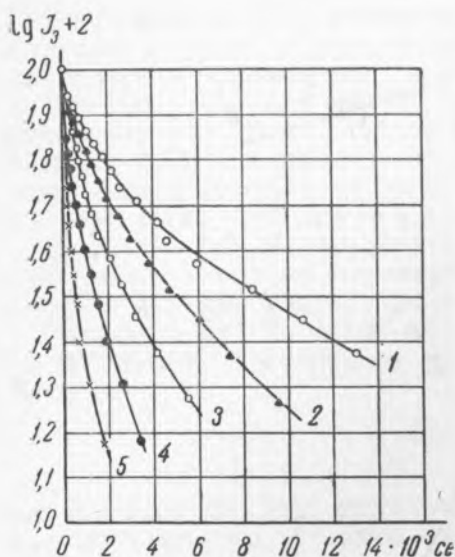


Рис. 4. Кривые затухания ZnS·Ag при температурах: 1—20° С, 2—45°, 3—95°, 4—145°, 5—200°

4. Температурная зависимость кривых затухания. По мере роста температуры, начиная с комнатной, затухание всех трех фосфоров монотонно убыстрится. Рис. 4 представляет ход кривых затухания для ZnS·Ag при разных температурах. Аналогичный ход обнаруживают кривые затухания ZnS·Cu. Обработка кривых вышеуказанным способом показывает, что величина  $\alpha$  для „беккерелевских“ участков возрастает с температурой. Заметим, что значения  $\alpha$  даже при высокой температуре далеки от 2 — показателя степени, характерного, как известно, для далеких стадий затухания. Что касается величины  $a$ , то поскольку самые начальные стадии не следуют закону Беккереля, вряд ли есть физический смысл определять ее путем линейной экстраполяции кривых  $\theta(t)$  на начало отсчета времени.

В случае ZnS·Mn начальные стадии происходят по экспоненциальному закону, причем  $\tau$  убывает с ростом температуры.

Авторы благодарят акад. С. И. Вавилова за интерес к их работе.

Поступило  
5 XI 1948

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Н. А. Толстой и П. П. Феофилов, ДАН, 58, 389 (1947). <sup>2</sup> Н. А. Толстой и П. П. Феофилов, 59, 235 (1948). <sup>3</sup> Н. А. Толстой и П. П. Феофилов, Изв. АН СССР, сер. физ., 13, № 1—2 (1949). <sup>4</sup> J. T. Randall and M. H. F. Wilkins, Proc. Roy. Soc. (A), 184, 347 (1945). <sup>5</sup> Э. И. Адирович, Изв. АН СССР, сер. физ., 10, 467 (1946). <sup>6</sup> М. Д. Галанин, ДАН, 60, 783 (1948).