

А. А. ЧЕРЕПНЕВ

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ СУЛЬФИДОВ ЦИНКА, СОДЕРЖАЩИХ ОЛОВО

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 31 VIII 1948)

Сведения об олове как активаторе ZnS-люминофоров крайне скудны. В монографии Н. Ф. Жирова (1) олово как активатор поставлено под знаком вопроса. Об олове-активаторе есть указания в старых работах Дука, Мак-Дугал, Стюарт и Райта (2) (люминофоры изготовлялись при 680°С); говорит о нем как об активаторе анодолюминесценции К. П. Яковлев (3). Однако все эти данные сомнительны.

Мы рассматривали олово как добавку в ZnS-составы, аналогичную Pb (4), считая, что оно вступает в решетку основания на несколько иных началах, нежели типичный активатор — медь. Соответственно и количества его, вводимые в шихту перед прокалкой, достаточно большие (порядка целых процентов). Двусернистое олово кристаллизуется в гексагональной системе, как и вурцит. По величине ионного радиуса (Sn^{4+} 0,74 сравнительно с Zn^{2+} 0,83 по Гольдшмидту) олово вполне может войти в ионную решетку ZnS.

При изготовлении ZnSSn-составов нами использована типичная методика; исследование на люминесценцию проводилось также обычным путем (4). Олово вводилось, главным образом, в виде порошка SnS_2 , а в отдельных случаях также в виде раствора соли, например хлорида; добавляемое количество — не более 5% в расчете на металл. Прокалка при соответствующей температуре проводилась в основном 15 мин. Ввиду летучести хлоридов олова, принимая в соображение также хлорирующее действие плавня, точная дозировка этого реагента затруднительна, и остающееся его количество в люминофоре должно быть меньше введенного.

По внешнему виду составы ZnSSn представляют белый порошок, а при больших содержаниях Sn (свыше 3%) — порошок кремового цвета с заметной на-глаз кристаллической структурой.

Визуальная фотолюминесценция при непосредственном возбуждении ультрафиолетовыми лучами ($\lambda = 365 \text{ м}\mu$) несколько своеобразна: составы, прокаленные при 900°С, обнаруживают голубое свечение, а прокаленные при 1200°С — оранжевое. Спектральное исследование люминесценции первых показывает, что их свечение тождественно с полосой люминесценции чистого ZnS. При повышенной температуре прокалки интенсивность этой полосы ослабевает, в то же время сульфид олова вступает, видимо, в образующуюся решетку вурцита (переход сфалерита в вурцит 1020°С). Графики спектрофотометрирования (рис. 1) показывают спектральное распределение люминесценции ZnS-состава с добавкой 3% Sn при двух температурах прокалки: 900 и 1200°С, причем для состава, прокаленного при 1200°С, ординаты

увеличены в 10 раз. Для качественной характеристики этих составов были сняты их спектрограммы на фотопластинке, чувствительной к 800 м μ . Спектр ZnSSn-составов, прокаленных при 1200°С, простирается далеко в красную область (инфракрасную), и максимум полосы находится, видимо, между 700 и 800 м μ .

Составы, приготовленные введением переменных количеств Sn и прокаленные при 1200°С, показывают рост суммарной (при непосредственном возбуждении) яркости с максимумом при 3% (см. табл. 1).

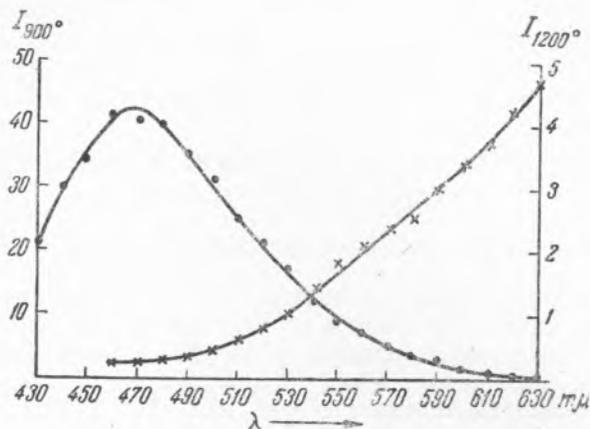


Рис. 1

Большое содержание олова дает серые пятна в составе; хотя более длительная прокатка при этом и улучшает в некоторой мере люминесцентные свойства, все же практически приходится считать оптимальным указанное количество 3% Sn. Для введения больших количеств Sn потребуются существенные изменения технологических условий (возможно, применение больших давлений).

Таблица 1

% введенного олова	Яркость флуоресценции (в относит. единицах)
1	96
2	88
3	100
4	75
5	65
6	54

Сдвига спектра от изменения содержания Sn не обнаружено. Добавка нормального количества Cu ($5 \cdot 10^{-5}$ г/г) вызывает резкое преобладание спектральной полосы этого активатора, как это обнаруживается и для ZnSCuMn, ZnSCuAg и т. п. составов. Добавка Ag вызывает голубоватый цвет небольшой яркости. Сами составы ZnSSn не особенно ярки, раз в 6—7 слабее нормального ZnSCu. Добавка Ag почти не меняет яркости, а добавка меди увеличивает ее в ~ 5 раз.

Таким образом, можно отметить, что неудачи разных авторов с активатором Sn объясняются, с одной стороны, малыми количествами применявшегося реагента, а с другой — низкими температурами прокатки.

При возбуждении $\lambda = 253,7 \text{ м}\mu$ ZnS Sn-составы прокали при 1200°C показывают при малом содержании Sn (1—2%) голубое свечение и слабое розовое послесвечение. При 3% Sn свечение также слабое, но не голубое, а желто-белого оттенка, фосфоресценция же (розово-оранжевая) проявляется сильнее. Розовато-оранжевое, хотя и не особенно яркое свечение обнаруживается и при люминесценции в рентгеновских лучах. Интенсивное возбуждение $\lambda = 365 \text{ м}\mu$ выявляет голубое свечение, особенно у составов с малым содержанием Sn.

Послесвечение ZnSSn-составов от $\lambda = 365 \text{ м}\mu$ невелико, спадая до малых яркостей (0,003 апостильба) в течение нескольких минут. Исследование затухания (с использованием формулы $I = At^{-\alpha}$) через 10 сек. после возбуждения показало, что составы, прокаленные при 900°C , ведут себя как типичные ZnSZn, с $\alpha \sim 1$; у составов же оранжевых, прокаленных при 1200°C , основная доля светосуммы высвечивает в течение 1—2 мин., а в дальнейшем затухание идет также с $\alpha \sim 1$. Составы, содержащие еще и нормальное количество меди, затухают довольно быстро (~ 1 мин. до 0,003 апостильба).

Составы ZnSSn обладают небольшой триболюминесценцией, особенно отчетливой для составов высокотемпературных прокалок, а также небольшой световспышкой под действием красных (и инфракрасных) лучей. По интенсивности эта вспышка уступает составам ZnSMn и ZnSPb, но несколько превосходит ZnSAg. Люминофоры ZnSSn имеют некоторые сходства с ZnSMn-составами: оранжевая люминесценция, триболюминесценция, световспышка, большое количество „активатора“, небольшая длительность послесвечения, слабые величины яркостей флуоресценции, выявление голубой полосы Zn при больших интенсивностях возбуждения, отсутствие способности смещения максимума спектральной полосы от содержания Sn (в отличие от ZnSCdS). Особенностью составов с Sn являются более глубокая красная полоса люминесценции, визуальной выявляющаяся у составов, прокаленных при 1200°C , более слабые триболюминесценция и световспышка.

Выражаю благодарность М. Н. Аленцеву за ряд замечаний и М. В. Даниловой за помощь в работе.

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

Поступило
12 VII 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Ф. Жиров, Люминофоры, 1940, стр. 187. ² W. Dussa, Diss., Münch., 1905; Ber., 37, 3707 (1904); E. Mac Dougall, A. W. Stewart and R. Wright, J. Chem. Soc., London, 111, 663 (1917). ³ К. П. Яковлев, Журн. пр. физ., 5, 23 (1928). ⁴ А. А. Черепнев, ДАН, 56, 807 (1947).