

М. Н. АЛЕНЦЕВ

**ЗАВИСИМОСТЬ ВЫХОДА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ  
КРИСТАЛЛОФОСФОРОВ ОТ ДЛИНЫ ВОЛНЫ  
ВОЗБУЖДАЮЩЕГО СВЕТА**

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 1 XII 1948)

На основании общих термодинамических и квантовых соображений<sup>(1)</sup> следует ожидать, что квантовый выход фотолюминесценции веществ с неизменным спектром излучения в простейшем случае будет оставаться постоянным при увеличении длины возбуждающей волны до некоторого предела, после чего выход должен более или менее резко спадать до нуля. Весь экспериментальный материал<sup>(2-7)</sup>, подтверждающий эту закономерность, относится, однако, почти исключительно к растворам красителей. Ввиду принципиальной важности указанного вывода, было желательно распространить измерения и на другие классы люминесцирующих веществ и, в частности, на кристаллофосфоры.

1. Здесь, в первую очередь, существенно было проверить наличие у фосфоров требуемого теорией спада выхода в длинноволновой части полосы возбуждения. Акад. С. И. Вавилов предложил автору простой метод измерения выхода для порошкообразных фосфоров при возбуждении видимым светом, применимый к таким фосфорам, свечение которых хорошо тушится инфракрасными лучами. Метод сводится к следующим операциям. Производится сравнение энергий, рассеиваемых от двух расположенных рядом поверхностей, освещаемых монохроматическим светом. Одна поверхность покрыта веществом с коэффициентом диффузного рассеяния, практически не зависящим от длины волны, например окисью магния. Другая половина покрывается исследуемым порошком фосфора. Измерение производится сначала при освещении светом в длинноволновой части спектра, который заведомо не поглощается и не возбуждает свечения фосфора. Обозначим через  $a$  отношение энергий, рассеиваемых в этом случае от обоих экранов:

$$a = \frac{I_r}{I_{r_0}} = \frac{r}{r_0}. \quad (1)$$

Затем сравнение энергий производится при освещении длиной волны  $\lambda$ , возбуждающей свечение фосфора. Коэффициент рассеяния  $r'$  фосфора в этом случае будет меньше, чем  $r$ , так как часть энергии возбуждающего света будет поглощаться. Свечение же фосфора добавится к рассеянному свету и, если обозначить через  $f(I_1)$  часть энергии падающего света  $I_1$ , которая превращается в энергию люминесценции, то измеренное отношение энергий  $b$  в этом случае будет

$$b = \frac{I_1 r' + f(I_1)}{I_1 r_0}. \quad (2)$$

После этого на фосфор направляется интенсивный лучок инфракрасных лучей, который тушит свечение. Одновременно продолжается

освещение активным светом интенсивности  $I_1$ . Предполагая, что облучение инфракрасным светом не изменяет поглощения фосфора в области возбуждения\*, получим отношение рассеянных энергий в этом случае:

$$c = \frac{I_1 r'}{I_1 r_0} = \frac{r'}{r_0} \quad (3)$$

Разность  $b - c = f(I_1) / I_1 r_0$  пропорциональна энергии люминесценции, а разность  $a - c = (r - r') / r_0$  пропорциональна поглощенной энергии. Поэтому относительный выход  $\rho_\lambda$  при возбуждении разными длинами волн равен

$$\rho_\lambda = \frac{b - c}{a - c} \quad (4)$$

Для порошкообразных фосфоров, у которых и рассеяние света и излучение света люминесценции подчиняются закону Ламберта, эта формула, в случае прямого измерения энергии, дает абсолютное значение энергетического выхода. При визуальных фотометрических измерениях для получения точного значения абсолютного выхода необходимо учитывать распределение энергии в спектре люминесценции и кривую видности в условиях опыта и вносить соответствующие поправки.

В применяемой установке источником света служила кинолампа 300 вт, свет от которой разлагался двойным монохроматором Ван-Ситтерта и освещал равномерно два поля со слоем фосфора и слоем окиси магния. Сравнение яркостей производилось с помощью фотометра Пульфриха. Тушение фосфора осуществлялось инфракрасным светом от второй кинолампы через фильтр, не пропускающий видимого света.

Все измерения и определение кривой видности для глаза автора были произведены при малой яркости. Практическая применимость описываемого метода была проверена на „имитации“ светящегося порошка тонким слоем раствора флуоресцеина в плоской кювете со стеклянным дном, поставленным на поверхность окиси магния. Тушение флуоресценции вместо инфракрасного света в данном случае производилось иодистым калием. Результаты измерений совпали с результатами, полученными для флуоресцеина С. И. Вавиловым (2) и Яблонским (4).

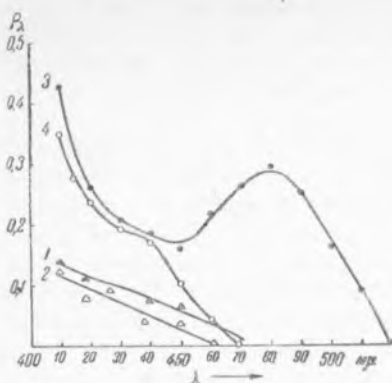


Рис. 1. Зависимость выхода люминесценции кристаллофосфоров от длины волны возбуждающего света: 1 — ZnSCu ( $10^{-4}$ ) с кобальтом; 2 — ZnSCu ( $10^{-5}$ ) с кобальтом; 3 — ZnCdS; 4 — ZnSCu ( $10^{-4}$ ) без кобальта

Измерения зависимости выхода от длины волны возбуждающего света были выполнены для трех образцов фосфоров, которые оказались возможным полностью потушить инфракрасным светом во время освещения возбуждающим светом: 1) ZnSCu ( $10^{-4}$  г/см<sup>3</sup>) с кобальтом, 2) ZnSCu ( $10^{-5}$  г/см<sup>3</sup>) с кобальтом, 3) ZnCdS (25% кадмия) без активатора. Результаты приведены на рис. 1 (кривые 1, 2 и 3),

\* В общем случае, при больших значениях  $I_1$ ,  $f(I_1)$  и отношении  $r'/r_0$  могут оказаться зависящими от интенсивности, и тогда сам измеряемый выход будет функцией интенсивности  $I_1$ .

из которого видно, что во всех трех случаях имеется быстрое падение выхода с возрастанием длины волны возбуждающего света. Однако по сравнению с флуоресценцией растворов красителей, у которых начало спада приблизительно совпадает со средней длиной волны в спектре излучения, у этих фосфоров спад начинается при волнах, значительно более коротких. Например, у фосфора  $ZnSCu$  ( $10^{-4}$ ) максимум в спектре излучения находится при длине волны около 520 м $\mu$  («медная» полоса), а выход спадает полностью приблизительно при  $\lambda = 470 - 480$  м $\mu$ . Совершенно так же спадает выход у фосфора с меньшим содержанием меди ( $10^{-5}$ ), у которого в излучении имеются два приблизительно равных максимума, соответствующих голубой полосе цинка и зеленой полосе меди. В фосфоре с кадмием свечение имеет оранжевую окраску, а выход спадает полностью при  $\lambda \cong 500$  м $\mu$ .

Было интересно определить ход изменения выхода в  $ZnSCu$ -фосфоре без кобальта. Этот фосфор не удается потушить инфракрасным светом полностью при одновременном освещении возбуждающим светом. Для него, следовательно, не удается определить величину  $c$  в формуле (4). Однако можно предполагать, что прибавка кобальта едва ли существенно изменяет поглощение в области возбуждения, и для определения изменения выхода достаточно измерить кривую значений величины  $b$ , а для величины  $c$  воспользоваться результатами измерений с фосфором с кобальтом с тем же содержанием меди ( $10^{-5}$ ). Результаты такого измерения представлены на том же рис. 1 (кривая 4), где видно, что выход в этом фосфоре спадает тоже при длинах волн, гораздо более коротких, чем средняя длина волны в излучении.

Рассмотрение описанных результатов приводит к предположению, что первичным актом в процессе свечения кристаллофосфоров служит поглощение света в основном веществе, а процесс свечения, связанного с активатором, составляет вторичное явление. Например, во всех фосфорах на основе сернистого цинка выход падает в области «цинковой» голубой полосы. Еще более отчетливо это свойство люминесценции кристаллофосфоров

проявляется у силиката цинка (виллемит), измерения с которым были произведены другим (описываемым ниже) методом (рис. 2, кривая 1). Здесь спад выхода начинается при длине волны 260 м $\mu$ , вдвое меньшей длины волны 525 м $\mu$  максимума в спектре излучения.

2. Следующей нашей задачей было изучение зависимости квантового выхода от возбуждающей волны в коротковолновой области возбуждения. Изменение квантового выхода у фосфоров при возбуждении их различными длинами волн ультрафиолетового света можно определить сравнением их яркости с яркостью флуоресценции растворов красителей при одновременном освещении обоих, подобно тому, как это было сделано С. С. Соломиным (7). Для растворов квантовый выход остается постоянным в широком интервале возбуждения, как установлено ранее. Концентрация раствора должна быть такая, чтобы обеспечить полное поглощение возбуждающего света. Для фосфора необходимо определить, какую часть от падающего света он поглощает в разных длинах волн. Такие измерения были проведены с тремя

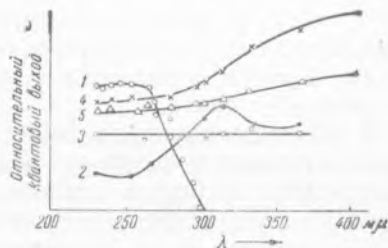


Рис. 2. Зависимость квантового выхода люминесценции кристаллофосфоров от длины волны возбуждающего света: 1 — силикат цинка; 2 —  $ZnS$ ; 3 —  $ZnS$  при ослаблении интенсивности возбуждения; 4 —  $ZnCdS$ ; 5 —  $ZnCdS$  при ослаблении интенсивности возбуждения

образцами фосфоров: 1) ZnS без активатора, 2) ZnCdS (25% кадмия) без активатора, 3) силкат цинка (виллемит).

Кривые относительного поглощения порошками фосфоров разных длин волн ртутного спектра были определены фотографически методом. Для этого на кварцевом спектрографе снимался спектр света ртутной лампы, рассеянного порошком фосфора, и на той же пластинке снималась серия последовательно ослабляемых спектров света лампы, рассеянного окисью магния. Затем производился промер снимков на микрофотометре и были получены кривые поглощения фосфоров в ультрафиолетовом спектре.

Сравнение яркости свечения фосфора с яркостью флуоресценции раствора производилось следующим образом. Свет от ртутной лампы ПРК-2 проходил через кварцевый монохроматор, у которого выходная труба с объективом и щелью была удалена, и изображение спектра ртутной лампы проектировалось объективом первого коллиматора в увеличенном виде прямо на поверхность расположенных рядом раствора и порошка фосфора. Сравнение яркостей при освещении разными длинами волн производилось с помощью фотометра Пульфриха. Фотометрирование велось через фильтр из того же раствора флуоресцирующего вещества, чтобы избежать ошибок из-за реабсорбции. Флуоресцирующие вещества подбирались подходящими по цвету к цвету свечения фосфора. Результаты измерений с силикатом цинка (уже упомянутые выше) приведены на кривой 1 рис. 2. Как видно, при возбуждающих волнах короче 260 м $\mu$  квантовый выход является постоянным. В фосфорах же ZnS и ZnCdS первые измерения дали результаты, приведенные на кривых 2 и 4 рис. 2, показывающих определенное изменение выхода с длиной волны возбуждающего света.

В люминесцирующих веществах с длительным свечением, какими являются два эти фосфора, возможна, однако, заметная зависимость выхода (как и других оптических свойств) от интенсивности возбуждающего света даже и при тех, сравнительно небольших освещенностях, с какими были произведены измерения. Чтобы проверить это, измерения были повторены при самых малых освещенностях, при которых еще можно было производить фотометрирование. Для этого объектив монохроматора был диафрагмирован и фотографирование спектров поглощения было произведено при очень слабом освещении порошков кристалла. Результаты этих измерений приведены на кривых 3 и 5 рис. 2. Как видно, для ZnS квантовый выход в этих условиях является постоянным, а для ZnCdS изменение выхода с изменением возбуждающей волны стало меньше.

Описанные результаты дают основание предполагать, что у фосфоров при достаточно слабом возбуждении, при котором выход не зависит от интенсивности возбуждающего света, квантовый выход является постоянным.

В заключение автор выражает благодарность акад. С. И. Вавилову за руководство работой.

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

Поступило  
13 XI 1948

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> С. И. Вавилов, J. of Physics, 9, 68 (1945). <sup>2</sup> С. И. Вавилов, Z. f. Phys., 42, 311 (1927). <sup>3</sup> G. R. Harrison and Ph. Leighton, Phys. Rev., 88, 899 (1931) <sup>4</sup> A. Jablonski, Acta Phys. Polonica, 2, 98 (1933). <sup>5</sup> В. Фабрикант, Sow. Phys., 3, 567 (1933). <sup>6</sup> E. J. Bowen, Proc. Roy. Soc. (A), 154, 349 (1936). <sup>7</sup> С. С. Соломин, ДАН, 31, 741 (1941).