

В. В. АНТОНОВ-РОМАНОВСКИЙ и М. И. ЭПШТЕЙН

**ИЗМЕРЕНИЕ АБСОЛЮТНОГО ВЫХОДА СВЕЧЕНИЯ  
ПОРОШКООБРАЗНЫХ ФОСФОРОВ**

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 9 XII 1948)

Вопрос об энергетическом балансе поглощения и излучения света в явлениях люминесценции представляет большой практический и теоретический интерес (1). В то время как для ряда растворов красителей была произведена не только оценка абсолютного выхода свечения, но и изучена его зависимость от длины волны возбуждающего света (2), для фосфоров такого рода данные отсутствуют. Причина кроется в трудностях абсорбционных измерений из-за рассеивания света фосфором, обычно представляющим собой мелкокристаллический порошок.

На конференции по люминесценции, состоявшейся в Оксфорде в 1938 г. (3), проблема измерения абсорбции порошкообразных веществ с помощью фотометрического шара вызвала большую дискуссию, показавшую несовершенство предложенных методов. Согласно литературным данным (4), измерения абсолютного выхода свечения были осуществлены лишь для отдельных, обычно не более двух-трех, длин волн возбуждающего света\*.

Предлагаемый нами метод использует шар, внутренняя сторона которого, в отличие от обычных фотометрических шаров, покрыта самим исследуемым веществом — в данном случае самим фосфором. Кроме того, учет поглощения света люминесценции внутри шара производится путем пуска в шар света, близкого по цвету с цветом люминесценции. Такой способ учета был применен одним из нас (6) при измерении абсолютного выхода вспышки фосфоров под действием „красного“ света.

Для измерения выхода был изготовлен шар диаметром в  $\sim 30$  мм из плавленого кварца с двойными стенками\*\* (рис. 1), в пространство между которыми через специальное отверстие во внешней стенке засыпался фосфор. Толщина слоя, равная зазору между стенками, составляла около 2 мм. Такой слой являлся практически бесконечно толстым, так как свет не проникал через внешние стенки шара. В шаре сквозь обе стенки были сделаны два отверстия, расположенные по двум взаимно перпендикулярным осям шара. Одно из них (площади  $s_1$ ) служило для впуска излучения, другое (площади  $s_2$ ) — для наблюдения выходящего света. В шар направлялся свет от ртутной лампы, пропущенный через двойной кварцевый монохроматор.

\* Только для фосфора  $KCl \cdot Ti$ , который можно приготовить в виде крупных монокристаллов, были проведены измерения в широкой спектральной области (5).

\*\* Шар был изготовлен А. В. Петушковым.

Как известно, абсолютный энергетический выход  $\rho_\lambda$  есть отношение излученной энергии  $P$  к поглощенной  $Q_\lambda$  (данной длины волны  $\lambda$ ), которые могут быть измерены в одних и тех же относительных единицах:

$$\rho_\lambda = P / Q_\lambda \quad (1)$$

Величина  $Q_\lambda$ , очевидно, равна разности между энергией, попадающей в шар (через  $s_1$ ) и выходящей (через  $s_1$  и  $s_2$ ) из него (не поглощенной фосфором):

$$Q_\lambda = s_1 E_{0\lambda} - s E_\lambda = s_1 E_{0\lambda} \left( 1 - \frac{s E_\lambda}{s_1 E_{0\lambda}} \right), \quad s = s_1 + s_2, \quad (2)$$

где  $E_{0\lambda}$  — плотность падающего излучения и  $E_\lambda$  — выходящего.

$E_{0\lambda}$  измерялось непосредственно термостолбиком;  $E_\lambda$  по ряду причин не могло быть им измерено\*. Поэтому с помощью фотометра была произведена сравнительная оценка величин  $E_{0\lambda}$  и  $E_\lambda$  по яркостям свечения  $B_{0\lambda}$  и  $B_\lambda$  люминесцирующего слоя, помещаемого один раз перед выходной щелью монохроматора и другой — в плоскости выходного отверстия шара. Чтобы избавиться при фотометрировании от мешающей люминесценции самого шара, перед глазом ставился светофильтр, не пропускавший зеленого свечения исследуемого фосфора и пропускавший (хотя бы и частично) красное свечение слоя. Имеем поэтому очевидное соотношение

$$E_\lambda / E_{0\lambda} = B_\lambda / B_{0\lambda}.$$

Тогда для поглощенной энергии вместо (2) получаем следующее окончательное выражение, в которое входят только измеряемые величины:

$$Q_\lambda = s_1 E_{0\lambda} \left( 1 - \frac{s B_\lambda}{s_1 B_{0\lambda}} \right). \quad (3)$$

Определение излученной энергии  $P$  представляет некоторые трудности. Возникающая внутри шара под действием возбуждающего света люминесценция только частично выходит наружу. Оценка по выходящей энергии всей излученной была осуществлена следующим образом. В шар пускался монохроматический свет, близкий по цвету с цветом люминесценции. Если предположить, что коэффициент абсорбции для монохроматического света такой же, как для люминесцентного\*\*, то долю выходящего монохроматического света можно считать равной доле выходящего люминесцентного.

\* Прежде всего, величина  $E_\lambda$  очень мала, так как шар почти полностью поглощает возбуждающий свет. Затем, габариты термостолбика таковы, что он не может быть вдвинут в отверстие шара. Кроме того, конструкция обычных термостолбиков не позволяет воспринимать излучение, идущее в широком телесном угле.

\*\* Коэффициенты абсорбции совпали бы идеально, если бы в шар пускался свет люминесценции такого же фосфора.

В самом деле, несмотря на различие в условиях первого рассеивания (в одном случае оно происходит со светом, излучаемым фосфорным слоем, а в другом — приходящим на этот слой снаружи), основное количество света, вследствие большого коэффициента отражения фосфорного порошка в видимой области, покидает шар лишь в результате многократных рассеиваний. В таком случае различие, которое само по себе незначительно, в первом рассеивании практически не скажется на доле выходящего света.

Плотность видимого излучения  $E_{\lambda_0}$ , выходящего из монохроматора, измерялась так же, как и в случае ультрафиолетового, термостолбиком. Оценка выходящего из шара излучения как видимого, так и флуоресцентного производилась путем измерения фотометром соответственно яркостей  $B'_{\lambda_0}$  и  $B_{\Phi}$  матового стекла, помещенного в плоскость выходного отверстия шара. В таком случае, согласно вышесказанному, должно иметь место следующее соотношение, определяющее  $P$  через измеряемые величины:

$$\frac{P}{E_{\lambda_0} s_1} = \frac{v_{\lambda_0} B_{\Phi}}{v_{\Phi} B'_{\lambda_0}}, \quad (4)$$

где  $v_{\lambda_0}$  — коэффициент видности света длины волны  $\lambda_0$  и  $v_{\Phi}$  — средний коэффициент видности света люминесценции

$$v_{\Phi} = \frac{\int_0^{\infty} v_{\lambda} I_{\lambda} d\lambda}{\int_0^{\infty} I_{\lambda} d\lambda},$$

$I_{\lambda}$  — относительное распределение энергии в спектре люминесценции.

Из (1), (3) и (4) окончательно получаем, что абсолютный энергетический выход

$$\rho_{\lambda} = \frac{v_{\lambda_0} B_{\Phi} E_{\lambda_0}}{v_{\Phi} B'_{\lambda_0} E_{0\lambda}} \frac{1}{1 - \frac{s B_{\lambda}}{s_1 B_{0\lambda}}}. \quad (5)$$

По определению абсолютный квантовый выход

$$\rho'_{\lambda} = \rho_{\lambda} \frac{\lambda_{\Phi}}{\lambda}, \quad (6)$$

где  $\lambda_{\Phi}$  — средняя длина волны полосы люминесценции

$$\lambda_{\Phi} = \frac{\int_0^{\infty} \lambda I_{\lambda} d\lambda}{\int_0^{\infty} I_{\lambda} d\lambda}.$$

Измерения абсолютного выхода были проведены для двух фосфоров  $ZnS \cdot Cu$  и  $Zn_2SiO_4 \cdot Mn$  \* (рис. 2). Каждая точка является средней

\* Значения  $\rho'_{\lambda}$  для  $Zn_2SiO_4 \cdot Mn$ , полученные М. Н. Аленцевым (?) совершенно другим способом, согласуются с нашими данными.

из двух промеров. Различные точки для  $Zn_2SiO_4 \cdot Mn$  соответствуют разным сериям измерений.

В отличие от того, что имеет место в случае растворов красителей и фосфора  $KCl \cdot Ti$ , в данных условиях возбуждения (7) нет постоянства квантового выхода во всей стоксовой области возбуждения. Для фосфора  $ZnS \cdot Cu$  величина  $\rho'_\lambda$  около 360 м $\mu$  принимает максимальное

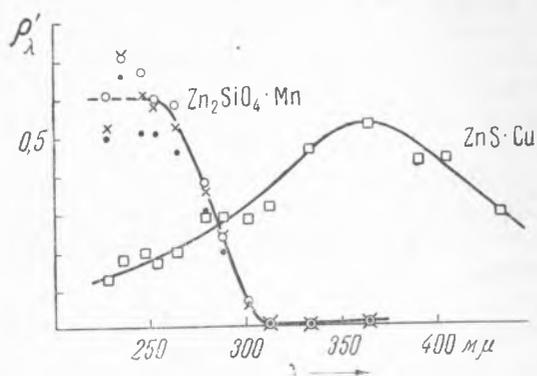


Рис. 2

же фосфора, как и исследуемый (в формуле (5) коэффициенты видности при этом сокращаются, так как  $v_{\lambda_0} = v_\phi$ ), и если сделать отверстия в шаре настолько малыми, чтобы можно было пренебречь долей выходящего возбуждающего света \* ( $sB_\lambda \ll s_1 B_{0\lambda}$ ). В таком случае формула (5) принимает следующий простой вид ( $E_\lambda = E_\phi$  и  $B'_\lambda = B'_\phi$ ):

$$\rho'_\lambda = \frac{B_\phi E_\phi}{B'_\phi E_{0\lambda}} \quad (7)$$

В формуле (7)  $E_{0\lambda}$  и  $E_\phi$  измеряются термостолбиком в почти параллельном пучке, а  $B_\phi$  и  $B'_\phi$  — фотометром с матовым стеклом, помещаемым в выходное отверстие шара.

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

Поступило  
8 XII 1948

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> С. И. Вавилов, J. of Physics, 9, 68 (1945). <sup>2</sup> С. И. Вавилов, Z. f. Phys., 22, 266 (1924); 42, 311 (1927); С. С. Соломин, ДАН, 31, 741 (1941); В. А. Фабрикант, Sow. Phys., 3, 567 (1933). <sup>3</sup> Luminescence, A General Discussion, Trans. Farad. Soc., Part 1 (1939). <sup>4</sup> A. Rüttenauer, Z. f. techn. Phys., 19, 148 (1938); R. Thayer and B. Vagnes, JOSA, 29, 131 (1939); G. R. Fonda, J. Phys. Chem., 43, 561 (1939); J. H. Schulman, J. Appl. Phys., 17, 902 (1946); Ф. А. Бутаева, ЖТФ, 16, 1175 (1946); Д. А. Шкловер, ЖТФ, 17, 1239 (1947). <sup>5</sup> W. Büniger, Z. f. Phys., 66, 311 (1930). <sup>6</sup> В. В. Антонов-Романовский, ЖЭТФ, 17, 708 (1947). <sup>7</sup> М. Н. Алленцев, ДАН, 64, № 4 (1949).

\* В случае  $ZnS \cdot Cu$  и  $Zn_2SiO_4 \cdot Mn$  доля выходящего возбуждающего света меняется от 14 до 30% и меньше.