

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 ~ 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 ρ_λ есть отношение излученной энергии P к поглощенной Q_λ (данной длины волны λ), которые могут быть измерены в одних и тех же относительных единицах:

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

Величина Q_λ , 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_λ — выходящего.

$E_{0\lambda}$ измерялось непосредственно термостолбиком; E_λ по ряду причин не могло быть им измерено*. Поэтому с помощью фотометра была произведена сравнительная оценка величин $E_{0\lambda}$ и E_λ по яркостям свечения $B_{0\lambda}$ и B_λ 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_λ 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 — проходящим 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_{λ_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'_{λ_0} и B_{Φ} 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_{λ_0} — коэффициент видности света длины волны λ_0 и v_{Φ} — 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_{λ} — 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 λ_{Φ} — 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 ρ'_{λ} 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 ρ'_λ около 360 м μ принимает максимальное

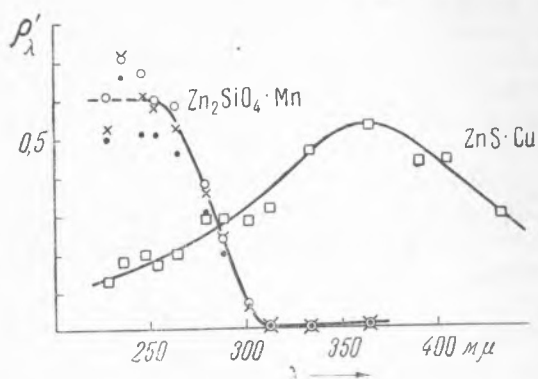


Рис. 2

значение, равное $\sim 0,5$. По обе стороны от этого максимума ρ'_λ сравнительно медленно спадает. Иная картина у фосфора $Zn_2SiO_4 \cdot Mn$. От ~ 310 до ~ 260 м μ ρ'_λ быстро растет почти от нуля до значения $\sim 0,6$, которое, насколько позволяет судить точность измерений, повидимому, не меняется до ~ 220 м μ .

Расчеты и измерения абсолютного выхода могут быть упрощены, если направить в шар вместо света длины волны λ_0 свечение от такого

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_Φ измеряются термостолбиком в почти параллельном пучке, а B_Φ и B'_Φ — фотометром с матовым стеклом, помещаемым в выходное отверстие шара.

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

Поступило
8 XII 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. И. Вавилов, J. of Physics, **9**, 68 (1945). ² 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). ³ Luminescence, A General Discussion, Trans. Farad. Soc., Part 1 (1939). ⁴ 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). ⁵ W. Büniger, Z. f. Phys., **66**, 311 (1930). ⁶ В. В. Антонов-Романовский, ЖЭТФ, **17**, 708 (1947). ⁷ 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.