

Н. РИЛЬ и Г. ОРТМАН

## НОВЫЕ НАБЛЮДЕНИЯ ПО ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ СУЛЬФИДА ЦИНКА

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 2 IV 1949)

В настоящем сообщении описываются некоторые наблюдения, которые выявляют ряд новых, отчасти неожиданных фактов, показывающих, что ни одно из существующих представлений о структуре люминесцирующего сульфида цинка не может быть признано окончательным. Мы ограничимся здесь кратким изложением самих фактов, не касаясь пока еще их теоретической интерпретации. Для получения правдоподобной теоретической картины потребуется, видимо, накопление большего экспериментального материала, который мы надеемся представить позднее.

ZnS с синим свечением. В свое время мы проводили исследование по внедрению различных активаторов в ZnS путем диффузии активатора в готовые кристаллики сульфида цинка (<sup>1</sup>). Так как этот метод внедрения активаторов выявил уже ряд интересных результатов, то мы возобновили опыты по этой методике. При прежних исследованиях мы давали активатору диффундировать либо в ZnS, содержащий уже какой-нибудь другой активатор, либо в ZnS, не содержащий еще никакого активатора. Таким безактиваторным сульфидом цинка служил препарат, прокаленный (с плавнем) при 900° и дающий, как известно, яркое голубое свечение. Ныне же мы не ограничивались этим препаратом, а изучали и зависимость внедрения активатора от условий, при которых были получены исходные, безактиваторные кристаллы.

Как известно, интенсивность голубого свечения безактиваторного ZnS зависит от температуры, при которой изготовлен препарат. Максимальное свечение дают препараты, полученные при 800—900°, а при более низких или более высоких температурах получается менее яркое свечение. Так, препарат, изготовленный при 1250°, не дает почти никакого свечения (<sup>6</sup>). Мы давали меди диффундировать в такой, изготовленный при 1250° и почти не светящийся ZnS\*. Количество Cu, которому мы давали возможность внедряться, составляло 10<sup>-4</sup> г Cu на 1 г ZnS. Это количество меди примешивалось равномерно к исходному препарату, после чего он выдерживался 3 часа при 450°\*\*. Получился

\* При изготовлении исходного материала применялся плавень, полученный следующим образом: 125 г BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, 15 г NaCl, 6 г ZnCl<sub>2</sub> и 6 г MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O растворялись в 1 л воды; 40 см<sup>3</sup> раствора бралось на 100 г ZnS, после чего смесь раствора с ZnS высушивалась.

\*\* 10 г сульфида смачивались 1 см<sup>3</sup> раствора CuSO<sub>4</sub> соответствующей концентрации и смесь высушивалась в сушильном шкафу при 110°. Затем производилось еще раз тщательное перемешивание смеси стеклянной палочкой, после чего порошок пересыпался в закрытую с одного конца кварцевую трубочку, в которой и производилось нагревание до той температуры, при которой должно было происходить внедрение меди.

весьма неожиданный результат: мы получили препарат с ярким синим свечением! Свечение резко отличалось по цвету и спектру как от голубого свечения безактиваторного сульфида, так и, тем более, от зеленого свечения обычного ZnS<sub>Cu</sub> (рис. 1).

Послесвечения (истинной фосфоресценции) у нового препарата не наблюдается. Как по спектру, так и по скорости затухания он похож, вообще, больше всего на ZnS<sub>Ag</sub>.

Итак, мы имеем здесь дело с новым типом люминофора ZnS<sub>Cu</sub> \*.

Если, однако, количество Cu, которому давали возможность внедряться, составляло (при тех же прочих условиях) не  $10^{-4}$ , а только  $10^{-5}$  г на 1 г ZnS, то после внедрения получался люминофор с обычным зеленым свечением и обычной продолжительной фосфоресценцией.

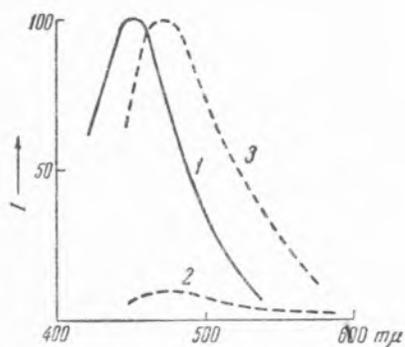


Рис. 1. 1 — спектр ZnS<sub>Cu</sub> с синим свечением; 2 — спектр безактиваторного ZnS, полученного при 1250° (ZnS<sub>Cu</sub> с синим свечением был получен путем внедрения меди в этот препарат); 3 — спектр обычного безактиваторного ZnS, полученного при 800° (для сравнения)

На основании этих опытов (а также и других, которые будут описаны позднее) вырисовывается следующая картина. Медь, внедренная путем диффузии в безактиваторный сульфид цинка, изготовленный при 1250°, может находиться в двух различных состояниях: одно состояние дает синее свечение, а другое — зеленое. При внедрении количества меди, не превышающего  $10^{-5}$ , получается состояние, дающее только зеленое свечение, а при внедрении большого количества (например,  $10^{-4}$ ) образуется состояние, дающее синее свечение. Следует отметить, что чисто синее свечение мы наблюдали лишь при комнатной температуре; если же нагреть люминофор градусов на 200, то его свечение оказывается зеленым. Это дает основание предполагать, что при внедрении большого количества меди фактически образуются оба состояния, но, смотря по температуре, при которой проводится наблюдение, в спектре превалирует либо синее свечение, либо зеленое \*\*.

Более подробные опыты по этому вопросу описаны в особом сообщении, посвященном внедрению меди в сульфид цинка \*\*\*.

\* ZnS<sub>Cu</sub> с чисто синим свечением еще не описан в литературе. Но на наличие синей полосы наряду с зеленой существует указание в старой литературе (β-полоса (?)), а в более определенной и достоверной форме синяя полоса описана в одной недавней работе Ротшильда (8). Подчеркнем, что эту синюю полосу не следует смешивать с несколько более длинноволновой, «голубой» полосой безактиваторного сульфида цинка, наблюдаемой и у ZnS<sub>Cu</sub> при низких содержаниях меди (9, 6).

\*\* Как известно (2), у люминофоров с двумя полосами свечения повышение температуры вызывает относительное усиление более длинноволновой полосы.

\*\*\* Так как наши результаты показывают, что медь может существовать в ZnS в двух различных состояниях, выявляющих совершенно различные люминесцентные свойства, то стоит указать на некоторую аналогию с одним прежним наблюдением авторов (1), по которому и железо может существовать в ZnS в двух различных состояниях: в одном оно действует как тушитель, а в другом не действует. Тем временем мы провели ряд предварительных опытов, убедительно показывающих, что не только железо, но также и никель и кобальт способны внедряться в ZnS в двух различных состояниях, причем опять-таки одно состояние вызывает тушащее действие на видимую люминесценцию, а другое не вызывает. Заметим, кстати, что наши (неопубликованные) опыты показали несомненное наличие полосы в красной и инфракрасной части спектра у сульфида цинка, изготовленного с добавкой железа. Этим подтверждаются наблюдения и соображения А. А. Бунделя (3), по которым тушителя типа Fe преобразуют перенятую ими энергию в основном не в тепло, а в красное или инфракрасное излучение.

Опыты по люминесценции сульфида цинка, не содержащего активатора. Причина наличия люминесцентной способности у безактиваторного сульфида цинка еще не выяснена. Ранее предполагалось, что причиной является одновременное наличие в кристалле и структуры цинковой обманки, и структуры вурцита (4). Об этом говорило то обстоятельство, что максимальная интенсивность голубой люминесценции наблюдается у препаратов, полученных при 800—900°, т. е. при той температуре, при которой рентгеноструктурный анализ показывает наличие обеих структур. Позднее было высказано предположение, что в светящемся «безактиваторном» сульфиде цинка активатором служит избыточный цинк (5). И то, и другое предположение подтверждалось некоторыми фактами, но ни одно из предположений нельзя было считать доказанным.

Мы провели несколько опытов, относящихся к этому вопросу. Сначала мы пытались применить здесь метод внедрения активатора диффузией. Если бы избыточный цинк являлся активатором аналогично другим активаторам (например, меди или серебру), то следовало бы ожидать, что цинк способен, аналогично меди и серебру, внедряться в готовые кристаллы ZnS посредством диффузии. Мы провели поэтому следующие опыты. Сначала был изготовлен безактиваторный ZnS, прокаленный при приготовлении полчаса при 1200° (с тем же плавнем, как и в предыдущих опытах, но без ZnCl<sub>2</sub>). Такой препарат светится, как известно, очень слабо (6). На этом препарате мы испытывали, нельзя ли добиться появления сильного голубого свечения путем внедрения избыточного цинка извне. Для этого мы примешивали к препарату 10<sup>-3</sup> цинка, после чего нагревали препарат на 350, 470 или 800° в течение 3 час. (параллельно проводились глухие опыты без добавки цинка). При всех трех температурах результат опыта был отрицательным: никакого усиления голубого свечения за счет внедрения цинка не наблюдалось. И так, цинк не ведет себя в этом отношении аналогично обычным активаторам, как, например, медь, серебро или марганец.

Далее, если причиной свечения безактиваторного сульфида цинка является избыток цинка, то при приготовлении его при высокой температуре (например, 1200—1250°) избыток цинка должен каким-то образом улетучиваться, так как полученные при таких температурах препараты почти не светятся. Что получится, однако, если не вынимать препарат, прокаленный при 1200—1250°, из печи, а, снизив температуру печи до 800—900°, выдержать препарат еще несколько часов при этой, более низкой температуре. Если избыток цинка улетучивается безвозвратно при 1200—1250°, то последующая прокалка при 800—900° не восстановит способности к свечению. Если же способность безактиваторного ZnS к свечению основана на одновременном наличии в решетке двух различных кристаллографических структур, то последующая прокалка при 800—900° приведет к препарату с максимальным, ярким голубым свечением. Мы провели ряд таких опытов и получили результат, противоречащий первому предположению и соответствующий второму. Опишем один из характерных опытов этого рода.

Очищенный и осажденный обычным образом сульфид цинка смешивался с плавнем обычного состава (но без ZnCl<sub>2</sub>) и прокаливался в течение полчаса при 1200°; затем температура снижалась до 800°; при этой последней температуре шихта выдерживалась 7 час. В результате был получен препарат, голубое свечение которого практически не отличалось по своей интенсивности от свечения обычных безактиваторных препаратов, полученных непосредственной прокалкой при 800° (рис. 2).

Опишем еще один, не менее убедительный опыт. Сначала шихта прокаливалась полчаса при 1200°. После удаления плавня промывкой получился препарат с весьма слабым голубым свечением. Затем этот препарат опять смешивался с плавнем и подвергался прокалке при

800° в течение 7 час. В результате опять получился препарат с ярким голубым свечением\*.

Итак, интенсивность голубого свечения безактиваторного сульфида цинка определяется конечной температурой прокалики, а не предыдущей историей прокалики.

Упомянем еще следующий опыт. Мы изготовили безактиваторный ZnS, пользуясь не обычным плавнем, а плавнем, содержащим большое количество элементарной серы. Есть основание считать, что избыток серы препятствует образованию избытка цинка в препарате. Несмотря на это, полученный препарат показал такое же яркое голубое свечение, как препараты, полученные без наличия серы в плавне.

Мы воздерживаемся еще от попытки окончательного толкования всех этих результатов. Но следует заметить, что эти результаты плохо согласуются

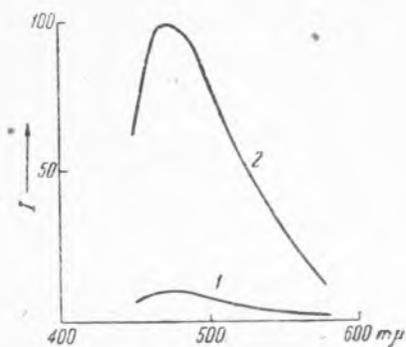


Рис. 2. 1 — спектр безактиваторного ZnS, полученного прокаликой при 1250°; 2 — спектр безактиваторного ZnS, прокаленного сначала при 1250°, а потом при 800°

с предположением, приписывающим роль активатора обычному цинку.

Поступило  
2 IV 1949

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> N. Riehl u. H. Ortman, Z. phys. Chem., (A), 188, 109 (1941). <sup>2</sup> J. H. Gissolf and A. Kröger, Physica, 6, 1101 (1939); M. Schön, Z. Phys., 119, 463 (1942); В. Л. Левшин, ДАН, 54, 127 (1946); 54, 215 (1946). <sup>3</sup> А. А. Бундель, А. И. Русанова и Е. В. Яковлева, Изв. АН СССР, сер. физ., 9, 543 (1945). <sup>4</sup> A. Schleede, Z. ang. Chem., 48, 277 (1935). <sup>5</sup> A. Schleede, Angew. Chem., 50, 908 (1937). <sup>6</sup> С. А. Фридман, А. А. Черепнев и Т. С. Добролюбовская, ДАН, 58, № 7 (1947). <sup>7</sup> P. Lenard, F. Schmidt u. R. Tomaschek, Handb. d. Experimentalphysik, 23, 1, 391 (1928). <sup>8</sup> S. Rothschild, Trans. Farad. Soc., 42, 635 (1946). <sup>9</sup> N. Riehl, Ann. Phys., (5), 29, 638 (1937); S. Rothschild, Z. Phys., 108, 24 (1937); K. Kamm, Ann. Phys., (5), 36, 333 (1937).

\* Заметим еще, что повторная прокалика при 800° без плавня не восстанавливает яркого голубого свечения.