

А. А. ЧЕРЕПНЕВ и Т. С. ДОБРЮБСКАЯ

К ВОПРОСУ ОБРАЗОВАНИЯ ЦЕНТРОВ СВЕЧЕНИЯ ZnS·Cu-ЛЮМИНОФОРОВ

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 1 IV 1949)

Образование центров люминесценции ZnS·Cu-люминофоров происходит во время прокатки, когда одновременно формируется и кристаллическая структура. Существенную роль в этих процессах играет плавень. Типичные ZnS·Cu-люминофоры изготавливаются с плавнями хлоридами (главным образом NaCl, а также с BaCl₂, CaCl₂, MgCl₂, KCl и их комбинациями). Увеличение количества активатора меди выше нормального ($5 \cdot 10^{-5}$ — 10^{-4} г/г) снижает яркость и послесвечение, и количество $2 \cdot 10^{-4}$ считалось даже предельным⁽¹⁾.

Медь при достаточной ее концентрации подавляет собственную голубую полосу цинка в ZnS-люминофорах и преобладает в спектрах свечения и послесвечения. Есть, однако, указания, что при избытке активатора меди возникает вновь голубая полоса⁽²⁾. Заметим, что технология Ротшильда в основном сводилась к прокатке при 950° в атмосфере серы и с применением плавня щелочного хлорида (KCl).

Нами было проведено исследование и некоторых других плавней, кроме хлоридов, именно—борной кислоты, буры, сернокислого натрия, двузамещенного фосфата натрия, фторида натрия и силиката натрия. Одновременно менялось и количество вводимого активатора меди. Спектрофотометрирование свечения некоторых из полученных образцов (при возбуждении λ 365 мμ от лампы ПРК-2 с вудовским фильтром и с применением спектрофотометра, сконструированного М. Н. Аленицевым) дает наглядную картину полученных результатов (рис. 1).

При малом содержании меди люминесценция остается типичной, специфичной для ZnS·Cu-люминофоров, т. е. с преобладанием зеленой полосы и длительного послесвечения, тогда как при большом содержании меди появляется голубое свечение и почти полностью исчезает длительное послесвечение. Такое изменение спектра свечения при изменении концентрации меди появлялось только при плавнях, не содержащих хлоридов, тогда как в случае плавней хлоридов изменения цвета свечения при росте содержания меди не обнаружено.

Опыты показали, что точки перехода люминесцентных свойств для люминофоров с указанными выше плавнями соответствуют концентрации меди в интервале $\sim 4 \cdot 10^{-5}$ — $5 \cdot 10^{-5}$ Cu г/г ZnS, т. е. в области, близкой к оптимальному содержанию меди для ZnS·Cu-люминофора.

Ввиду того, что ZnS, идущий на приготовление шихты, содержит некоторое количество воды⁽¹⁾, мы предварительно прогревали его при температуре $\sim 350^\circ$ и вели расчет на полученный таким способом ZnS. Необходимо отметить, что наряду с изменением цвета люминесценции, и внешний вид полученных люминофоров при большом

содержании меди несколько меняется: они теряют характерный желтоватый оттенок, приобретая беловато-серый, причем увеличение концентрации меди ведет к все большему посерению составов. Подобное изменение внешнего вида от увеличения количества меди присуще и составам с плавнями хлоридами; при этом, как известно, резко падает и показатель затухания послесвечения.

Кривые послесвечения представлены в логарифмических координатах для двух составов с плавнем борной кислотой и с содержанием меди 10^{-5} и 10^{-4} г/г (рис. 2); кривые сняты с помощью фотоэлектрон-

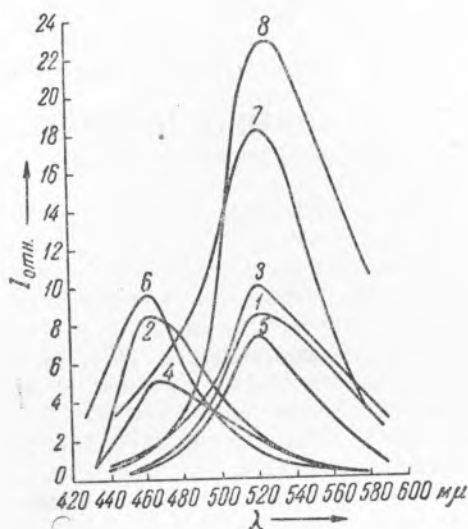


Рис. 1. Спектральные характеристики ZnS·Cu-люминофоров в зависимости от состава плавня и концентрации меди

№ кривой	1	2	3	4	5	6	7	8
Плавень	Бура		Na ₂ SO ₄		H ₃ BO ₃		NaCl	
Концентрация	10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	10 ⁻⁴

ного умножителя, разработанного Кубецким⁽³⁾, с использованием шоттовских светофильтров: для голубого люминофора BG 12, почти не пропускающего зеленого, а для зеленого OG 4, не пропускающего голубого света.

Применяемая нами температура прокалики была 1200°. Дополнительные опыты с температурой прокалики 900° показали наличие того же, описанного выше эффекта.

Нагревание голубых составов при непосредственном облучении ультрафиолетовым светом показывает постепенное исчезновение голубого свечения, как это свойственно ZnS·Zn-люминофорам.

Вряд ли справедливо мнение Ротшильда⁽²⁾, что голубая люминесценция ZnS·Cu-люминофоров с избытком меди определяется одновалентной медью. На основании вышеприведенных данных можно думать, что в случае голубого свечения мы имеем дело с типичной люминесценцией цинковой полосы. Мы склонны предполагать, что избыток активатора меди сверх оптимума не может находиться в устойчивом состоянии в среде основания ZnS: при определенных условиях активатор медь выделяется, нарушая тем всю физико-хими-

ческую систему ZnS·Cu-люминофора, а вместе с тем изменяя и люминесцентные свойства состава.

Когда медь перестает участвовать в построении центров люминесценции, освобождается поле деятельности активатору цинку. В случае плавней хлоридов последние активизируют повторное внедрение в среду основания выделившейся фазы, содержащей медь. Поэтому и обнаруживается люминесценция меди; однако внедрение меди в этом случае не идет до конца, что и отмечается серой внешней окраской и ослаблением люминесцентных свойств.

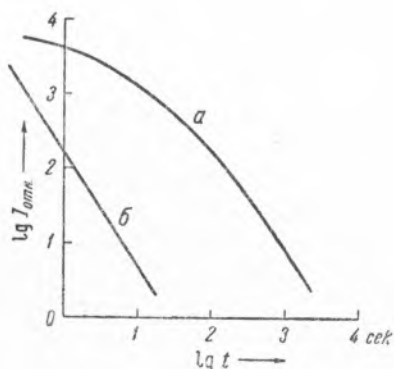


Рис. 2. Затухание ZnS·Cu-люминофоров с плавнем H_3BO_3 : *a* — концентрация Cu 10^{-5} г/г; *б* — концентрация Cu 10^{-4} г/г

Мы полагаем, что описанные явления, связанные с процессами образования ZnS·Cu-люминофоров, подобны тем, с которыми имеют дело в щелочно-галогидных фосфорах, в серебрино-галогидных солях, в ряде окрашенных минералов и во флуоресцирующих стеклах⁽⁴⁾.

Выражаем благодарность А. В. Смолину и М. В. Даниловой за помощь в работе.

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

Поступило
22 III 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Ф. Жиров, Люминофоры, 1940, стр. 197, 184. ² S. Rothschild, Trans. Farad. Soc., 42, 635 (1946). ³ Н. О. Чечик, Зав. лаб., 13, 1440 (1947); ЖТФ, 18, 35 (1948). ⁴ М. В. Савостьянова, Усп. физ. наук, 22, 1, 163 (1939); R. Lorenz u. W. Eitel, Pyrosol, Leipzig, 1926; В. В. Варгин и Т. И. Вейнберг, Изв. АН СССР, сер. физ., 9, 563 (1945).