

Н. РИЛЬ и Г. ОРТМАН

О ВНЕДРЕНИИ МЕДИ В ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИЙ СУЛЬФИД ЦИНКА

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

В предыдущей работе (5) сообщалось об одном интересном препарате ZnS, активированном медью и показывающем, тем не менее, чисто синее свечение (максимум у 450 мμ). Препарат был получен путем внедрения меди диффузией при 450° в готовые кристаллики ZnS, изготовленные при 1250°. В настоящем сообщении излагаются результаты более подробных опытов.

Опыты указывают на то, что медь, внедренная диффузией в кристаллы ZnS, изготовленные при 1250°, может находиться в двух различных состояниях, из которых одно обуславливает синее свечение, а другое — зеленое. Назовем, ради удобства изложения, эти состояния первым и вторым. Мы изучили сначала, как зависит распределение меди между 1-м и 2-м состояниями от продолжительности и температуры прокали, при которой производится внедрение. Результаты приведены в табл. 1*.

Таблица 1

№ опыта	Количество меди, примененной к сульфиду цинка (г Си на 1 г ZnS)	Условия прокали, служащей внедрению		Свечение после прокали	Послесвечение после прокали
		т-ра в °C	продолжительность в час.		
1	10 ⁻⁴	450	3	Синее	Отсутствует
2	10 ⁻⁴	450	13	»	»
3	10 ⁻⁴	1000	0,5	»	»
4	10 ⁻⁴	1200	0,5	Синее + + зеленое	Зеленое
5	10 ⁻⁴	1000	13	Зеленое	»
6	10 ⁻⁵	450	3	»	»
7	10 ⁻⁵	1000	0,5	»	»
8	10 ⁻⁵	1200	0,5	»	»
9	10 ⁻⁵	450	0,05	Синее	Отсутствует

Из приведенных в табл. 1 результатов можно сделать следующие выводы. При внедрении малого количества Си (10⁻⁵) вся медь внедряется во 2-м состоянии (обычное, зеленое свечение). При внедрении большего количества Си (10⁻⁴) значительная часть меди внедряется сначала в 1-м состоянии (синее свечение, отсутствие фосфоресценции). Если, однако, проводить прокалику более продолжительное время или

* Эти опыты проведены на исходном сульфиде, изготовленном при 1250°.

при более высокой температуре, то и при наличии 10^{-4} меди вся медь внедряется во 2-м состоянии.

Итак, 1-е состояние является как бы промежуточным; при длительной прокалке оно переходит во 2-е состояние. Этот переход происходит быстро при наличии малого количества меди (10^{-5}), а при большом количестве (10^{-4}) он требует многих часов (см. табл. 1, опыт № 4 и в особенности № 5).

Что медь внедряется действительно сначала в 1-м, а только потом во 2-м состоянии, видно из опыта № 9. Здесь к сульфиду цинка примешивалось малое количество Cu (10^{-5}), при котором должно было бы получиться зеленое свечение, т. е. только 2-е состояние; однако, в отличие от других опытов, прокалка продолжалась здесь лишь очень короткое время (0,05 час.); соответственно этому свечение оказалось синим, так как значительная часть меди „не успела“ перейти во 2-е состояние и как бы „застыла“ в 1-м „промежуточном“ состоянии.

Перейдем к дальнейшим опытам. При попытке внедрить 10^{-4} г меди в течение 3 час. при 450° внедряется не все это количество. Это было видно из следующего. После прокалки, служащей внедрению, препарат имел (при обычном освещении) несколько сероватый оттенок (от сульфида меди, оставшегося на поверхности зерен). Оставшийся на поверхности сульфид меди легко удаляется раствором KCN. После обработки цианистым раствором препарат становился значительно светлее, а в растворе появлялась медь. Если препарат, обработанный цианистым раствором, прокалить еще раз, то дальнейшего внедрения уже быть не может, а может происходить только перераспределение уже внедрившейся меди между 1-м и 2-м состояниями. Если же прокалывать повторно препарат, на поверхности зерен которого еще имеется невнедрившаяся медь, то можно рассчитывать и на дополнительное внедрение меди. В соответствии с этим, результат повторной прокалки оказался зависящим от того, удалялась ли цианистым раствором медь, оставшаяся на поверхности зерен после первой прокалки, или нет. Первая прокалка проводилась 3 часа при 450° , а повторная 0,5 час. при 950° . Количество примешанной вначале меди было 10^{-4} . Если невнедрившаяся медь удалялась перед второй прокалкой, то в конечном результате получалось зеленое свечение, т. е. вся невнедрившаяся при первой прокалке медь переходила при второй прокалке во 2-е состояние (что соответствует и результатам, показанным в табл. 1). Если же невнедрившаяся медь не удалялась с поверхности зерен, то свечение оставалось после второй прокалки синим, так как внедрение новых атомов меди пополняло 1-е, „промежуточное“ состояние. Полного перехода всей меди во 2-е состояние здесь не достигалось.

Открытыми оставались вопросы: 1) существует ли равновесие между 2-м и 1-м состояниями и 2) если равновесие существует, то как оно зависит от температуры.

Опыты, проведенные для выяснения этого вопроса, показывают, что такое равновесие действительно существует. При высоких температурах ($1000-1200^{\circ}$) равновесие смещено в сторону 2-го („зеленого“) состояния. При снижении температуры (градусов до 450) 2-е состояние оказывается пересыщенным в отношении меди и часть меди либо переходит обратно в 1-е („синее“) состояние, либо вовсе покидает кристалл и скопляется на его поверхности.

Для этих опытов были изготовлены обычным образом (двухчасовой прокалкой при 1100° с обычным плавнем) препараты $ZnSCu$ с содержанием меди: $1 \cdot 10^{-4}$; $2 \cdot 10^{-4}$; $3 \cdot 10^{-4}$; $5 \cdot 10^{-4}$ и $10 \cdot 10^{-4}$. Затем мы убедились, действительно ли указанные количества меди находятся внутри кристаллов (или зерен); мы обрабатывали поверхность зерен

раствором KCN и установили, что растворения меди с поверхности зерен не происходит, т. е. избыточной меди на поверхности зерен не имеется. Затем препараты выдерживались 10 час. при 450° . После этого яркость всех препаратов оказалась резко сниженной, а цвет люминесценции оказался значительно измененным. Однако, подвергнув зерна обработке цианистым раствором, мы получили практически полное восстановление первоначальной яркости, но свечение всех препаратов было сдвинуто в синюю сторону, в особенности у препаратов с большим исходным содержанием меди. Итак, продолжительное выдерживание препаратов при 450° приводит к переходу части меди из внутренних частей кристаллов на их поверхность и к сдвигу части меди из 2-го состояния в 1-е. Иными словами, препараты ZnSCu, изготовленные при высоких температурах (1000° и выше) и содержащие не менее 10^{-4} меди, находятся при низких температурах в нестабильном, пересыщенном в отношении меди состоянии.

Этот факт дает объяснение одному прежнему наблюдению одного из авторов (1), согласно которому препараты, полученные при высоких температурах (со сравнительно быстрым последующим охлаждением), претерпевают в течение нескольких лет самопроизвольное снижение яркости. Наши новые наблюдения дают простое объяснение этому явлению: при хранении препарата часть меди покидает „пересыщенное“ (и поэтому нестабильное) 2-е состояние и либо переходит в 1-е состояние*, либо диффундирует на поверхность кристаллов. На это требуется при 450° всего несколько часов, а при комнатной температуре — несколько лет.

Аналогично объясняются и некоторые результаты, найденные Ротшильдом (2). Он наблюдал (при содержании Cu выше 10^{-4}) наличие в спектре синей полосы, максимум которой совпадает с максимумом полосы, найденной нами. По Ротшильду, относительная интенсивность этой полосы (по сравнению с зеленой) была тем больше, чем быстрее препарат охлаждался после прокалки. С точки зрения наших результатов это значит: при быстром охлаждении вся медь „застывает“ во 2-м („зеленом“) состоянии, а при более медленном часть меди успевает перейти из 2-го в 1-е состояние, чем и объясняется появление синей полосы.

Синее свечение („1-е состояние“ меди) наблюдается и в том случае, если дать меди диффундировать в препарат, уже активированный медью. Опишем один из таких опытов. Исходным препаратом служил ZnSCu, содержащий 10^{-4} меди и изготовленный обычным образом при 1250° . К нему примешивалось еще 10^{-4} меди, после чего препарат выдерживался 3 часа при 450° (последующая обработка цианистым раствором привела к заметному посветлению препарата, из чего следует, что при 450° внедрилась не вся примешанная медь). Спектр свечения претерпел резкое изменение: свечение стало в основном синим, а зеленая полоса фосфоресценции почти исчезла (рис. 1).

До сих пор говорилось о внедрении меди в кристаллы ZnS, полученные при 1250° . Совершенно иная картина получается при внедрении меди в кристаллы ZnS, полученные при более низких температурах, например при 700° . Опишем два характерных опыта.

1) Исходный препарат — ZnS без активатора, изготовленный при 700° . По примешивании 10^{-4} Cu препарат выдерживался 3 часа и

* Синее свечение 1-го состояния очень плохо возбуждается α -лучами, но хорошо возбуждается ультрафиолетом. Это полностью соответствует тому факту, что при упомянутых прежних наблюдениях самопроизвольное снижение имело место только в отношении возбудимости α -лучами, но не в отношении возбудимости ультрафиолетом. (Следует заметить, что суть самого этого различия основана не столько на различии возбуждающих лучей, как на различии интенсивности возбуждения.)

450°. Внедрение меди дало только обычную зеленую полосу свечения с фосфоресценцией.

2) Исходный препарат — $ZnSCu$ с $10^{-4} Cu$, изготовленный при 700°. Выдерживание этого препарата при 450° в течение 10 час. (без при- мешивания Cu) не привело к потемнению, т. е. в отличие от $ZnSCu$, изготовленного при 1250°, выдерживание не ведет ни к появлению синей полосы, ни к выходу меди из кристаллов на поверхность (соответственно этому и последующая обработка цианистым раствором не дала никаких изменений). После примешивания $10^{-4} Cu$ и выдерживания в течение 3 час. при 450° спектр остался зеленым и ничем не отличался от спектра исходного $ZnSCu$.

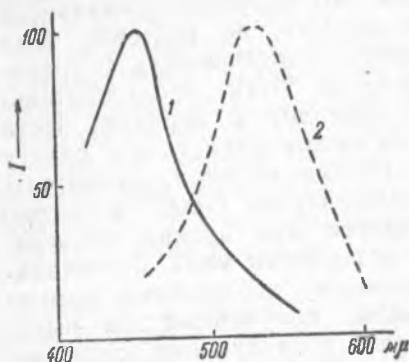


Рис. 1. 1 — спектр после внедрения диффузией $1 \cdot 10^{-4}$ меди в $ZnSCu$, содержащий уже $1 \cdot 10^{-4}$ меди; 2 — спектр исходного $ZnSCu$ (до внедрения добавочной меди)

Итак, ZnS , полученный при 700°, вообще не выявляет синей полосы свечения при внедрении меди. Синяя полоса (1-е состояние) меди присуща лишь кристаллам, полученным при высокой температуре (1250°). Решающую роль играет температура образования самих кристаллов, а не температура внедрения меди.

В связи с внедрением меди диффузией мы исследовали и влияние дозировки меди на спектр свечения при внедрении обычным образом, т. е. добавкой меди к шихте при изготовлении люминофора. Спектр

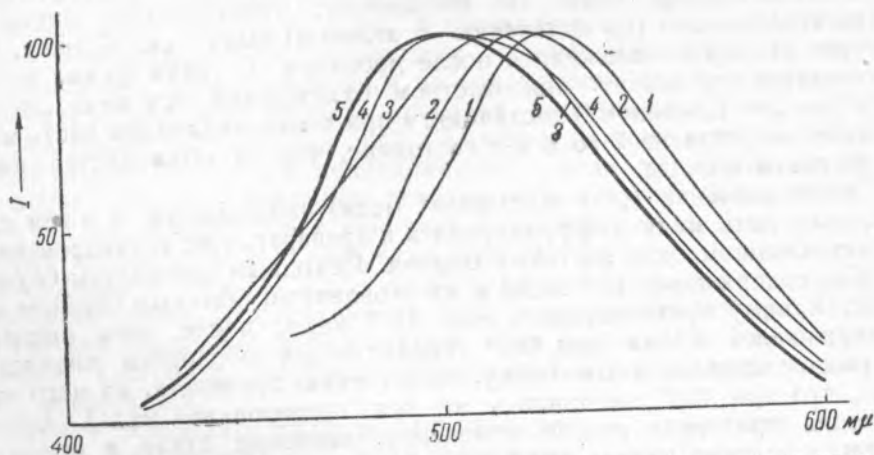


Рис. 2. Спектры препаратов $ZnSCu$ с различными содержаниями меди (способ изготовления обычный, т. е. без внедрения активатора диффузией). 1 — $1 \cdot 10^{-4}$, 2 — $1,5 \cdot 10^{-4}$, 3 — $3 \cdot 10^{-4}$, 4 — $5 \cdot 10^{-4}$, 5 — $7 \cdot 10^{-4} Cu$

смещается к коротким волнам при увеличении содержания меди (рис. 2) (возбуждение длинноволновым ультрафиолетом). При содержании Cu , превышающем 10^{-4} , спектр зависит от условий возбуждения. Если возбуждать не длинноволновым ультрафиолетом (365 $m\mu$), а коротковолновым (253 $m\mu$), то спектр свечения оказывается смещенным в сторону коротких волн * (рис. 3). Смещение спектра к коротким

* Еще не ясно, имеем ли мы здесь дело со смещением одной полосы или с усилением синей полосы по отношению к зеленой. У всех известных препаратов ZnS с двумя полосами наблюдалось относительное усиление коротковолновой полосы при

волнам усиливается, если применять пламень, содержащий элементарную серу* (рис. 4). Так например, изготовленный с серой $ZnSCu$ с $5 \cdot 10^{-4}$ Cu дает под сильной ультрафиолетовой лампой уже не зеленое, а явно голубое свечение.

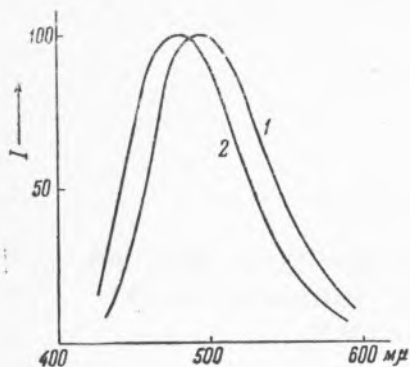


Рис. 3. Спектр $ZnSCu$ ($10 \cdot 10^{-4}$ Cu) при длинноволновом (1) и при коротковолновом (2) возбуждении

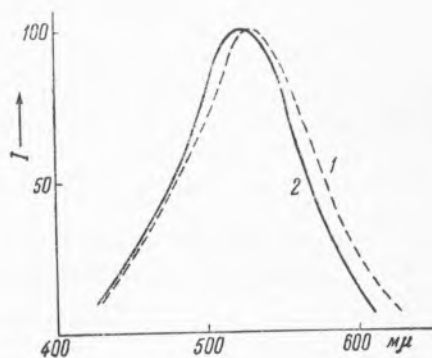


Рис. 4. Зависимость спектра от наличия серы в пламени. Содержание меди $1 \cdot 10^{-4}$. 1 — без серы, 2 — с серой

Мы надеемся вернуться еще раз к вопросу о строении люминесцирующего сульфида цинка и представить как дальнейший экспериментальный материал, так и теоретические соображения.

Поступило
2 IV 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ N. Riehl, Ann. Phys., (5), 24, 536 (1935). ² S. Rotschild, Trans. Farad. Soc., 42, 635 (1946). ³ J. H. Gisolf and A. Kröger, Physica, 6, 1101 (1939); M. Schön, Z. Phys., 119, 463 (1942); В. Л. Левшин, ДАН, 54, 127 (1946); 54, 215 (1946). ⁴ M. Schön, Z. Phys., 119, 463 (1942). ⁵ Н. Риль и Г. Ортман, ДАН, 66, № 4 (1949).

увеличении плотности возбуждения и при возбуждении более коротковолновым ультрафиолетом (³). (Коротковолновый ультрафиолет поглощается полностью в очень тонком, поверхностном слое кристаллов ZnS , т. е. коротковолновое возбуждение соответствует большой плотности возбуждения.) Это явление просто объясняется на основании схемы свечения, предложенной одним из авторов и Шеном (⁴). У тех новых препаратов, у которых имелась и синяя и зеленая полоса, мы также наблюдали аналогичное явление.

* Количество серы — 15% от веса ZnS .