

Н. А. ТОЛСТОЙ и П. П. ФЕОФИЛОВ

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ РАЗГОРАНИЯ
ZnS·Mn-ФОСФОРОВ

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 14 VII 1949)

Свечение ZnS·Mn-фосфоров отличается своеобразными свойствами, неоднократно отмечавшимися в литературе (1, 2). Изучая кинетику установления и спада свечения этих фосфоров с помощью осциллографического фосфороскопа („тауметра“) (3), мы обнаружили некоторые замечательные особенности в их разгорании, предварительному изложению которых посвящена эта заметка.

При определенных физических условиях и определенной концентрации марганца разгорание свечения ZnS·Mn-фосфора под действием возбуждающего света постоянной интенсивности происходит не по обычной монотонно возрастающей кривой, стремящейся к постоянному значению (рис. 1, а), а достигает сначала резкого максимума, спадая затем до значения, соответствующего стационарной яркости (рис. 1, б). Нам удавалось наблюдать „вспышки“ четырехкратной яркости.

Спектральные условия. Возбуждение фосфоров производилось светом ртутной лампы СВДШ-250 через светофильтры Шотта UG-2 и BG-18. Возбуждающий свет фокусировался на образец фосфора, заключенного в виде очень тонкого слоя между двумя пластинками слюды. Свечение воспринималось „на просвет“. Явления вспышечного разгорания наблюдаются только в желтой, „марганцевой“ полосе свечения фосфора (через светофильтр RG-3 Шотта). В голубой, „цинковой“ полосе свечения разгорание идет монотонно (рис. 1, а).

Концентрация марганца. Мы исследовали фосфоры со следующими концентрациями марганца: $1 \cdot 10^{-5}$, $5 \cdot 10^{-5}$, $1 \cdot 10^{-4}$, $5 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-3}$, $5 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-2}$ г/г (температура прокаливания 900° , время прокаливания 15 мин., плавление NaCl)*. Явление вспышечного разгорания сильнее

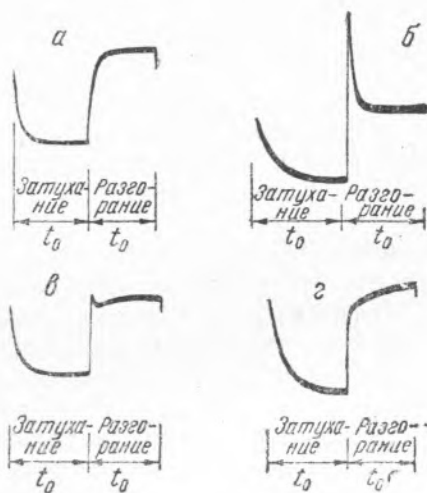


Рис. 1. Осциллограммы разгорания и затухания свечения $ZnS \cdot 10^{-3} Mn$: а — голубое свечение (Zn); б, в, г — желтое свечение (Mn); б — $t = 20^\circ$, в — $t \approx 40^\circ$, г — $t \approx 60^\circ$, $t_0 = 8 \cdot 10^{-2}$ сек.

* Фосфоры изготовлены А. А. Черепневым (ФИАН).

всего выражено у фосфора с концентрацией марганца 10^{-3} г/г. Фосфоры с концентрациями $5 \cdot 10^{-4}$ и $5 \cdot 10^{-3}$ г/г дают все еще весьма заметный эффект.

При дальнейшем увеличении и уменьшении концентрации эффект практически исчезает. Таким образом, описываемое явление наблюдается при тех же концентрациях активатора (Mn), при которых „конкуренция“ синего и желтого свечения $ZnS \cdot Mn$ -фосфора выражена наиболее явно (1).

Интенсивность и длительность возбуждения (затухания). При увеличении интенсивности возбуждающего света относительная величина вспышки (отношение яркости свечения в максимуме к стационарной яркости) возрастает. (Ввиду того что яркость

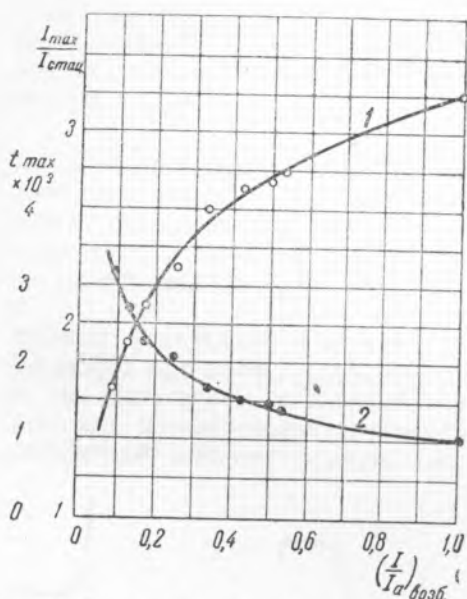


Рис. 2. Зависимость $I_{\text{max}}/I_{\text{стац}}$ (кривая 1) и t_{max} (кривая 2) от интенсивности возбуждающего света

изображения ртутной дуги на образце различна в различных точках, на образец накладывалась диафрагма, выделявшая наиболее интенсивно и однородно возбуждаемый участок.) Зависимость величины вспышки от интенсивности возбуждающего света изображена на рис. 2 (кривая 1).

Зависимость относительной величины вспышки от интенсивности возбуждающего света изображена на рис. 2 (кривая 1). Возбуждение образца в осциллографическом фосфороскопе производится прямоугольными импульсами света с равными промежутками времени освещения и затемнения (t_0). При увеличении t_0 относительная величина вспышки возрастает. Поскольку при всех t_0 , с которыми производились наблюдения (от $\sim 4 \cdot 10^{-1}$ до $1 \cdot 10^{-2}$ сек.), разгорание к концу интервала достигало стационарного значения яркости свечения, а затухание было практически полным лишь при достаточно больших t_0 из указанного интервала, можно думать, что процесс затухания, предшествующий возбуждению, полностью протекает

величина эффекта прямо связана с тем, насколько полно протекает процесс затухания, предшествующий возбуждению.

Влияние температуры. При понижении температуры от комнатной до температуры жидкого воздуха относительная величина вспышки быстро падает до нуля для образцов, обладающих описанным эффектом.

Остальные образцы (с большей или меньшей концентрацией марганца) при понижении температуры попрежнему не проявляют никаких особенностей. Процессы разгорания и затухания их становятся более медленными и приближаются к чисто экспоненциальным. При повышении температуры, начиная от комнатной, для некоторых образцов, дающих вспышку, относительная величина последней сначала возрастает, а затем падает при общем возрастании стационарной яркости. Кривая разгорания приобретает вид, указанный на рис. 1, в.

Между максимумом и стационарным значением яркости появляется отчетливый минимум. При дальнейшем возрастании температуры кривая разгорания вырождается в кривую вида г (рис. 1). Таким образом, для всех образцов, показывающих вспышечное разгорание, оп-

тимум эффекта расположен при температуре, близкой к комнатной или немного более высокой.

Определение положения максимума на кривой разгорания. Как видно из рис. 1, б, определить сколько-нибудь точно положение максимума на кривой разгорания, пользуясь обычной линейной разверткой во времени, невозможно, так как время, в течение которого достигается максимум, составляет лишь малую часть общей продолжительности светового возбуждающего импульса. Весьма большая точность может быть получена, если воспользоваться не линейной, а экспоненциальной разверткой во времени. При этом начальная часть кривой может быть растянута настолько, что максимум будет располагаться в любом месте участка, занимаемого изучаемой кривой на оси абсцисс, например посередине последней (рис. 3).

Перемещение максимума вдоль оси абсцисс осуществляется изменением параметра развертывающей экспоненты. Время достижения максимума при этом определяется из соотношения $t_m = \tau \ln 2$, где τ — параметр развертки ⁽³⁾. В наших условиях максимум на кривой разгорания достигался через несколько миллисекунд после начала возбуждения. Величина t_m остается практически неизменной при изменении температуры и величины t_0 и уменьшается при увеличении интенсивности возбуждающего света (рис. 2, кривая 2).

Метод визуального наблюдения вспышки. Описанное явление может быть установлено также из совершенно независимого опыта, позволяющего убедиться в существовании вспышки визуально,

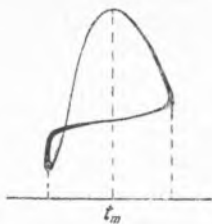


Рис. 3. Определение положения максимума на кривой разгорания. Экспоненциальная развертка во времени



Рис. 4. Немонотонное изменение скорости затухания фосфора $ZnS \cdot 5 \cdot 10^{-4} Mn$

сделав ее для наблюдателя „стационарной“. Нанеся на небольшой диск из органического стекла по окружности кольцо из исследуемого фосфора и сфокусировав свет ртутной лампы в некоторую точку на этом кольце, мы убедились в том, что яркость желтого свечения в месте падения пучка значительно возрастает, если привести диск во вращение. При увеличении скорости вращения яркость пятна (рассматриваемого через красный светофильтр) достигает максимума, а затем вновь убывает. При рассматривании пятна через голубой светофильтр (выделяющий полосу цинка) наблюдается обратное явление: когда диск приводится во вращение, яркость пятна убывает.

Особенности в затухании $ZnS \cdot Mn$ -фосфоров. В затухании желтого („марганцевого“) свечения исследованных фосфоров также наблюдаются некоторые особенности, состоящие в немонотонном изменении скорости затухания. Вначале затухание происходит чрезвычайно быстро, затем резко замедляется, почти прекращаясь на некоторое время, после чего происходит с обычной для этих фосфоров скоростью (рис. 4). Наиболее резко явление выражено у образца с концентрацией активатора $5 \cdot 10^{-4}$ г/г; при концентрациях выше $5 \cdot 10^{-3}$

и ниже $1 \cdot 10^{-4}$ „скачок“ в затухании отсутствует. Выраженность явления возрастает с ростом интенсивности возбуждения. Голубое свечение затухает с монотонно меняющейся скоростью (рис. 1, а).

Выводы. Описанный эффект может, повидимому, быть понят в своих основных чертах на основе тех же представлений, которые были развиты В. Л. Левшиным для объяснения закономерностей стационарного свечения обеих полос $ZnS \cdot Mn$ (¹). При этом кинетика разгорания желтой полосы может быть качественно описана следующим образом: при достаточно продолжительном времени t_0 , предоставленном процессу затухания, уровни активатора (марганца), переход на которые из полосы проводимости определяет желтое свечение, успевают опустошиться и при включении возбуждающего света переход на эти уровни вначале происходит беспрепятственно. С течением времени, однако, уровни активатора „забиваются“ электронами и дальнейшие переходы из полосы проводимости на уровни активатора происходят лишь постольку, поскольку эти уровни успевают освобождаться.

Стационарное свечение, соответствующее равновесию между процессом освобождения уровней активатора и процессом заполнения их электронами из полосы проводимости, оказывается при этом более слабым, чем свечение при установлении равновесного состояния, когда скорость заполнения уровней активатора еще может превышать скорость их освобождения.

Нетрудно видеть, что этот механизм качественно объясняет как наблюдаемое увеличение вспышки с увеличением $I_{\text{возб}}$ и увеличением t_0 , так и уменьшение t_{max} с увеличением $t_{\text{возб}}$, а также постепенное исчезновение эффекта с повышением температуры. Однако приведенное объяснение, вполне согласуясь с тем фактом, что при увеличении концентрации марганца эффект вспышки исчезает (поскольку та интенсивность возбуждающего света, которая могла привести к „закупориванию“ умеренного количества центров активатора, недостаточна для „закупоривания“ большого количества центров), не позволяет понять, почему эффект исчезает при малых концентрациях марганца. Кроме того, остается необъясненным появление при повышенной температуре минимума свечения в промежутке между максимумом и стационарным свечением (рис. 1, в).

Феноменология явления наводит, с другой стороны, на мысль о том, что указанный эффект представляет наложение чистой вспышки свечения, вызываемой включением возбуждающего света, на монотонный процесс разгорания. Однако указать физический механизм такого явления пока не представляется возможным.

Авторы выражают искреннюю благодарность акад. С. И. Вавилову за интерес к работе и А. А. Черепневу за любезное предоставление образцов приготовленных им фосфоров.

Поступило
28 V 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Л. Левшин, ЖЭТФ, 17, 676 (1947). ² В. А. Ястребов, Тр. ФИАН, 3, 123 (1945). ³ Н. А. Толстой и П. П. Феофилов, Изв. АН СССР, сер. физ., 13, 211 (1949); ЖЭТФ, 19, 421 (1949).