

LUMINESZKÁLÁS ELMÉLETÉRE VONATKOZÓ ÚJABB KUTATÁSOK

SZIGETI GYÖRGY

Előadta az 1950. november 27-én tartott osztályülésen

Ebben a dolgozatban összefoglaló képet kívánunk adni azokról a kutatásokról, amelyeket az Egyesült Izzólámpa és Villamossági Rt. kutatólaboratóriumában (ma TKI III. sz. labor.) végeztünk. A mindinkább fejlődő fénycső- és katódsugárcsőgyártás szükségessé tette, hogy fluoreszkáló anyagok tanulmányozásával foglalkozzunk. Új anyagok kifejlesztése a jelenségek elméleti ismerete nélkül nehezen képzelhető el, igyekeztünk tehát a lumineszkáláskor lejátszódó folyamatok alapjaihoz hozzáférközni.

Az első idevágó méréseket és vizsgálatokat 1940-ben kezdtem, 1943-ban kapcsolódott be a munkába *Nagy Elemér*. A felszabadulás és a laboratórium újjáépítése után a tudományos kutatásnak az eddiginél sokkal nagyobb lehetősége nyílt meg előttünk. Ekkor vontuk be a munkába *Makai Endrét*, *Bodó Zalánt* és végül *Gergely Györgyöt*.

A vizsgálatokat főleg mangánnal aktivált cinkszilikátokon végeztük, de egyes esetekben vizsgálat tárgyává tettük az ugyancsak mangánnal aktivált cinkberilliumszilikátot és a mangánnal, valamint antimonnal aktivált mesterseges apatitot (kalciumklorofluorofoszfátot) is. Első feladatunk volt a fluoreszkáló anyagok spektrumának pontos felvétele. Miután a rendelkezésre álló König—Martens-féle spektrofotométer pontossága nem volt kielégítő, ki kellett dolgoznunk egy, a kompenzáció elvén működő spektrofotométert, amely fotomultiplier segítségével egy $20 \text{ \AA}$ szélességű sávban a fény intenzitásának kb. 0,5% pontosságú mérését tette lehetővé. Ezt a készüléket és általában a mérésre használt többi apparátusunkat *Nagy Elemér* részletesen ismerteti.

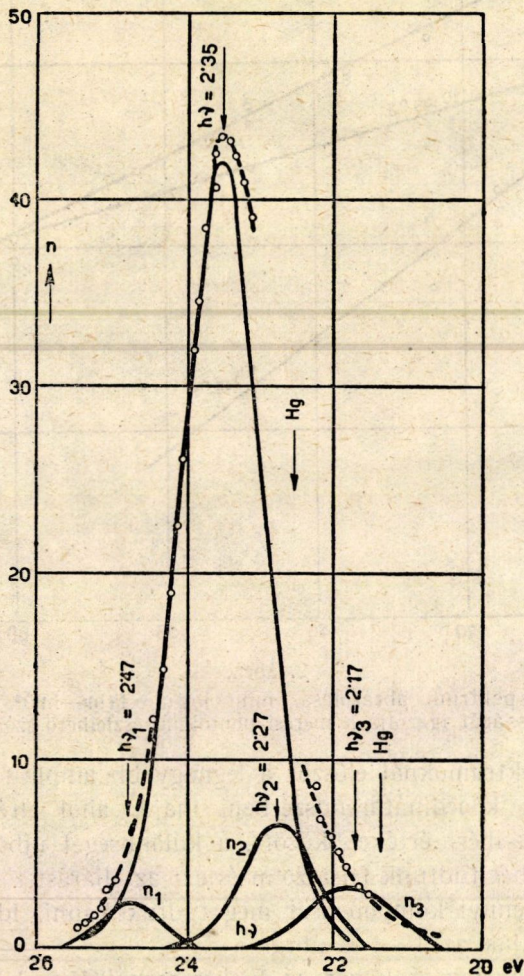
Méréseink első eredményeképpen megállapíthattuk, hogy a vizsgált anyagok spektruma abban az esetben, ha az emittált fotonok számát ábrázoljuk a frekvencia függvényében, Gauss-görbék összege gyanánt ábrázolható. Ez az egyszerű összefüggés legszembetűnőbben azon anyagoknál mutatkozott, amelyek spektruma, így pl. a cinkberilliumszilikaté, főleg egyetlen sávból áll. Ez az összefüggés a régebbi szerzőknek azért nem tűnt fel, mert az eddigi gyakorlat szerint nem a fotonok számát, hanem a fény intenzitását ábrázolták, és azt is főleg a hullámhossz függvényében. Ebben az ábrázolásban pedig az

általunk szimmetrikusnak felismert spektrum igen lényeges aszimmetriát mutat fel.

Ezt az összefüggést a legszembetűnőbben akkor észlelhetjük, ha a görbét oly koordináta-rendszerben ábrázoljuk, amelyben a Gauss-görbének egyenes felel meg, tehát az abszcissa a maximum helyétől mért frekvenciakülönbség négyzete, az ordináta pedig az emittált fotonok számának logaritmus. Látható, hogy az utóbbi esetben milyen pontosan reprezentálja az

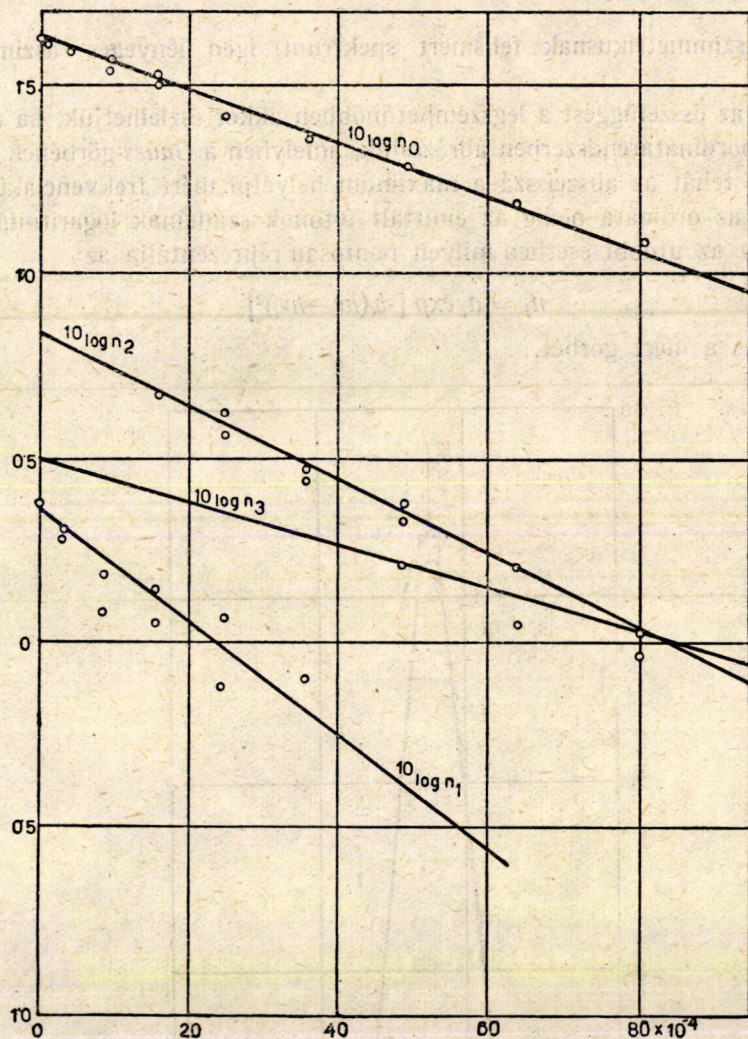
$$n_i = a_i \exp [-b_i(h\nu - h\nu_i)^2] \quad (1)$$

összefüggés a mért görbét.



1. ábra.

Mangánnal aktivált cinkszilikát emissziós spektruma. Az emittált fotonok számát (n) mint $h\nu$ függvényét ábrázolva, a spektrum egy főszávrá és három mellékszárva bontható.

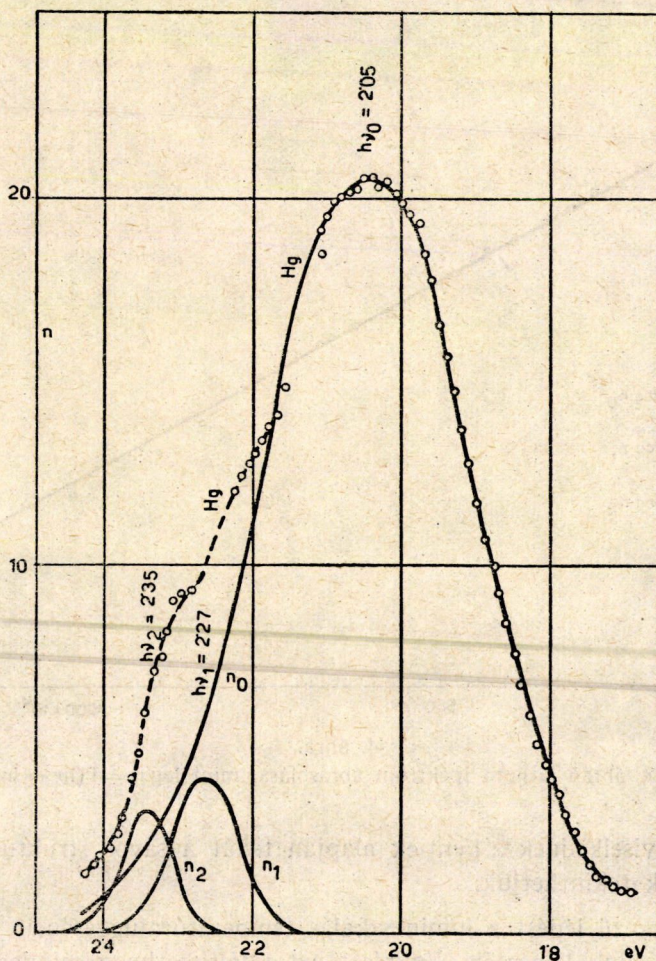


2. ábra.

Az 1. ábrán látható spektrum ábrázolása, mint $\log n = f(h\nu - h\nu_i)^2$. A Gauss görbékre való felbontás jogosságát igazolja a mérési pontoknál észlelhető szórás csekély volta.

Összetett spektrumoknál először a legnagyobb amplitudójú komponenszt ábrázoltuk a leírt koordináta-rendszerben, majd, ahol eltérés mutatkozott a Gauss-görbe és a mért értékek között, a különbséget újból ábrázolva, egy második Gauss-görbét tudtunk felrajzolni és ezt az eljárást többször ismételve, a spektrum valamennyi komponensét meg tudtuk kapni. Idevágó méréseink eredményeit mutatják az 1–4-es ábrák.

Ezen eredményeinket először az Elektrotechnikában,¹ majd a Műegyetemi Közleményekben² és a Journal of the Optical Society of America³ ban közzétettük.

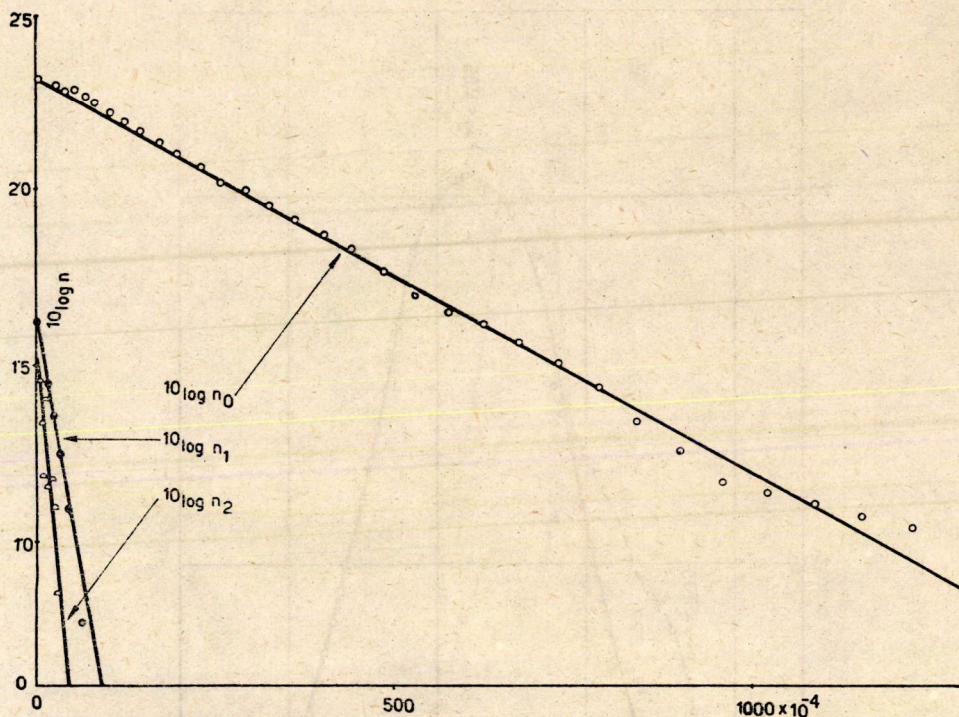


3. ábra.

Mangánnal aktivált cink-berillium-szilikát emissziós spektruma. A spektrum egy főcsávot és két mellécsávot tartalmaz.

Hasonló módon ki tudtuk mutatni a Gauss-görbékre való felbonthatóságot az irodalomban található igen sok különböző emissziós, abszorpciós, és gerjesztési spektrumra is, minden esetben akkor, ha a közölt görbéket átszámítottuk a fotonszám és a frekvencia függvényére.

Az általunk alkalmazott felbontás jogosult voltát újabban Schulman⁴ kétségbevonta, azonban egyrészt K. H. Butler^{5, 5a} a mi méréseinkével teljesen azonos eredményre jutott, másrészt pedig újabb méréseink során foszforeszcenciában sikerült az egyes sávokat egymástól teljes mértékben elválasztani.⁶ Ugyancsak igazolják méréseink és felbontási módunk helyességét azok a mérési eredményeink, amelyek szerint az egyes sávok hőmérséklet hatására külön-



4. ábra.

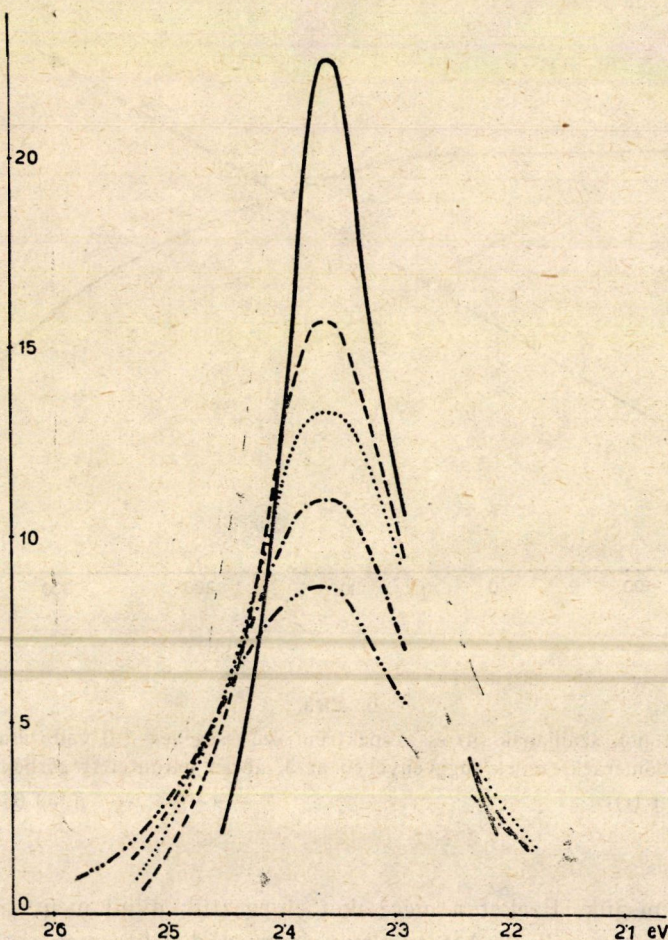
A 3. ábrán látható spektrum ábrázolása, mint $\log n = f(h\nu - h\nu_i)^2$

bőző módon viselkednek³. Fentiek alapján tehát a sávos struktúra létezését bizonyítottanak tekinthetjük.

A következő lépést a lumineszkálás temperaturafüggésének vizsgálatára irányuló méréseink képezték. Egyrészt azt találtuk, hogy minden egyes sáv a temperatura hatására mindinkább elszélesedik, másrészt pedig a kibocsátott fotonok száma a temperatura növelésével előbb állandó, majd igen gyorsan csökken (5. ábra). A fotonszám csökkenésének törvényszerűsége mindig leírható a következő formulával:

$$N = N_0 \frac{1}{1 + C \exp(-E/kT)}. \quad (2)$$

A mi méréseink eredményei teljesen egyeznek *Laskarev* és *Koszogonova*⁷ méréseivel és igazolják a fenti *Mott—Gurney* formulát⁸. A sáv szélességnek hőmérséklettől való függésére megállapítottuk azt, hogy igen tág határok között a sáv szélesség a hőmérséklettel lineárisan változik, igen magas hőmérsékleten esetleg annál szélesebb. A sáv szélesség változása általában kb. 1,5—1,7 *kT* nagyságrendű. Extrapolálva méréseinket 0 abszolút hőmérsékletre, mindig



5. ábra.

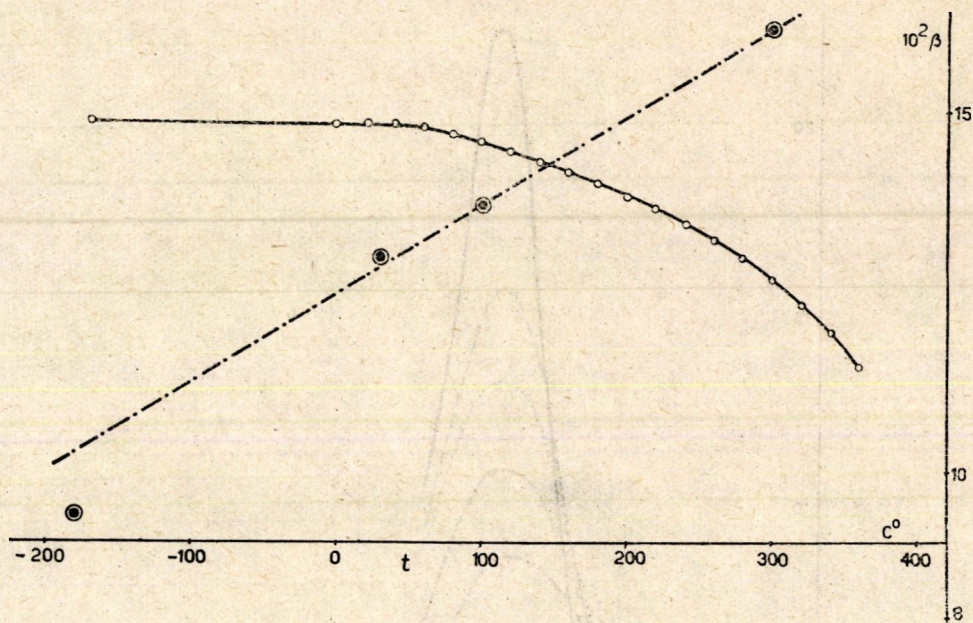
1 % Mn-al aktivált cinkszilikát emissziós spektrumának változása növekvő hőmérséklettel

— T = 100° K
 - - - T = 300° K
 . . . T = 400° K

— · — · T = 500° K
 — · — · T = 600° K

arra az eredményre jutunk, hogy a sávok szélessége ott is véges, tehát a sávok nem tekinthetők kiszélesedett vonalnak (6. ábra).

Ezek a felismerések akkor nyertek mélyebb értelmet, amikor összevetettük a porok elektromos sajátságainak vizsgálatával. A régebbi irodalomban általában szokás volt vizsgálni a foszforeszkáló és fluoreszkáló anyagoknak elektromos vezetőképességét és dielektromos állandóját a gerjesztés függvényében. Előzetes megfontolásaink arra vezettek, hogy a por viselkedésére fentieknél sokkal jellemzőbb képet kell kapnunk, ha az anyagok dielektromos



6. ábra.

Az emittált fotonok számának (n) és a spektrum szélességének (β) változása a fluoreszkáló por hőmérsékletének függvényében az 5. ábrán feltüntetett görbék alapján

—○—○— $n = f(t)$

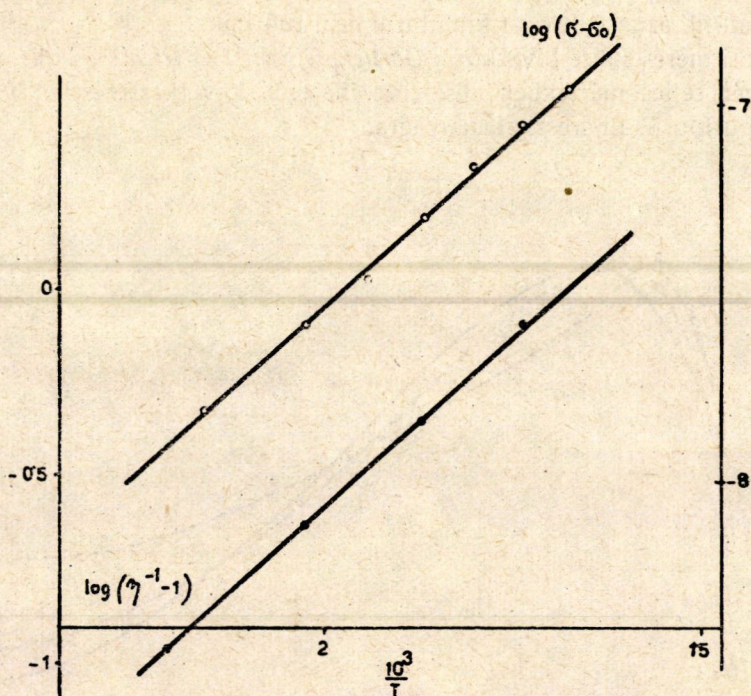
— . —○— . — $\beta = f(t)$

veszteségeit mérjük. Ezeket a méréseket elvégeztük mind megvilágítás alatt, mind megvilágítás nélkül. Azt találtuk, hogy a dielektromos veszteségekből (pl. 20 Mc-nál mérve) kiszámíthatunk egy, a szóbanforgó anyagra jellemző vezetőképességet, amely több nagyságrenddel nagyobb, mint az egyenárammal mért vezetőképesség. Míg azonban az egyenárammal mért vezetőképesség a megvilágításnak volt függvénye (Randall⁹, Garlick és Gibson¹⁰), addig a dielektromos veszteségek alig függtek a megvilágítástól. További kísérleteink rávezettek arra, hogy elektronvezetés csak gerjesztés alatt és foszforeszcencia közben észlelhető, míg a dielektromos veszteségek a por fluoreszkáló képességével függenek össze. Ezek felismerésével mérősortozatot végeztünk a dielektromos veszteségeknek a temperatura függvényében történő meghatározására. A dielektromos veszteségeket az alábbi mérősortozatban megvilágítás nélkül, tehát gerjesztetlen porokon mértük. Azt találtuk, hogy a szobahőmérsékleten, besugárzás nélkül, tehát sötétben levő poron mért dielektromos veszteségek különböző cinkszilikátpéldányoknál kb. arányosak a por világítóképességével. Ezek a veszteségek bizonyos határig a temperaturától függetlennek mutat-

koztak. Egy adott (egyes poroknál különböző, kb. 60—200° C) temperatura felett azonban a dielektromos veszteségek rohamosan növekedni kezdtek. Ezek a növekvő veszteségek észleleteink szerint a temperaturával exponenciálisan növekedtek. A dielektromos veszteségek egész lefolyását az alábbi formulával tudtuk pontosan leírni^{1, 2, 3, 11}:

$$\sigma = \sigma_0 + A \exp (-E/kT). \quad (3)$$

A dielektromos veszteségek és a fénycsökkenés közötti összefüggés onnan vált nyilvánvalóvá, hogy a két jelenség temperaturafüggését leíró exponenciális kitevője ugyanannál a pornál azonos (7. ábra).



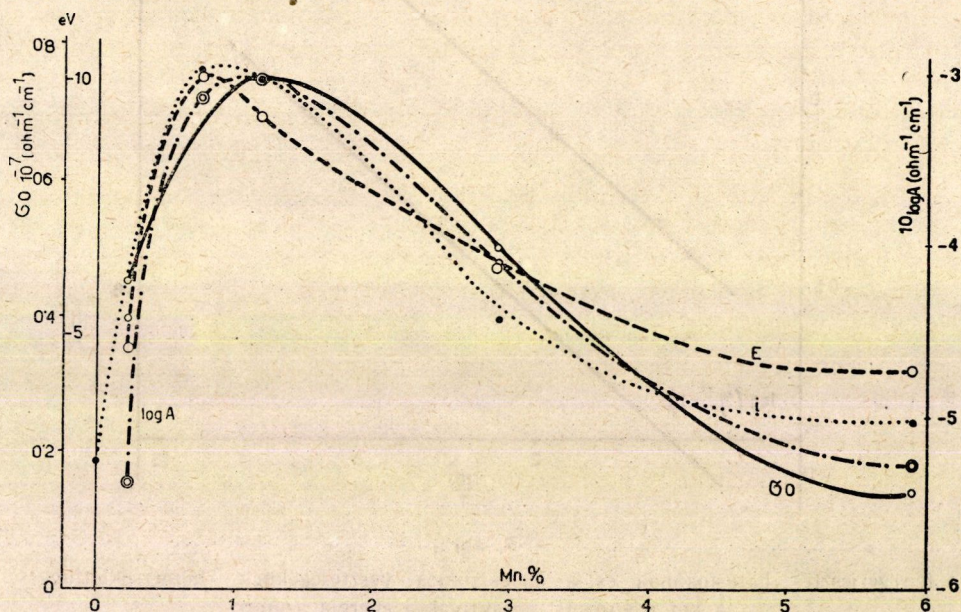
7. ábra.

A fénygerjesztés hatásfokának és a dielektromos veszteségeknek hőmérsékletfüggése.
A két jelenségnél az aktiválási energia azonos.

Mivel azt tapasztaltuk, hogy a hőmérséklet növelésével a dielektromos veszteség megnő, és ez a növekedés a fénycsökkenéssel párhuzamosan történik, megkísérelhetjük a fénycsökkenés okát a dielektromos veszteség növekedésének okával összekapcsolni. Ha a dielektromos veszteség növekedésének oka az exponenciálisan növekedő számú dipólusokban keresendő, megkísérelhetjük ezen

dipólusokat tekinteni a fénycsökkenés okának, azzal a legegyszerűbb feltevessel, hogy ezek a dipólusok a világító centrumokkal a gerjesztő ultraibolya elnyelésében konkurálnak. Ezt az elképzelést támogatja az a tény is, hogy méréseink szerint az aktiválatlan anyag ultraibolyasugárzást nem abszorbeál, nem világít és dielektromos vesztesége sincs. Azt találtuk, hogy az ultraibolya abszorpció — és természetesen a világítóképesség is — a vizsgált anyagnál az aktivátor jelenlétéhez van kötve. Ugyanugy, aktivátort tartalmazó anyagnál lehetett csak észlelni a mért dielektromos veszteségeket, melyeknek a temperaturától független része az anyag világítóképességével volt arányos és a temperaturától függő része pedig a világítóképességnek a temperatura növelésekor mutatkozó csökkenésnek felelt meg. Meg kell még említenünk, hogy egyenáramú mérésekkel a vizsgált anyagon vezetőképeséget, ill. azon változást kimutatni nem tudtunk.

Fenti méréseinkre hivatkozik *Garlick, Gibson*¹² és *Riehl*¹³, akik, méréseink helyességét teljes mértékben elismerve, hasonló következtetéseket vonnak le cinkszulfid típusú fluoreszkáló anyagra.



8. ábra.

Az aktivátor mennyiségének hatása a lumineszkálásra és a dielektromos veszteségre.

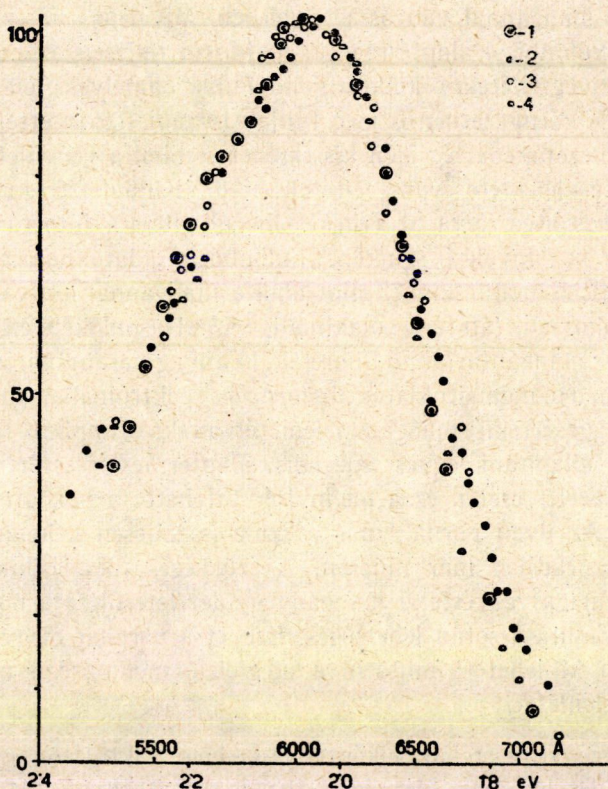
- i a fény intenzitása
- E ————— a fénycsökkenés és a dielektromos veszteségek hőfokfüggésére jellemző aktiválási energia
- σ_0 ————— a dielektromos veszteségek hőfoktól független része
- σ_∞ - - - - - a $T = \infty$ hőfokra extrapolált dielektromos veszteség az aktivátorkoncentráció függvényében.

E vizsgálatok után természetszerűleg felmerült a kérdés, vajjon mi idézi elő ezen dipólusok fellépését. Tekintettel arra, hogy a temperatúrától független dipólusok fellépése, amely a világítóképességgel halad párhuzamosan, az aktivátor jelenlétéhez van kötve és az aktivátorként beadott kétvegyértékű mangán mennyiségével kezdetben nő, majd később csökken³ (8. ábra); fel lehet tételezni, hogy e dipólusok létezése nem a kétvegyértékű, hanem valamely más formában jelenlevő mangánnal van összefüggésben. Mivel az emissziós sáv helyzete és szélessége különböző alaptérrácsnál majdnem teljesen azonosnak bizonyult, olyan mangánvegyületekre kellett gondolnunk, amelyek jellegzetes nívóikat en különböző környezetben is meg tudják tartani. Tekintettel a temperatúrától független vezetőképesség igen kis értékére, ebből a vegyületből is csak igen kis mennyiség jelenléte volt feltételezhető. Különböző mangánvegyületek spektrumát vizsgálva, arra az érdekes megállapításra jutottunk, hogy a permanganát ionok elnyelési színe különböző oldatokban azonos helyeken mutat abszorpciós maximumot, mint ahol a mangánnal aktivált cinkszilikátok fluoreszkálásakor emittált fénye maximális^{14, 15}. Hasonlóképpen megállapítottuk azt is, hogy sok mangántartalmú fluoreszkáló anyag narancsvörös emissziós sávja teljesen azonos a manganátoldatok abszorpciós spektrumában mutatkozó sávval (9. ábra). Magasértékű mangán jelenlétét makroszkopikus mennyiségekben meg tudtuk állapítani egyes speciális alaptérrács-összetételű anyagokban. Megfelelő hőkezelés esetén ez a mennyiség kitehette a beadott összes mangán $\frac{1}{3}$ részét is. Az ilyen porok már a színe is teljesen kékeszöld, és világítóképessége gyakorlatilag már nincsen. A szükséges (becslésünk szerint 10^{-3} % mennyiségű) magasvegyértékű mangánvegyület létesülése a normális, jól világító porok előállítása során lehetséges. Ezeket a porokat megvizsgálva, kémiai úton valóban ki lehetett mutatni a megfelelő mennyiségű magasvegyértékű mangánion jelenlétét.

Fentiek szerint tehát elképzelhető, hogy aktivátor gyanánt beadott mangánvegyületnek csak kis részét (10^{-3} — 10^{-4}) kitevő $(MnO_4)^-$, illetőleg $(MnO_4)^{2-}$ csoportok szerepelnek. Ezek mennyisége nagyságrendben azonos a cinkszulfidnál aktivátor gyanánt működő Ag, vagy Cu mennyiségével.

A sávok struktúrák tárgyalása során említettük, hogy az egyes sávok foszforeszcenciában különböző viselkedést mutatnak. Ezen tulajdonságok vizsgálatát egyrészt ultraibolyával történt gerjesztéssel, másrészt pedig katód-sugaras gerjesztéssel végeztük. Mérési módszereink két lényeges újítást tartalmaztak: 1. sikerült pontosan megmérni nagyságrendben néhány μsec ideig tartó katód-sugárgerjesztés alatt a fény növekedését, majd utána kialvását, és így képet kaphattunk olyan gyors processzusokról, amelyek eddig hozzáférhetetlenek voltak; 2. multiplier alkalmazása esetén fel tudtuk venni a foszforeszcencia egy adott időpillanatában a teljes spektrumot. A hosszú (0,1 sec, vagy ennél hosszabb) időtartamú foszforeszcenciát *Randall* és munkatársai⁹

igen alaposan megvizsgálták, ezzel szemben a rövid ideig tartó részt az összes szerzők egyetlen exponenciális görbével próbálták leírni. A laboratóriumunkban alkalmazott módszer segítségével sikerült ezt az eddig egységesnek tartott komponenst három különböző exponenciális görbére felbontani¹⁶, melyek idő-

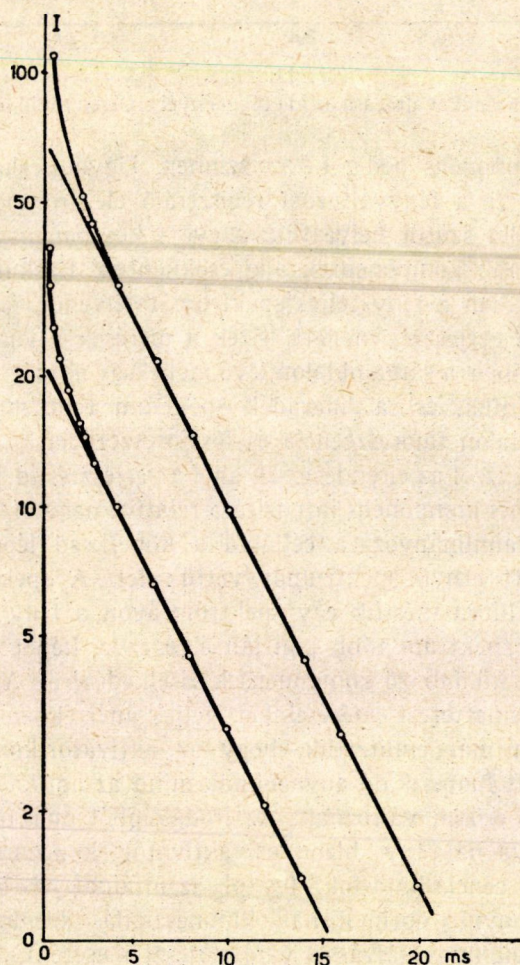


9. ábra.

Különböző cinkberilliumszilikát minták (2–3), cinkborát (4) spektruma és alkalikus közegben oldott káliummanganát abszorpciós tényezője (1), a hullámhossz függvényében.

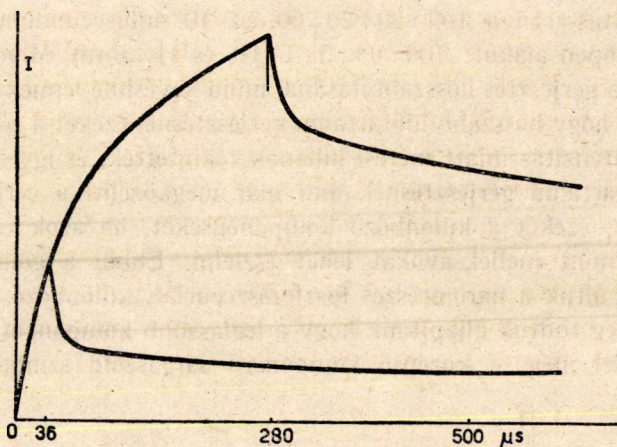
állandói rendre : 200 (ez volt ismert), kb. 2000 és kb. 80 000 sec^{-1} . Megállapítottuk, hogy a gerjesztés rövidítésével az aránylag gyorsabb processzusok lépnek előtérbe. Amennyiben feltételezzük azt, hogy ez a három processzus egymástól független, akkor az ismert időállandókból visszszámolva, 1 μsec –10 msec közti összes gerjesztésre az egyes komponensek amplitúdóit kiszámíthatjuk. Ezeket nagy pontossággal a kísérletekkel megegyezőnek találtuk. Például 1 mikrosekundum gerjesztésnél a teljes fény, a lassú, közepes és igen gyors kompo-

nensek intenzitás-aránya $100 : 20 : 20 : 60$, ez 10 millisecundum gerjesztésnél a következőképpen alakul: $100 : 94 : 5 : 1$ (10. és 11. ábra). Mivel a gyorsabb komponensek a gerjesztés hosszabbításánál mind kevésbé lépnek fel, ez magyarázza meg azt, hogy hosszabb időtartamú gerjesztésnél ezeket a régebbi kutatók a kis többletintenzitás miatt mérési hibának tekintették, és így elhanyagolták. A hosszú időtartamú gerjesztésnél, ami már megközelíti a gerjesztés egyensúlyi állapotát, ezeket a különböző komponenseket, ha azok esetleg színben különböznek, mint melléksávokat lehet észlelni. Ebből a gondolatmenetből kiindulva vizsgáltuk a háromrészes foszforeszcenciát, különböző szűrők közbeiktatásával. Meg tudtuk állapítani, hogy a leglassúbb komponens a cinkszilikát fősávjának felel meg, a középső komponens sárgászöld színben fluoreszkál,



10. ábra.

A cinkszilikát foszforeszkálásának intenzitása az idő függvényében, hosszú gerjesztés után



11. ábra.

A cinkszilikát világításának változása az idő függvényében, igen rövid idejű gerjesztés esetén.

a leggyorsabb komponens pedig kékes színben. Ugyanis, ha a katódsugárral gerjesztett foszfor és a fényváltozást regisztráló elektronsokszorozó közé pl. a kéket elnyelő zöld szűrőt helyeztük, a gyors komponens majdnem teljesen eltűnt, míg a lassabb komponensek alig csökkentek. Ezekután megpróbáltuk az egyes időpontokban a fény teljes spektrumát felvenni, forgótárcsára alkalmazott ultraibolya gerjesztés mellett. Ezek a mérések a várt eredményt szolgáltatották, amennyiben a sárga oldalon levő melléksávok már 3 msec foszforeszcencia után eltűntek, és a maradék spektrum teljesen szimmetrikusnak látszott. A kék oldalon fluoreszcencia és foszforeszcencia között nem tudtunk különbséget találni ezzel az elrendezéssel, ahol a gerjesztés ideje aránylag hosszú és ennél fogva a gyors komponens intenzitása relatíve nagyon kicsi volt. A viszonyok alaposabb tanulmányozása céljából a következő lépésben egy katódsugárral gerjesztett ernyő spektrumát vettük fel. A spektrográfot egy-egy hullámhosszra beállítva mértük egy spektrumsávon a fény időbeli lefolyását. Ezt elég sűrűn, a spektrum több pontján elvégezve, képet kaptunk az egyes hullámhosszakon a különböző komponensek viselkedéséről. Az így kapott eredmények a fent ismertetett méréseinket teljes mértékben alátámasztották.

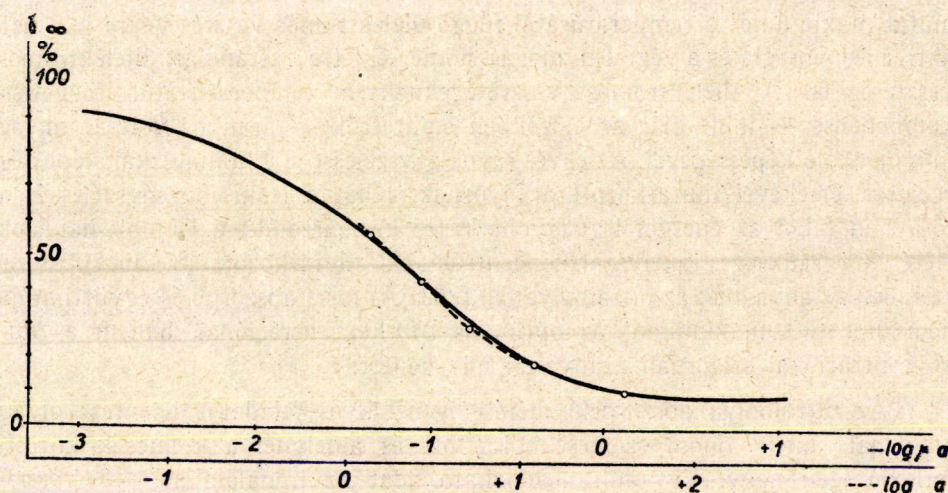
A fentiekben már említettük, hogy az aktivátor-koncentráció változtatásával a vizsgált fuoreszkáló anyagoknak mind az optikai, mind az elektromos tulajdonságai erősen változnak. Az irodalomból már rég közismert volt, hogy minden anyagnál egy bizonyos aktivátor koncentrációnál érhető el a legjobb lumineszcencia-hatásfok. Így pl. az általunk vizsgált cinkszilikátoknál 1% *Mn* bizonyult optimálisnak lumineszkálás szempontjából (2537 Å hullámhosszú ultraibolyasugárzással való gerjesztés esetén). Az egyes tulajdonságokat alaposabban megvizsgálva, azt találtuk, hogy a fényhatásfoknak a változásával párhuzamosan változik, és ezzel azonos *Mn*-koncentrációnál

mutat maximumot a temperaturától függő dielektromos veszteségekre jellemző aktiválási energia és a végtelen magas hőmérsékletre extrapolált dielektromos veszteség is. A dielektromos veszteségeknek a temperaturától független komponense — mint már az előzőekben említettük — arányos volt az anyag lumineszkáló képességével. Az egyes sávok sáv szélessége a lumineszkálóképesség reciprokéval mutatkozott arányosnak, tehát a legkisebb sáv szélesség a fő sávban (ahol az energia legnagyobb része kisugárzódik) a legjobb hatásfok eléréséhez szükséges aktivátor-koncentrációnál mutatkozott (8. ábra). Ezzel szemben az anyagnak az ultraibolyában (2537 Å) mért abszorpciós együtthatója nem mutatott maximumot az optimális *Mn*-koncentrációnál, hanem a *Mn*-koncentrációval szigorúan arányosan növekedett.

Az ultraibolya abszorpció mérése igen súlyos feladatot jelentett olyan anyagnál, amely finom szemcsékből állott és amelynél a szemcsék közötti reflexió igen nagy. Egyedüli megbízható adat az irodalomban — *Kröger*¹⁷ régebbi és eléggé bizonytalan, tisztán kvalitatív méréseitől eltekintve — *Brumberg* és *Pekerman*¹⁸ szovjet tudósok közleménye, akik *ZnS* egykristály abszorpció együtthatóját mikroszkóp és spektrográf kombinációval határozták meg. A rendelkezésünkre álló anyag azonban olyan természetű volt, hogy ebből még mikroszkópon megfigyelhető egykristályt sem tudtunk növelni. Az egész problémát olyan módon sikerült megoldani, hogy a közvetlen abszorpciómérés helyett a poralakú anyag diffúz-reflexióját mértük, a szemcsenagysághoz képest igen vastag réteg esetén. Ez esetben a rétegen áthatoló sugárzás 0-nak volt vehető, és a reflektált fény mennyisége alapján az abszorpciós tényező kiszámítható volt. A számítás kb. 10% pontossággal egyezett ismert abszorpciós tényezőjű anyagokon végzett diffúz reflexiós ellenőrző mérésekkel.

Arra az esetre, midőn a vizsgált anyag szemcsenagysága homogén és a szemcsék alakja azonos, a számítást egyszerűen el lehet végezni (12. ábra). A mérésekhez szükséges homogén szemcsenagyságú anyagot ülepítéssel állítottuk elő, és a szemcsenagyságot mikroszkóppal ellenőriztük. A reflexiómérés segítségével kiszámított abszorpciós együttható a következőnek adódott ki: 1% *Mn* tartalmú *Zn* szilikátra $\mu = 600 \text{ cm}^{-1}$. Az abszorpciós tényező a *Mn* koncentrációval arányosnak mutatkozott. 1% *Mn*-tartalmú *Cd*-borátra: $\mu = 200 \text{ cm}^{-1}$, 25 °C-nál és $\mu = 2400 \text{ cm}^{-1}$, 300 °C-nál mérve. 2% *Sb* és 3% *Mn*-nal aktivált mesterséges apatitra: $\mu = 300 \text{ cm}^{-1}$.

Nagyon fontosnak tartjuk méréseinknek azt az eredményét, hogy az aktiválatlan *Zn*-szilikát elnyelési tényezője 2537 Å hullámhossznál gyakorlatilag elhanyagolható (60 cm^{-1} -nél kisebb), ami azt jelenti, hogy a legjobban világító pornál az abszorpciónak legfeljebb 10%-a történik az alaptérrácson. Azonban megállapítható volt, hogy ez a mintánk nem volt teljesen mentes *Mn* és feltehetőleg egyéb szennyezésektől. Tiszta anyagnál a valódi abszorpciós együttható ennél feltétlenül csak kisebb lehet. Hasonló viselkedést mutattak



12. ábra.

A mért (— o — o —) és számított (—) diffúz reflexió (γ) az abszorpciós tényező (μ) és a szemcsenagyság (a) függvényében.

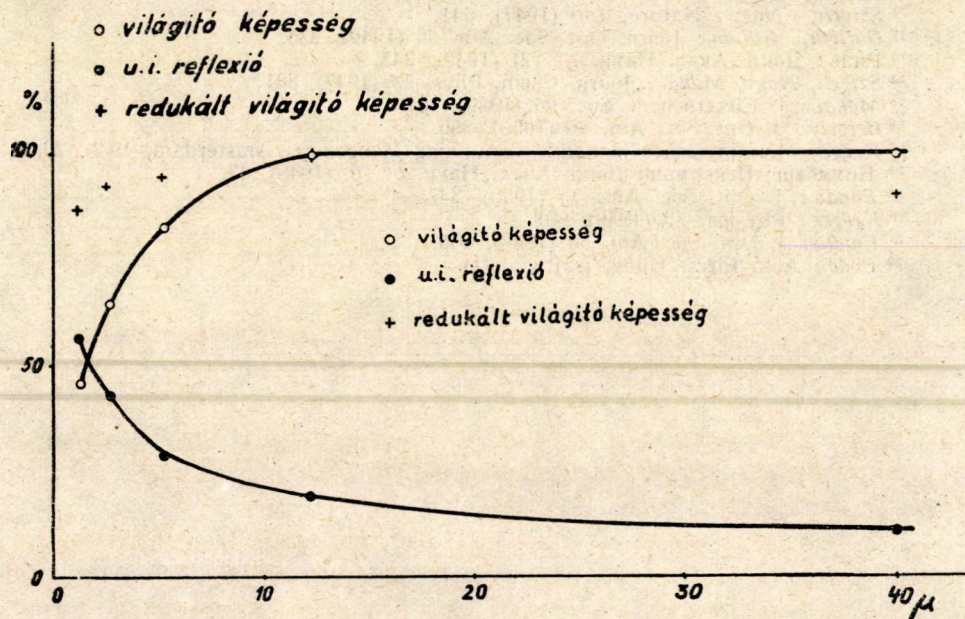
az apatitok is, ahol a *Sb* aktivátor mennyiségének csökkentésével, szintén erősen csökkent az ultraibolya-abszorpció. Érdekes itt megemlíteni, hogy az apatitoknál az ultraibolya-abszorpciót nem a *Mn* okozza, hanem a *Sb*. *Sb* nélküli apatit ultraibolya-sugárzás hatására egyáltalán nem is fluoreszkál (mert hiszen nem is nyeli el az ultraibolyát), ezzel szemben katódsugarak hatására a világító-képesség az adagolt *Mn*-nak megfelelő.

Fentiek megerősítik azt a következtetést, hogy az ultraibolya elnyelésében az aktivátor és alaptérrács együttesen játszanak szerepet. Bizonyos alapanyagok az aktivátor gyanánt használt *Mn*-t képessé teszik arra, hogy az ultraibolyát elnyelje, más anyagok viszont nem; ezeknél az abszorpció előidézésére második, külön aktivátort kell beadagolni. (Az említett apatitokon kívül ilyen anyagok még a *Ca*-szilikát¹⁹, vagy *Sr*-foszfát²⁰, vagy *ZnF₂*²¹ stb., ahol a *Mn*-on kívül, amely az emisszióban vesz részt, a kellő ultraibolya abszorpció elérése céljából a *Sb*-t, vagy *Pb*-t szokás adagolni.) Az emittált fényben, függetlenül az abszorpció mechanizmusától, minden esetben mutatkozik a *Mn*-ra jellemző színek, és az emittált fény intenzitása egy adott *Mn*-mennyiségnél mutat optimumot.

Ismeretes az, hogy egyes fémek, pl. *Fe*, *Ni* stb. igen kis mennyiségben képesek arra, hogy a fluoreszkálás határfokát rendkívül mértékben lerontsák. Az ú. n. »killer« mechanizmus vizsgálatára először azt néztük meg, hogy ezek az anyagok növelik-e az abszorpció-képességet, és olyan mértékben-e, hogy a fénycsökkenést csupán a killer által elnyelt ultraibolya és a killer által elnyelt látható fény okozza-e. Méréseink segítségével meg tudtuk állapítani, hogy pl. vasnál az abszorpció az ultraibolyában olyan erősen megnő, hogy ez az effektus

már elegendőnek látszik a killer-hatás magyarázatára. Vagyis kb. 0,2% nagyságrendű *Fe* ultraibolya abszorpciója összemérhető a százalék nagyságrendű *Mn* által előidézett abszorpcióval. Amíg azonban a *Mn* által abszorbeált ultraibolya-sugárzás átalakulhat látható fénné, addig a vas által elnyelt ultraibolyánál ilyen átalakulást kimutatni nem sikerült.

Az utolsó nagyobb kérdés, amivel részletesen foglalkoztunk, a szemcsenagyságnak a világítóképességre való hatása volt. Az irodalomban számos egymással ellentmondó nézet terjedt el a szemcsenagyságnak fénycsökkenést



13. ábra.

A világítóképesség és a reflexiós tényező függése a por szemcsenagyságától. Ha a reflexiós tényező megnövekedése miatt előállott abszorpciósökkenést leszámítjuk, kapjuk az u. n. redukált világítóképességet.

előidéző hatására vonatkozólag. Az általunk részletesen vizsgált cinkszilikátra és apatitokra megállapítottuk²², hogy a kisebb szemcse kisebb világítóképessége onnan ered, hogy a kisebb méretű szemcsén a gerjesztő ultraibolya egy része áthatol, illetőleg a szemcsehatárokon reflexiót szenved. Berendezést készítettünk egyes szemcsék világítóképességének mérésére, és megállapítottuk, hogy mikroszkóp alatt a kis szemcse valóban gyengébben világít és ezt számszerűleg szemcsénként külön-külön le is mértük. Összevetve a mért fényerőket az ugyancsak mért ultraibolya abszorpcióval és reflexióval, azt találtuk, hogy a látható fény csökkenése nagyrészt az abszorpció csökkenésére vezethető vissza (13. ábra).

Távközlési Kutató Intézet,
Budapest.

IRODALOM

- ¹ Szigeti : Elektrotechnika, 4—5. sz. (1947)
- ² Szigeti, Nagy : Műegyetemi Közlemények, 1 (1948), 117.
- ³ Nagy : J. Opt. Soc. Am. 39 (1949), 42.
- ⁴ Schulman : J. Opt. Soc. Am. 40 (1950), 622.
- ⁵ Butler : J. Electrochem. Soc. 93 (1948), 143.
- ^{5a} Butler : J. Electrochem. Soc. 97 (1950), 265.
- ⁶ Nagy : J. Opt. Soc. Am. 40 (1950), 407.
- ⁷ Лашкарев, Косогонова : Докл. Акад. Наук. 54 ((1946), 2.
- ⁸ Mott—Gurney : Luminescence (Trans. Far. Soc.), 1939, 69.
- ⁹ Randall, stb. : Proc. Roy. Soc. 184 (1945), 350.
- ¹⁰ Garlick, Gibson : Proc. Roy. Soc. 188 (1946), 485.
- ¹¹ Szigeti, Nagy : Nature, 160 (1947), 641.
- ¹² Garlick, Gibson : Journ. Opt. Soc. Am. 39 (1949), 935.
- ¹³ Риль : Докл. Акад. Наук. 67 (2) (1949), 245.
- ¹⁴ Szigeti, Nagy, Makai : Journ. Chem. Phys. 15 (1947), 881.
- ¹⁵ Makai : J. Electrochem. Soc. 95 (1949), 107.
- ¹⁶ Gergely : J. Opt. Soc. Am. 40 (1950), 356.
- ¹⁷ Kröger : Luminescence in Solids Containing Manganese, Amsterdam, 1940. 20. l.
- ¹⁸ Брумберг, Пекерман : Докл. Акад. Наук. 61, 6. (1948), 43.
- ¹⁹ Fönda : J. Opt. Soc. Am. 40 (1950), 347.
- ²⁰ Kröger : Physica, 15 (1949), 801.
- ²¹ Fönda : J. Opt. Soc. Am. 38 (1948), 665.
- ²² Bodó : Acta Phys. Hung. (sajtó alatt).