

**ДЕЙСТВИЕ ВЗРЫВА НА ВЕЩЕСТВО.**

**ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ СУЛЬФИДА ЦИНКА ПОСЛЕ  
ДИНАМИЧЕСКОГО СЖАТИЯ**

*С. С. Бацанов, А. И. Лапшин*

*(Новосибирск)*

Для изучения образующихся при ударном сжатии фаз представляется целесообразным привлечение новых высокочувствительных физических методов, в частности люминесценции.

Люминесценция неорганических веществ наблюдалась в момент прохождения ударных волн на примере  $\text{SiO}_2$  [1] и изучалась после ударного воздействия для  $\text{ZnS}(\text{Cu})$  — фосфора [2, 3]. Но активирующие примеси — ионы меди — затрудняют понимание наблюдаемых явлений, так как неизвестно, какие изменения происходят с медью и в какой степени это отражается на интегральных свойствах кристаллофосфоров. Поэтому было предпринято люминесцентное изучение последствий взрывного сжатия на чистом сульфиде цинка.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Методика проведения взрывного воздействия описана в работе [4]. Материалом для изготовления ампул служили сталь и медь. Некоторая часть использованных ампул была покрыта электрохимическим путем никелем. Количество ВВ (гексогена) варьировалось от 10 до 150 г, но основная часть работы была проведена с зарядами 100 г.

Спектры люминесценции снимались с помощью монохроматора УМ-2 с фотоумножителем ФЭУ-33. Люминесценция возбуждалась ртутной линией 365  $m\mu$ . Для визуальных наблюдений использовался люминесцентный микроскоп, представляющий комбинацию микроскопа МБИ-6 с люминесцентным осветителем ОСЛ-1.

В работе был использован сульфид цинка люминофорной чистоты. Рентгенограммы снимались в камере РКД-57 на медном излучении.

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ**

После взрывного воздействия  $\text{ZnS}$  либо сохраняет свою светло-желтую окраску, либо приобретает темно-серый цвет. Потемнение вещества наблюдается при плотности заполнения ампулы веществом менее 35% от ее объема.

Из рентгенографических данных выяснилось, что в результате динамического сжатия происходит фазовый переход сульфида цинка из сфалеритной формы в вюрцитную.

В рентгенограммах обжаренного ZnS появляются линии, характерные для элементарного цинка. По-видимому, его образование и является причиной потемнения вещества при взрывном воздействии. Это подтверждается очень быстрым (менее минуты) потемнением поверхности взорванного ZnS, сохранившего свою прежнюю светлую окраску, при облучении светом лампы ПРК-4 без светофильтра, что не происходит с

исходным веществом. Потемневшая поверхность имеет характерный металлический блеск.

Можно предположить, что промежуточная стадия процесса, ведущая к выделению элементарного цинка, приводит к образованию одновалентного цинка, это, в частности, следует из работы [3], в которой по крайней мере частично наблюдаемый парамагнетизм обусловлен превращением решетки основания этого фосфора.

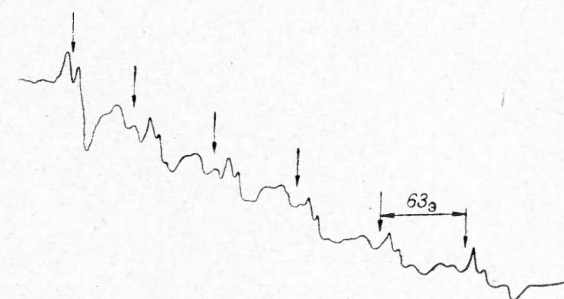


Рис. 1. Спектр ЭПР сульфида цинка после взрывного воздействия  $T=298^\circ\text{K}$ .

словлен превращением решетки основания этого фосфора.

Действительно, спектр ЭПР взорванного ZnS состоит из шести примерно одинаковых по интенсивности полос из-за сверхтонкого взаимодействия неспаренных электронов с моментом ядра  $\text{Zn}^{67}$  (ядерный спин  $i=5/2$ , рис. 1). Взаимодействие с решеткой гексагонального сульфида цинка приводит к расщеплению каждой из этих полос на пять компонент. Этот спектр согласуется с данными работы [5].

Концентрация цинка в исходном веществе меньше стехиометрической из-за наличия элементарной серы, однако прокаливание ZnS под вакуумом, когда содержание цинка и серы становится соответствующим его стехиометрическому составу, на результаты влияния не оказывает (см. таблицу). Плотность вещества, измеренная пикнометрически, после взрыва практически осталась неизменной:  $3,85 \pm 0,03$  у исходного и  $3,89 \pm 0,02 \text{ г/см}^3$  у взорванного.

Сульфид цинка люминофорной чистоты не люминесцирует. Подвергнутый действию динамического сжатия он приобретает способность ярко фотолюминесцировать. Нелюминесцирующей частью является тонкий слой вещества, непосредственно соприкасающийся со стенками ампулы; интенсивность фотолюминесценции ZnS также мала в потемневшем центральном канале.

При наблюдениях свечения фосфора под люминесцентным микроскопом оказалось, что оно у отдельных зерен оказывается либо голубым, либо светло-зеленым, причем нет кристаллов с промежуточными цветами. «Голубые» зерна послесвечения не обнаруживают, «зеленые», напротив, имеют длительное послесвечение. Размеры зерен у обжаренного вещества больше, чем у исходного, и «зеленые» зерна крупнее «голубых». Интенсивность люминесценции отдельных зерен различна. В крупных сростках встречаются голубые или зеленые поля на зеленом или голубом фоне соответственно.

Тот факт, что центры голубого и зеленого свечений расположены неравномерно по веществу, а в разных зернах, свидетельствует о том,

Состав сульфида цинка после взрывного воздействия

Вид	Цинк, %	Сера сульфидная, %
Исходный	$65,28 \pm 0,07$	$32,30 \pm 0,03$
Взорванный	$65,27 \pm 0,07$	$32,56 \pm 0,15$
Теоретический	67,09	32,91

что вся масса вещества взрывному воздействию подвергается неравномерно. Может быть, это происходит из-за различной ориентации кристаллографических осей зерен по отношению направления распространения ударной волны.

В работах [4, 6, 7] было обнаружено, что под действием взрыва в веществе происходит изменение атомной и электронной структуры и материал, из которого изготовлена ампула, проникает в обжимаемое вещество. Оба эти эффекта могут быть причиной люминесценции. Но в случае активации сульфида цинка металлами, его спектрлюминесцентные свойства сильно зависят от их природы. Поэтому для выяснения влияния материала ампулы на люминесценцию ZnS были взяты ампулы из стали, меди и стали, покрытой никелем; вещество изолировалось от стенок ампулы алюминиевыми прокладками и кварцевым стеклом. Во всех случаях никакой разницы в люминесценции обнаружено не было. По-видимому, если активирование материалом ампулы и происходит, то в очень незначительной степени и люминесценция определяется в основном микродефектами, возникающими в решетке ZnS при взрывном воздействии.

Важнейшей характеристикой центров люминесценции являются спектры излучения. На рис. 2 представлены спектры люминесценции сульфида цинка, подвергнутого взрывному воздействию в медной и

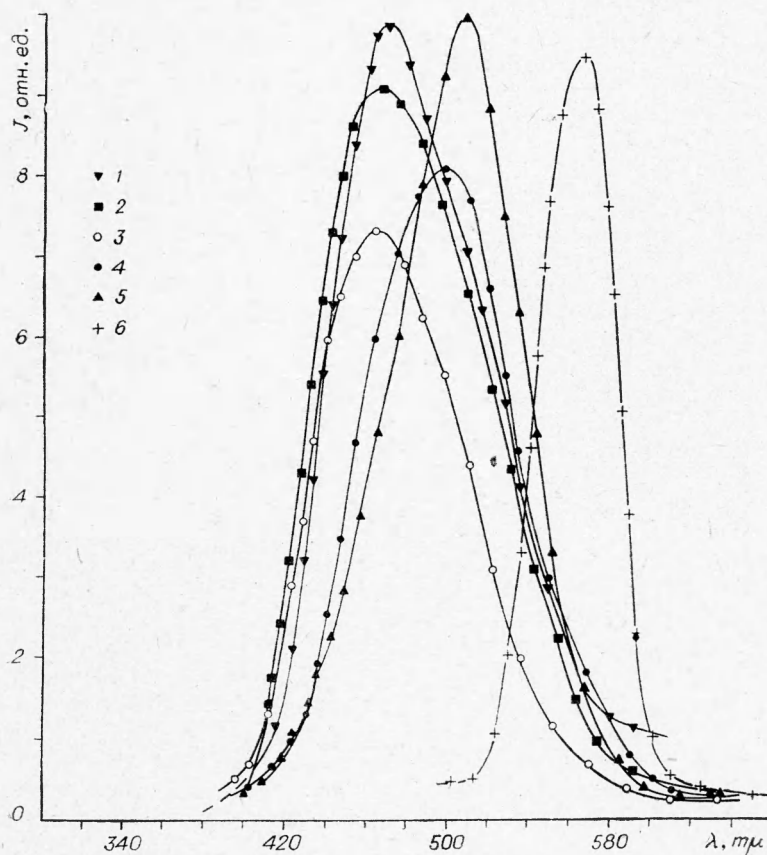


Рис. 2. Спектры люминесценции сульфида цинка, подвергнутого взрывному воздействию в медной ампуле (1) и стальной: ZnS (2), ZnS(S) (3), ZnS(Zn) (4), ZnS(Cu, Cl) (5), ZnS(Mn, Cl) (6) (в скобках указаны примеси),  $\lambda_{\text{возб}} = 365 \text{ мμ}$ ,  $T = 298^\circ\text{K}$ .

стальной ампулах. Положения максимумов этих спектров практически совпадают и сильно отличаются от максимума люминесценции  $\text{ZnS}(\text{Cu})$  — фосфора. Максимум спектра свечения  $\text{ZnS}$ , взорванного в медной ампуле, расположен при  $476 \text{ м}\mu$  и сдвинут в длинноволновую область по сравнению с голубой полосой фосфоров  $\text{ZnS}(\text{Cu})$ , максимум которой лежит при  $460 \text{ м}\mu$  или даже при еще более коротких длинах волн [8, 9]. Из этого сравнения, а также из данных работы [10], где показано, что максимум голубой полосы самоактивированного  $\text{ZnS}$  смещается от  $460$  до  $474 \text{ м}\mu$  по мере увеличения в нем доли гексагональной формы, следует, что люминесценция обжаренного  $\text{ZnS}$  обязана самоактивации, а не активации металлом ампулы.

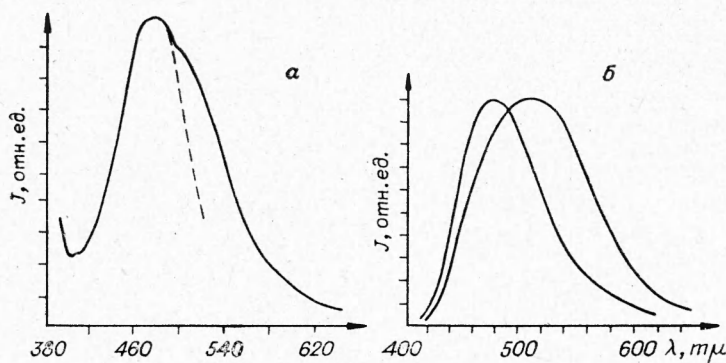


Рис. 3. Спектры люминесценции:

- а)  $\text{ZnS}$ , подвергнутого динамическому сжатию в стальной ампуле,  $\lambda_{\text{возб}} = 365 \text{ м}\mu$ ,  $T = 77^\circ\text{K}$ ; б) отдельных зерен  $\text{ZnS}$ , люминесцирующих голубым или зеленым,  $\lambda_{\text{возб}} = 365 \text{ м}\mu$ ,  $T = 298^\circ\text{K}$ .

Наблюдения под люминесцентным микроскопом и форма спектров говорят о том, что они обусловлены по крайней мере двумя центрами люминесценции, дающими голубое и зеленое свечение. И действительно, при температуре кипящего азота полоса частично разрешается (рис. 3, а). (Пунктиром восстановлена форма основной полосы в предположении, что она является гауссовской.) При сравнении этого спектра со снятым при комнатной температуре видно, что низкотемпературный спектр более сдвинут в длинноволновую область, что характерно для самоактивированного  $\text{ZnS}$  в отличие от  $\text{ZnS}(\text{Cu})$  — фосфора, спектр люминесценции которого при понижении температуры сдвигается в коротковолновую область [8].

Более полное разрешение структуры полосы получается при снятии спектров отдельных кристаллов вещества, люминесцирующих голубым или зеленым<sup>1</sup>. Из рассмотрения рис. 3, б видно, что сложная полоса люминесценции состоит из двух с максимумами при  $477$  и  $525 \text{ м}\mu$ .

Проблема природы центров свечения самоактивированного  $\text{ZnS}$  является сложной и окончательно не решена. Наиболее обоснованной и распространенной является модель, по которой центр голубого свечения представляет собой катионную вакансию с искаженным ближайшим окружением, в состав которого могут входить донорные примеси [11]. Вероятно, и при взрывном воздействии центр голубого свечения образуется посредством возникновения вакансий цинка.

<sup>1</sup> Этот спектр по нашей просьбе сняли П. Р. Гарбер и С. В. Кузьмин.



Добавка цинка должна препятствовать образованию катионных вакансий и тем самым уменьшать количество центров голубого свечения. И действительно, в этом случае после ударного сжатия уменьшается количество «голубых» зерен по сравнению с «зелеными» при наблюдениях под люминесцентным микроскопом, причем общая интенсивность свечения уменьшается, и максимум спектра излучения сдвигается в длинноволновую область.

Добавка серы перед взрывным обжатием должна способствовать образованию катионных вакансий. Действительно, под микроскопом видно увеличение числа «голубых» кристаллов, интенсивность люминесценции увеличивается и максимум ее спектра имеет то же положение, что и ZnS, подвергнутый взрыву без добавок.

Возникновение одновалентных ионов цинка, возможно, при этом обусловлено необходимостью соблюдения принципа компенсации заряда при образовании катионных вакансий. Такой центр свечения согласуется с моделью центра голубой люминесценции самоактивированного сульфида цинка [11, 12] и подтверждается наличием парамагнетизма.

По данным многих авторов зеленая полоса люминесценции самоактивированного ZnS обусловлена вхождением кислорода в решетку сульфида с образованием центра  $Zn_n V_{Zn} OS_n$  [12]. Появление зеленой полосы люминесценции сульфида цинка после взрывного воздействия этим данным не противоречит.

Подтверждением этому может служить спектр люминесценции сульфида цинка, в который перед взрывом была внесена добавка марганца ( $MnCl_2$ ) (рис. 2). Поскольку характер электронных переходов в Mn (II) зависит от свойств его окружения в кристаллической решетке, то положение максимума полосы излучения меняется в зависимости от количества окружающих его атомов кислорода или серы. Так, в ортосиликате цинка полоса люминесценции марганца, окруженного четырьмя атомами кислорода, имеет максимум при  $523 \text{ м}\mu$ , а в ZnS, где Mn (II) окружен тетраэдром из серы — при  $585 \text{ м}\mu$  [13]. Из рис. 2 видно, что максимум люминесценции обжатого ZnS с добавкой марганца расположен при  $570 \text{ м}\mu$ , из чего можно заключить, что часть серы в окружении марганца замещена на кислород.

Длительное (более часа) затухание люминесценции сульфида цинка, подвергнутого взрывному воздействию, свидетельствует о том, что в процессе последнего в решетке ZnS, кроме центров люминесценции, возникают еще и центры захвата. Действительно, первые восемь секунд затухание состоит из нескольких участков, подчиняющихся первому порядку (рис. 4). Интерес-

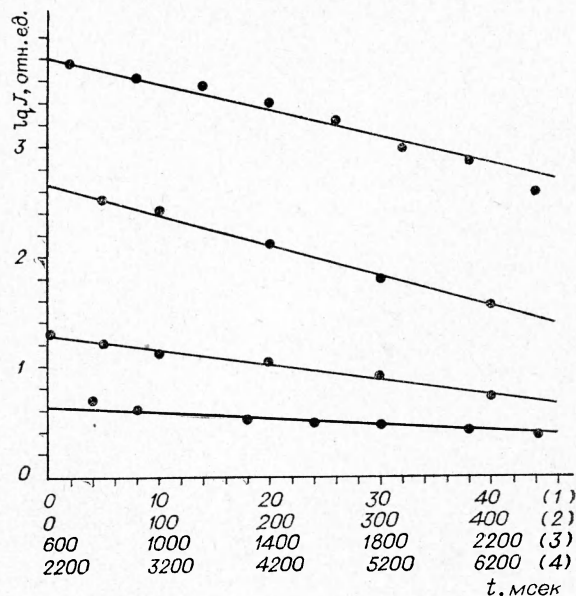


Рис. 4. Начальные участки затухания фотолуминесценции ZnS, бывшего под взрывным воздействием,  $T=298^\circ \text{ K}$ .

но, что постоянные  $\alpha$  из соотношения  $J = J_0 e^{-\alpha t}$  для каждого люминофора связаны с  $J_0$  соотношением  $J_0 = C \alpha^k$  (рис. 5). Для ZnS (без добавок), взорванного в стальной ампуле,  $C = 6,96 \cdot 10^2$  и  $k = 1,24$ .

Для четырех разных участков затухания, соответствующих точкам на рис. 5, постоянная времени высвечивания имеет значения  $6,96 \cdot 10^{-2}$ ;  $5,86 \cdot 10^{-1}$ ;  $4,65$  и  $2,90 \cdot 10$  сек. Таким образом, время высвобождения электронов из ловушек различной глубины меняется на три порядка.

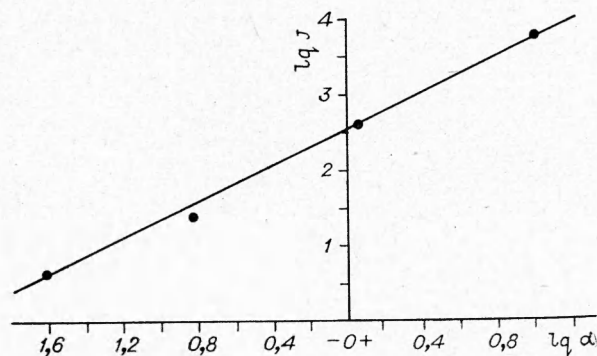


Рис. 5. Связь начальных интенсивностей первых участков затухания люминесценции ZnS с константами высвечивания.

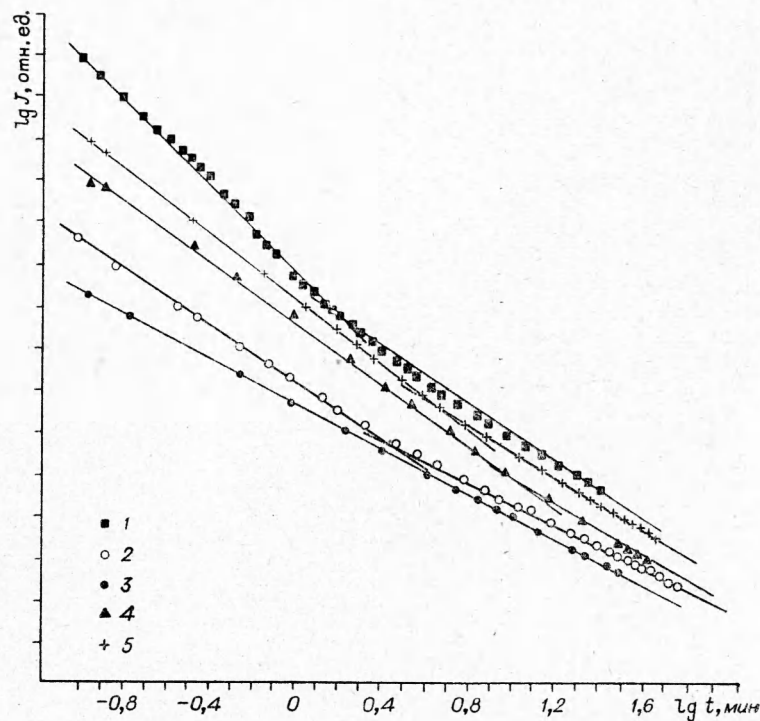


Рис. 6. Затухание люминесценции образцов сульфида цинка, бывших под воздействием взрыва, спустя 6 сек после прекращения возбуждения. Время возбуждения 1 мин (по  $J$  масштаб разный).  
 1 — ZnS; 2 — ZnS(S); 3 — ZnS(Zn);  
 4 — ZnS(Cu, Cl); 5 — ZnS(Mn, Cl).

Дальнейший ход затухания, подчиняющийся соотношению  $J = A t^{-\alpha'}$ , состоит из двух участков, имеющих различные значения постоянных  $A$  и  $\alpha'$  (рис. 6).

Наличие центров захвата, образующихся в ZnS при взрывном воздействии, следующее из сложного и длительного характера послесвечения, подтверждается термостимулированной люминесценцией образцов, возбужденных при низкой температуре. На кривых термовысвечивания (КТВ) оказывается несколько максимумов, расположенных при различных температурах (рис. 7). Из них следует, что в результате взрывного воздействия в сульфиде цинка образуются ловушки с глубиной от менее 0,16 до 0,70 эв. Из КТВ образцов, в которые перед взрывным воздействием были добавлены порошкообразные цинк и сера, следует, что возникновение центров захвата как и центров люминесценции обусловлено превращениями в решетке ZnS. Сильное влияние добавок серы и цинка в ZnS (перед взрывным воздействием) на его люминесцентные свойства показывает, что кристаллофосфоры могут быть активированы в процессе взрыва и обычными активаторами.

Для подтверждения этого в сульфид цинка перед динамическим обжатием были подмешаны типичные активаторы — соли меди и марганца. Из рис. 2, 5, 7 следует, что такое взрывное активирование происходит, причем образование центров люминесценции ими мало влияет на образование центров захвата в решетке ZnS.

Необходимо отметить, что условия проведения взрывного воздействия влияют на возникающие люминесцентные свойства сульфида цинка. Так, уменьшение количества ВВ до 10 г и увеличение степени заполнения ампулы веществом до 90% сильно уменьшают интенсивность фотолюминесценции. Причем в первом случае сравнительное количество

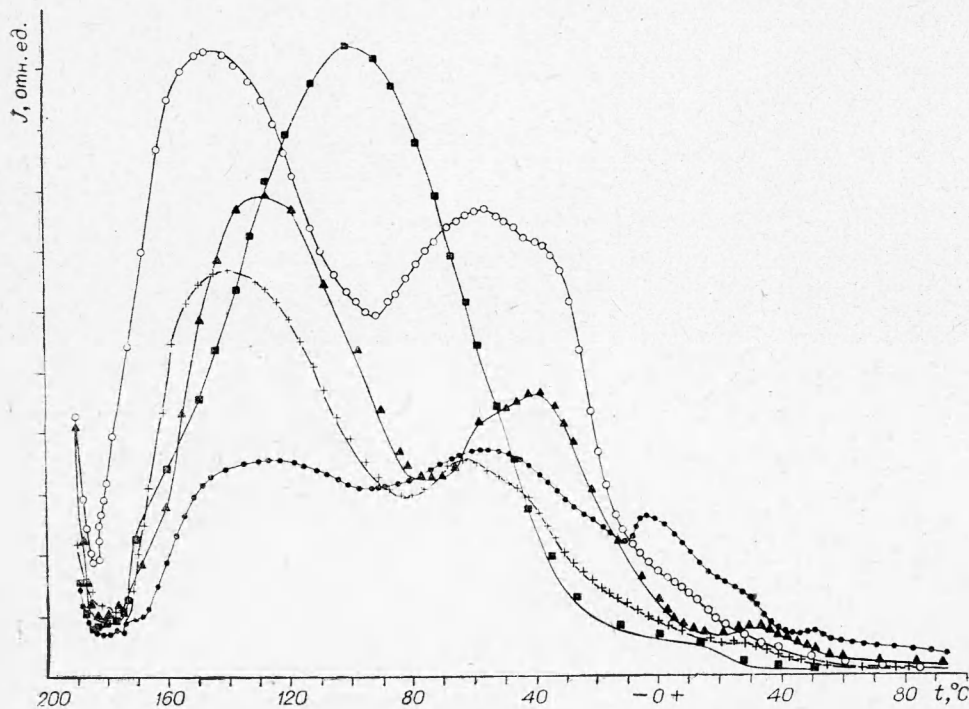


Рис. 7. Кривые термовысвечивания различных образцов ZnS, бывших под взрывным воздействием. Обозначения кривых соответствуют рис. 2. Скорость нагрева 10 градусов в минуту.

зерен вещества, люминесцирующих голубым или зеленым не меняется, а во втором случае наблюдаются в основном зерна, люминесцирующие в голубой области спектра.

Сложность и многообразие процессов при ударном воздействии ведет к некоторым особенностям в спектролюминесцентных свойствах ZnS сравнительно с термическими воздействиями. Эти особенности, например, проявляются в наличии парамагнетизма, в распределении центров голубого и зеленого свечения в разных зернах вещества, в уменьшении интенсивности фотолюминесценции взорванных образцов после прокаливания. По-видимому, это объясняется динамическим неравновесным характером образования дефектов и формированием менее регулярной кристаллической структуры сульфида цинка при воздействии взрыва.

Следует отметить, что в отличие от взрывного воздействия прокаливание ZnS в медной ампуле приводит к активации его медью, а прокаливание в стальной ампуле ведет лишь к очень слабой фотолюминесценции вследствие тушения ее железом.

В заключение искренне благодарим В. Е. Бородаевского за снятие спектра ЭПР, М. В. Коновалову за помощь при проведении химических анализов, Х. В. Протопопова и В. П. Казакова за обсуждение результатов.

*Поступила в редакцию  
1/II 1967*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. W. P. Brooks, F. W. Neilson. Bull. APS, 1960, 5, 511.
2. Y. Horiguchi, Y. Nomura. Reports JPCR (in Japanese), 1963, 39, 211, 257.
3. Y. Nomura, S. Tobisawa. Appl. Phys. Letters, 1965, 7, 126.
4. С. С. Бацанов, А. А. Дерибас. Научно-технические проблемы горения и взрыва, 1965, 1, 103.
5. В. С. Гаврилов, В. А. Шутилов. ФТТ, 1966, 8, 6217.
6. С. С. Бацанов, А. А. Дерибас, С. А. Кутолин. Изв. АН СССР, неорг. матер., 1966, 2, 87.
7. С. С. Бацанов, С. С. Дербенева и др. ФГВ, 1966, 3, 110.
8. Д. Кюри. Люминесценция кристаллов. М., ИЛ, 1961.
9. В. Л. Левшин. Фотолюминесценция жидких и твердых веществ. М.—Л., 1951.
10. А. А. Бундель. Изв. АН СССР, серия физ., 1965, 29, 355.
11. А. М. Гурвич. Усп. хим., 1966, 35, 1495.
12. F. A. Köpfer, H. J. Vink. J. Chem. Phys., 1954, 22, 250.
13. В. В. Осико. Оптика и спектроскопия. Сб. ст., т. 1, М.—Л., Изд-во АН СССР, 1963.