

В. Л. ЛЕВШИН и Е. П. РИКМАН

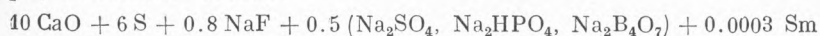
**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ САМАРИЕВЫХ  
ФОСФОРОВ ПО ХОДУ ЗАТУХАНИЯ ИХ СВЕЧЕНИЯ**

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 28 VI 1938)

Известно, что имеется два различных класса фосфоресцирующих веществ, отличающихся механизмом длительного свечения<sup>(1)</sup>. У веществ первого класса возбуждение сводится к перемещению электрона внутри центра люминесценции, соответственно чему закон затухания свечения оказывается экспоненциальным. Во втором классе веществ возбуждение сопровождается полным выделением электрона из центра фосфоресценции, и соответственно закон затухания имеет гиперболический характер. К этому последнему классу принадлежит большинство наиболее типичных фосфоресцирующих веществ, обладающих длительным послесвечением, например цинковые и щелочноземельные фосфоры, активированные малыми примесями тяжелых металлов<sup>(2)</sup>.

Согласно современным представлениям о процессе фосфоресценции поглощение возбуждающего света у веществ второго класса происходит в решетке основного вещества, от которой энергия возбуждения в дальнейшем передается иону активатора<sup>(3)</sup>. Спектры абсорбции этих фосфоров состоят из ряда полос, не связанных со спектрами поглощения самого активатора; спектры же излучения имеют вид широких размытых полос, характерных для взятого активатора. Существенно отличную спектральную картину дают щелочноземельные фосфоры, активированные редкими землями; их спектры абсорбции, как и у остальных фосфоров второго класса, состоят из ряда полос, не связанных с активатором, но спектры излучения составлены из отдельных линий, принадлежащих трехвалентным ионам активатора. Эта особенность спектров излучения фосфоров, активированных редкими землями, требовала для установления механизма их фосфоресценции специального рассмотрения закона затухания свечения, так как линейчатый характер спектров излучения свидетельствовал о малом взаимодействии центров фосфоресценции с окружающей средой. Известно кроме того, что растворы солей редких земель способны давать свечение, обладающее свойствами свечения веществ первого класса, что наравне с линейчатым характером спектра излучения наводило на мысль о возможности отнести к этому классу и фосфоресцирующие порошки, активированные редкими землями.

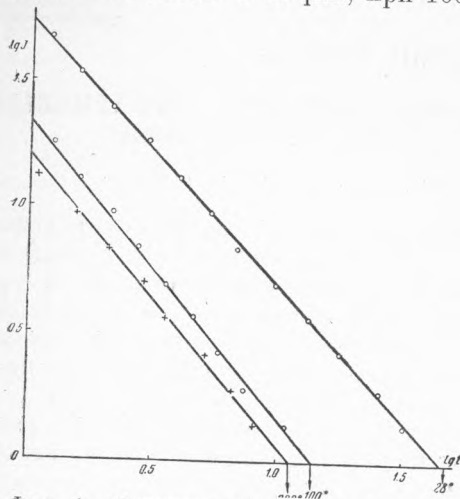
Исследованию было подвергнуто затухание отдельных линий CaS Sm-фосфора, имевшего состав:



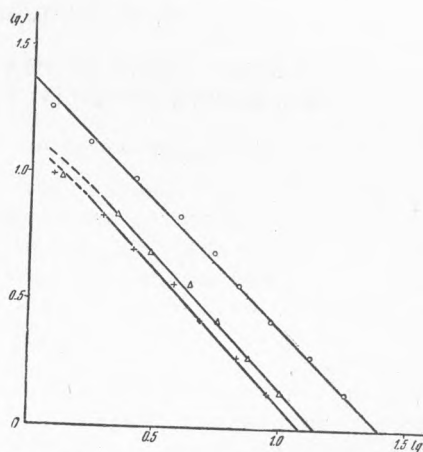
и дававшего два характерных дублета трехвалентного иона самария: желтого дублета (0.56  $\mu$ ) и красного (0.61  $\mu$ ). Кроме того в синей части спектра исследуемого фосфора имелась весьма широкая слабая полоса. Спектр возбуждения этого фосфора состоял из четырех полос (максимумы  $\sim 0.40, 0.35, 0.29$  и  $0.26 \mu$ ).

Выделение красного дублета и синей полосы излучения производилось с помощью соответствующих фильтров; желтого дублета—с помощью двойного монохроматора. Интенсивность свечения измерялась специальным фотометром по методу «порога зрения» (4).

Для обоих дублетов измерения производились при трех температурах: 20, 100 и 200°. Результаты измерений для желтого дублета приводятся на фиг. 1. Во время измерений при 20° яркость свечения фосфора в этом дублете менялась в 46 раз, при 100°—в 18 раз, при 200°—в 13 раз. Для



Фиг. 1.—Затухание желтого дублета CaS Sm-фосфора.



Фиг. 2.—Затухание красного дублета CaS Sm-фосфора.

красного дублета результаты даны на фиг. 2. Яркость свечения фосфора в красном дублете во время измерений при 20° изменялась в 18 раз, при 100° и 200°—в 9 раз. Для сине-зеленой полосы измерения проводились только при комнатной температуре, в течение опыта яркость изменялась в 25 раз.

Как показывает фиг. 1 и 2,  $\lg I$  связан линейно с  $\lg t$ , где  $I$ —яркость свечения в произвольных единицах,  $t$ —время в секундах. Таким образом закон затухания оказывается строго гиперболическим, выражаясь формулой

$$I = A \cdot t^{-\alpha} \quad (1)$$

характерной для цинковых фосфоров и других типичных фосфоресцирующих веществ, активируемых тяжелыми металлами, свечение которых протекает по схеме бимолекулярной реакции. В таблице приведены значения  $\alpha$ , характеризующие быстроту затухания фосфоресценции.

Значения  $\alpha$  при разных  $t^\circ$

	20°	100°	200°
Желтая полоса	1.07	1.17	1.11
Красная »	1.00	1.07	1.04
Голубая »	0.96	—	—

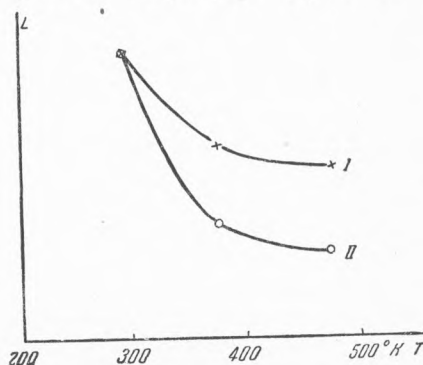
Из таблицы видно, что повышение температуры практически не влияет на константу затухания. Имеющийся для обоих дублетов одинаковый ход изменений  $\alpha$  с температурой: ускорение затухания при повышении температуры до  $100^\circ$  и последующее замедление затухания при повышении температуры до  $200^\circ$ —столь слабо выражен, что его преждевременно под-вергать особому обсуждению.

Из фиг. 1 и 2, изображающих ход прямых  $\lg I = \lg A - \alpha \lg t$ , видно, что повышение температуры, не изменяя хода затухания ( $\alpha$  остается постоянной), уменьшает величину  $A$ , а следовательно и световую сумму  $L$  для всего интервала затухания, на котором оправдывается приближенная формула(1). Соответствующие данные об изменении  $A$  или излучаемой световой суммы  $L$  с температурой приводятся на фиг. 3. Кривая I относится к красному дублету, кривая II—к желтому дублету.  $L$  при  $t^\circ = 20^\circ$  для обоих дублетов условно принята за 1. Из фиг. 3 явствует, что первое повы-

шение температуры весьма резко уменьшает  $L$ , дальнейшее повышение действует несравненно слабее. Дублеты неодинаково чувствительны к повышению температуры. Падение яркости желтого дублета идет значительно быстрее, чем красного. Обычно принято считать, что повышение температуры вызывает более быстрый ход высвечивания. Это положение, несомненно оправдывающееся при весьма низких температурах, заведомо не будет иметь места в тех случаях, когда  $\alpha$  до нагревания уже имеет предельное значение ( $\alpha = 2$ ); однако, как видно из приводимого примера, у некоторых фосфоров  $\alpha$  может быть устойчивой по отношению к нагреванию и в случае сравнительно малых значений ( $\alpha \approx 1$ ). Так как при высоких температурах затухание этих фосфоров идет с неизменным  $\alpha$ , но с меньшей световой суммой, то в первые моменты нагревания фосфора, возбужденного при низкой температуре, должны возникать кратковременные процессы вспышки или тушения, в течение которых излишняя энергия, поглощенная фосфором при низкой температуре, выделяется в виде излучения или переходит в тепло. С этой точки зрения явления вспышки сводятся не к ускорению основного процесса высвечивания, а к кратковременному процессу выделения избыточной энергии возбужденного фосфора и к переводу хода его затухания с гиперболы затухания, соответствующей большому  $A$ , к гиперболе того же порядка, но с меньшим  $A$ .

Для подтверждения бимолекулярного хода процесса на установке В. В. Антонова-Романовского и с его участием был произведен дополнительный опыт определения начальной интенсивности яркости фосфоресценции в функции интенсивности возбуждения. Известно, что при бимолекулярной схеме процесса начальная яркость фосфоресценции пропорциональна квадрату интенсивности возбуждающего света (5). Путем исследования спада яркости свечения в самые начальные моменты затухания и экстраполяции полученной кривой на  $t^\circ = 0$  было найдено, что при изменении энергии возбуждающего света в 4 раза интенсивность начального свечения падала примерно в 16 раз, что и требуется для бимолекулярной схемы процесса.

Установленный в настоящей работе гиперболический ход затухания



Фиг. 3.—Относительное изменение световой суммы отдельных дублетов самариевого фосфора в функции температуры.

фосфоресценции отдельных дублетов самариевых фосфоров и квадратичная зависимость начальной интенсивности свечения от интенсивности возбуждающего света, а равно и известная ранее независимость спектров абсорбции этих фосфоров от активатора заставляют отнести щелочноземельные фосфоры, активированные редкими землями, ко второму классу фосфоресцирующих веществ, возбуждение которых сопровождается полным отрывом электронов от центров фосфоресценции, несмотря на линейчатый характер их спектров излучения.

Физический институт им. П. Н. Лебедева,  
Академия Наук СССР.

Поступило  
1 VII 1938.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> S. I. Wawilow, Sow. Phys., 5, 369 (1934). <sup>2</sup> В. Л. Левшин и В. В. Антонов-Романовский, Журн. эксп. и теор. физ., 4, 1022 (1934); Sow. Phys., 5, 796 (1934). <sup>3</sup> R. Tomaschek, Phys. ZS., 878 (1932). <sup>4</sup> Е. М. Брумберг и С. И. Вавилов, ДАН, 3, 405 (1934). <sup>5</sup> В. В. Антонов-Романовский, ДАН, 2, 93 (1936).