

В. АНТОНОВ-РОМАНОВСКИЙ

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ЗАТУХАНИЕ ФОСФОРОВ

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 17 VI 1938)

У фосфоров типа щелочноземельных, которые активированы тяжелыми металлами, затухание чрезвычайно сильно зависит от температуры⁽¹⁾. Облучение этих фосфоров светом определенной длины волны вызывает фотоэффект в центрах фосфоресценции⁽²⁾, которые таким образом оказываются возбужденными. Экспериментальные исследования показали, что затухание протекает по бимолекулярной схеме⁽³⁾. Рекомбинация возбужденного центра с электроном может возникнуть только, если последний достаточно к нему приблизится. Отсюда следует, что в кристаллической решетке фосфора фотоэлектроны проходят до рекомбинации большие пути, по порядку величины равные средним расстояниям между соседними возбужденными центрами, т. е. 10—100 и более атомным диаметрам.

Согласно современным представлениям электроны, попавшие внутрь полупроводника (фосфор), находятся там главным образом в связанном состоянии⁽⁴⁾. Если через w_T обозначим вероятность того, что электрон свободен, то скорость высвечивания будет пропорциональна этой величине w_T . Однако зависимость затухания от температуры не ограничивается только ее влиянием на концентрацию свободных электронов. Особенно резко это проявляется при высоких температурах, когда наряду с процессом ускорения высвечивания фосфора возникает еще процесс уничтожения люминесцентных свойств фосфора⁽⁵⁾.

В настоящей статье мы ограничимся исследованием зависимости формы кривых затухания только от величины w_T , пренебрегая влиянием всех остальных факторов. Этим самым мы конечно исключаем из рассмотрения область высоких температур. Что же касается области низких и средних температур, то можно ожидать, что влияние других факторов тут сравнительно невелико и им можно пренебречь*. С другой

* Так например, незначительность смещения спектра излучения в красную область при нагревании фосфора⁽⁶⁾ (несколько $m\mu$ на 100°) дает основание предположить, что и вероятность рекомбинации p_0 свободного электрона, находящегося рядом с возбужденным центром, зависит от T тоже в слабой степени. Но даже если бы p_0 зависело от T заметным образом, то и это не сыграло бы существенной роли, исключая разве самые начальные моменты высвечивания, так как длительность затухания определяется в основном временем (которое $\gg \frac{1}{p_0}$), затрачиваемым электроном, чтобы приблизиться к возбужденному центру.

стороны, зависимость от ω_T должна быть очень значительной. В простейшем случае, если энергия локализации электрона равна ε , имеем, что (4) *

$$\omega_T = A e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}, \quad (1)$$

где T — абсолютная температура, k — постоянная Больцмана, A — постоянная, зависимостью которой от T в обычных условиях можно пренебречь (поэтому удобно положить $A=1$). Так как величина ε порядка 1 Вэ **, то ω_T , а следовательно и скорость рекомбинации зависит чрезвычайно сильно от T (например если $\varepsilon=0.5$ Вэ, $T=300^\circ$ абс., то при изменении T всего лишь на 10% ω_T меняется в ~ 100 раз).

Обозначим через n_1 и n_2 соответственно концентрации возбужденных центров при $T=T_1$ и $T=T_2$. Пусть условия возбуждения в обоих случаях совершенно одинаковы *** и пусть в начальный момент при $t=0$ $n_1=n_2$ ****. Если $T_2 > T_1$, то во втором случае затухание будет протекать быстрее, чем в первом. Так как при $T=T_2$ вероятность того, что электрон будет свободным, в $\frac{\omega_{T_2}}{\omega_{T_1}}$ раз больше, чем при $T=T_1$, то скорость затухания тоже будет во столько же раз большей. Поэтому кривая зависимости концентрации возбужденных центров n от времени t во втором случае подобна первой, она будет только сжатой в $\frac{\omega_{T_2}}{\omega_{T_1}}$ раз вдоль по оси абсцисс по сравнению с первой кривой *****. Поэтому кривая, выражающая изменение концентрации возбужденных центров (световой суммы) со временем в переменных n и $x=t\omega_T$, инвариантна по отношению к изменению температуры, т. е.

$$n = n(x), \quad (2)$$

где $x=t\omega_T$, не зависит от T . Отсюда, замечая, что интенсивность флуоресценции $I = -\frac{dn}{dt}$, получаем

$$I = -\frac{\partial n(x)}{\partial x} \frac{dx}{dt} = F(x)\omega_T,$$

где F очевидно не зависит от T . Это равенство может быть переписано в следующем виде: $\lg I - \lg \omega_T = f\{\lg x\}$, $f = \lg F$, где f тоже не является функцией от T . Окончательно, перейдя опять к переменной t , получаем:

$$\lg I - \lg \omega_T = f\{\lg t + \lg \omega_T\}. \quad (3)$$

Отсюда следует, что при изменении T (с T_1 на T_2) кривая затухания в координатах $\frac{\lg I}{\lg t}$ не меняет своего вида, а испытывает только параллельное перемещение на величину $\Delta_t = -\lg \left(\frac{\omega_{T_2}}{\omega_{T_1}} \right)$ вдоль по оси абсцисс

* Эта формула находит себе экспериментальное обоснование. Например согласно Smakula (?) подвижность электронов в щелочногалоидных кристаллах $v = v_0 e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}$, где $e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}$ трактуется как вероятность того, что электрон находится в свободном состоянии.

** Согласно экспериментальным данным (?).

*** Лучше всего, чтобы возбуждение было очень кратковременным (мгновенным) по сравнению с периодом затухания.

**** Это условие необходимо, так как форма кривой затухания зависит от начальной концентрации возбужденных центров.

***** Это можно доказать совершенно строго.

и на величину $\Delta_I = +\lg \left(\frac{\omega_{T_2}}{\omega_{T_1}} \right)$ вдоль по оси ординат, т. е. она перемещается (так как $\Delta_I = -\Delta_t$) параллельно биссектрисе второго и четвертого координатного угла на величину $\Delta = \sqrt{\Delta_t^2 + \Delta_I^2}$ вверх, если $T_2 > T_1$, и вниз, если $T_2 < T_1$.

Полученные результаты могут быть сравнены с экспериментальными тем более, что они совершенно не зависят от вида функции f . Если на опыте окажется, что формула (3) неверна, например меняется (в координатах $\frac{\lg I}{\lg t}$) форма кривой затухания, т. е. $f = f_T$, или параллельное перемещение кривой таково, что $\Delta_I \neq -\Delta_t$, то отсюда следует, что температура в данном интервале существенно влияет и на какие-то другие факторы, от которых зависит затухание. Часто оказывается, что форма кривой затухания не зависит от T (в некоторой области изменения T), однако при этом форма кривой такова, что трудно решить $\Delta_I = -\Delta_t$ или же $\Delta_I \neq -\Delta_t$. В самом деле, если затухание протекает по гиперболическому закону $I = At^{-\alpha}$, то

$$\lg I = -\alpha \lg t + \lg A. \quad (4)$$

В этом случае кривая затухания в координатах $\frac{\lg I}{\lg t}$ оказывается просто прямой линией. Так как прямая может перейти в другую, ей параллельную, бесчисленным числом способов, то всегда можно найти такой перенос, чтобы $\Delta_I = -\Delta_t$. Но соответствуют ли найденные таким образом Δ_I и Δ_t реальным перемещениям, это требует особого рассмотрения. Поэтому в случае, когда затухание протекает по закону (4), удобнее вычислять не Δ_t и Δ_I , а смещения Δ_n , вычисленные вдоль по нормали к прямой. Из сравнения (3) с (4) следует, что f должно быть линейной функцией от $\lg t + \lg \omega_T$, т. е. $f = -\alpha (\lg t + \lg \omega_T) + c$, откуда

$$\lg I = -\alpha \lg t + (1-\alpha) \lg \omega_T + c, \quad (5)$$

где c не зависит от T . Из (5) получаем, что

$$\Delta_n = \frac{\alpha-1}{\sqrt{1+\alpha^2}} \lg \left(\frac{\omega_{T_2}}{\omega_{T_1}} \right). \quad (6)$$

Если $\alpha=1$, то $\Delta_n=0$, т. е. как будто температура не влияет на затухание. Если α близко к 1, то смещения должны быть очень незначительными. Это было обнаружено нами⁽⁸⁾ при исследовании затухания отдельного кристаллика одного ZnS—Cu фосфора. Оказалось, что при изменении T от ~ 25 до $\sim 100^\circ$ кривая высвечивания в промеренном интервале времени от $t \sim 0.5$ до $t \sim 400$ сек. довольно хорошо удовлетворяла закону (4) с $\alpha=1.2$ и при этом ее смещения при различных T незначительны. Если применить формулы (1) и (6), то получаем, что $\varepsilon \sim 0.1$ Ве*. Это значение сильно расходится с тем, которое было вычислено нами для более высоких температур (T от ~ 150 до $\sim 250^\circ$). Мы получили тогда, что $\varepsilon=1$ Ве, т. е. в 10 раз больше! Это может быть объяснено тем, что, начиная с $T=150^\circ$ и выше, кривая затухания претерпевает значительные изменения — от гиперболы с $\alpha=1.2$ к гиперболы с $\alpha=2$, т. е. вступают в силу новые факторы, влияющие на свечение**.

С другой стороны, исследования Левшина и Рикман*** с порошкообразным CaS—Sm фосфором (от $T \sim 25$ до $\sim 250^\circ$), затухавшим

* Смещения настолько малы, что ошибка в определении Δ_n может достигать 50%.

** Не исключена возможность, что иногда ε может зависеть от T .

*** Будет опубликовано в ДАН.

неизменно по закону (4) с $\alpha \approx 1$, показали заметное смещение кривой затухания при изменении T , хотя согласно (6) Δ_{λ} должно было бы равняться нулю. Следовательно в этом случае уже при комнатной температуре имеет место влияние T не только на величину ω_T .

В 1935 г. нами (9) было исследовано затухание отдельных кристалликов различных ZnS—Cu фосфоров. Затухание крупных кристалликов протекало в большинстве случаев довольно хорошо по закону (4) с $\alpha=2$. Если к полученным результатам применить формулу (6), то имеем следующую таблицу значений ε (T менялось от ~ 20 до $\sim 80^\circ$).

ZnS—Cu фосфор.	№ 1	№ 2	№ 3
ε, Ve	~ 0.3	~ 0.35	~ 0.3

Отметим, что для фосфора № 2, который в далеких стадиях затухал по экспоненциальному закону * $I \sim e^{-\frac{t}{\tau}}$, нами тогда была определена зависимость τ от T . Так как $\frac{1}{\tau}$ рассматривается как величина, пропорциональная вероятности рекомбинации электронов с возбужденными центрами, то можно положить $\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} \cdot \omega_T$. С помощью (1) получаем, что $\varepsilon \sim 0.3 \text{ Ve}$. Это хорошо согласуется с величиной $\varepsilon \sim 0.35 \text{ Ve}$ (см. таблицу), вычисленной из смещения гиперболической части кривой затухания.

Исследования Парфиановича ** (от $T \sim 50$ до $\sim 100^\circ$) над затуханием фосфоресценции кристаллов NaCl, активированных Ni ***, показали, что оно протекает согласно простой бимолекулярной схеме

$$I = I_0 (1 + pn_0 t)^{-2}, \quad I_0 = pn_0^2, \quad (7)$$

где n_0 —концентрация возбужденных центров в начальный момент, p —величина, пропорциональная вероятности рекомбинации фотоэлектрона с возбужденным центром. Оказалось, что температурная зависимость p определяется совершенно точно формулой (1) с $\varepsilon = 2.1 \text{ Ve}$, так что $p = p_0 \omega_T$. Легко заметить, что если $p = p_0 \omega_T$, то (7) есть частный случай формулы (3).

Приведенный экспериментальный материал показывает, что выведенная нами формула (3) в ряде случаев хорошо объясняет опытные данные. К сожалению имеющихся количественных данных недостаточно, чтобы сделать определенные выводы о границах применимости формулы (3).

Лаборатория люминесценции.
Физический институт им. П. Н. Лебедева.
Академия Наук СССР.

Поступило
20 VI 1938.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Pringsheim, Fluoreszenz u. Phosphoreszenz, K. 9, § 3 (1928). ² Pringsheim, Fluoreszenz u. Phosphoreszenz, K. 6, § 7 (1928). ³ Антонов-Романовский, ДАН, II, № 3, 93 (1936); Труды Физич. ин-та, I, вып. 2, 35 (1937). ⁴ Pohl, Mott, Gurney, Peierls, Proc. Phys. Soc., 49, № 274 (1937); Mott, Proc. Phys. Soc., 50, № 278, 196 (1938). ⁵ Handb. exper. Phys., 23, T. 1, 189 (1928). ⁶ Handb. exper. Phys., 23, T. 1, 63 (1928). ⁷ Smakula, Nachr. Wissensch. Gött., I, № 4, 55 (1934). ⁸ Антонов-Романовский, ДАН, XVII, № 3, 95 (1937). ⁹ Antonow-Romanowsky, Sow. Phys., 7, 366 (1935). ¹⁰ Wawilow, Sow. Phys., 5, 369 (1934).

* Такой закон затухания не противоречит бимолекулярной схеме рекомбинации электронов с возбужденными центрами (10).

** Будет опубликовано.

*** Ni вводился внутрь естественной каменной соли при высоких температурах электролитическим путем.