

В. А. ЯСТРЕБОВ

**О ВЛИЯНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СВЕТОВЫЕ СУММЫ
И ЗАТУХАНИЕ CaSbI-ФОСФОРА**

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 9 VII 1940)

Свечение фосфоров во многих случаях сильно зависит от температуры; изучение влияния температуры на их свечение может дать ценные сведения о механизме фосфоресценции и имеет значительный практический интерес, поскольку при эксплуатации светящиеся вещества попадают в весьма различные температурные условия. Существующие исследования температурных влияний имеют или качественный характер⁽¹⁾ или не охватывают достаточно широкий температурный интервал⁽²⁻³⁾.

Целью настоящей работы являлось выяснение механизма развития и исчезновения полосы люминесценции при изменении температуры фосфора по изменению формы кривых затухания и световых сумм соответствующей полосы в возможно широком температурном интервале.

Объектом наблюдения в данной работе служила α -полоса CaSbI-фосфора, который является типичным щелочноземельным фосфором. Этот фосфор был уже исследован Курпенheim'ом в 1923 г.⁽²⁾ Однако некоторые черты полученных им результатов указывали на необходимость уточнения опытов. Так, например, из данных Курпенheim'a получается, что даже при 423° К интенсивность свечения в течение первой минуты падает всего в 3—4 раза. Между тем известно, что у щелочноземельных фосфоров интенсивность свечения за первую минуту обычно уменьшается в несколько десятков раз. Кроме того согласно Курпенheim'у световая сумма за исключением нескольких первых секунд меняется со временем по линейному закону, что возможно лишь при независимости интенсивности свечения от времени и заведомо не может иметь места.

Нами были исследованы изотермы затухания α -полосы CaSbI-фосфора в интервале от 90 до 673° К.

Для температур от 90 до 373° К изучаемый образец (толщиной ~ 1 мм) помещался в вакууме между стенками дьюаровского сосуда на плоской внутренней стенке. Возбуждающий свет поступал через кварцевое окошко; излучение выходило через второе окошко. Для охлаждения сосуд наполнялся жидким кислородом или охлаждающей смесью. Для нагрева в него наливалась вода, подогреваемая током до нужной температуры. При опытах с $T > 373^\circ \text{K}$ фосфор нагревался в электрической печи. Температура контролировалась термопарой, помещенной в порошок у его поверхности. Возбуждение производилось светом ртутной лампы через черное стекло; возбуждающий свет состоял почти исключительно из линий 366 м μ и 313 м μ . Во всех опытах длительность возбуждения была равна 1 мин. Такая длительность обеспечивала полное, соответствующее данной интенсивности возбуждающего света возбуждение. Излучение фосфора поступало в фотометр через синий фильтр, не пропускавший лучей с длиной волны

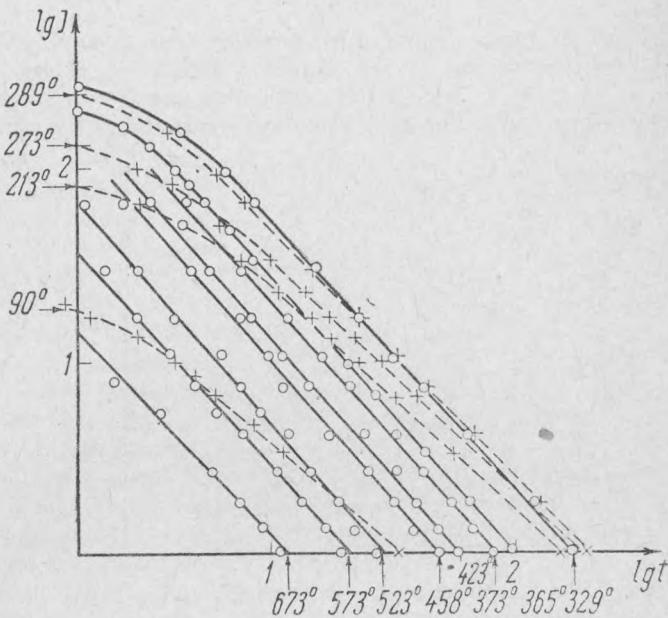
более 4800 \AA . Как известно (^{9,10}), затухание флюоресценции в ряде случаев идет по гиперболическому закону

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

Эта формула оказалась пригодной и в нашем случае.

На фиг. 1 изображены в координатах $\lg t$ и $\lg I$ полученные изотермы затухания. По ним можно проследить как развитие, так и исчезновение полосы свечения при повышении температуры. Пунктирные прямые соответствуют интервалу температур от 90 до 289° K , на протяжении которого происходит нарастание свечения. Сплошные прямые соответ-

ствуют интервалу от 329 до 673° K , на протяжении которого интенсивность флюоресценции постепенно падает. Из рассмотрения фиг. 1 следует, что, начиная от 673° K и далее приблизительно до 365° K влияние понижения температуры сказывается в увеличении световой суммы, отдаваемой в виде длительного свечения, в то время как форма кривых затухания остается неизменной. В этом интервале α в пределах точности опыта постоянная и равна в среднем $1,11$. Эти результаты согласуются с резуль-



Фиг. 1.

татами, полученными В. Л. Левшиным и Е. П. Рикман (⁷), исследовавшими затухание CaSSm-флюора при 293° , 373° и 473° K , причем абсолютное значение α для CaSSm-флюора было очень близко к значению, найденному нами для CaSВi-флюора. Таким образом одно и то же значение α может характеризовать затухание флюора в широкой области изменения температур.

При дальнейшем понижении температуры наклон кривых начинает уменьшаться, вместе с тем увеличивается начальная непрямолинейная часть кривой. При $T = 90^\circ \text{ K}$ $\alpha = 0,84$.

Ниже в таблице приведены численные значения α при различных температурах, а кривая I фиг. 2 графически воспроизводит изменение α во всем исследованном интервале температур. Несмотря на то, что во всех изложенных выше опытах интенсивность возбуждающего света и длительность возбуждения оставались постоянными, концентрация электронов в момент прекращения возбуждения при разных температурах не могла быть одинаковой, так как изменение температуры вызывает изменение скорости их рекомбинации.

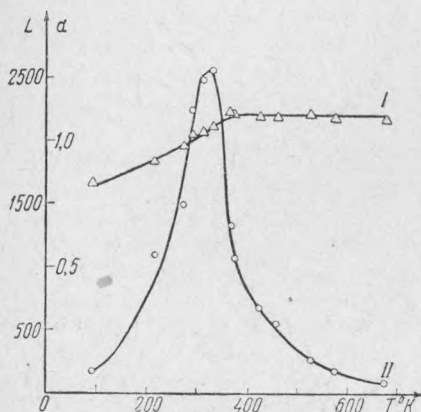
Чтобы получить некоторое представление об изменении хода кривой затухания с изменением температуры при неизменной начальной концентрации способных рекомбинировать электронов, было произведено следующее изменение в методе съемки изотерм: флюор каждый раз возбуж-

дался в течение 1 мин. при комнатной температуре (чем гарантировалось постоянство начальной концентрации электронов); затем возбуждение прекращалось, и фосфор быстро переводился к новой температуре (348°, 408° К), при которой и производилось измерение затухания.

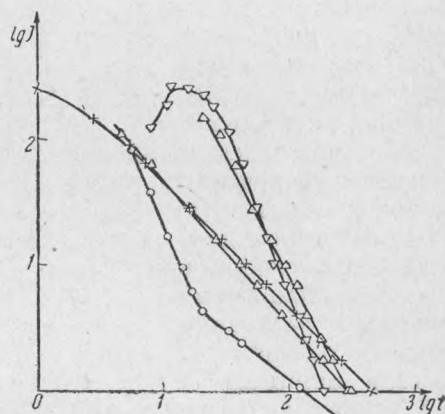
Значения α и L при различных температурах

| | | | | | | | | | | | | | |
|--------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|------|------|
| T°, K | 90 | 213 | 273 | 289 | 311 | 329 | 365 | 373 | 423 | 458 | 523 | 573 | 673 |
| α | 0,84 | 0,92 | 0,99 | 1,03 | 1,04 | 1,07 | 1,12 | 1,11 | 1,10 | 1,10 | 1,12 | 1,10 | 1,09 |
| L | 179 | 1 090 | 1 500 | 2 250 | 2 490 | 2 560 | 1 335 | 1 070 | 682 | 555 | 275 | 180 | 80 |

Результаты измерений приведены на фиг. 3. Ход изотерм при новом методе их съемки существенно отличается от прежнего. Кривые фиг. 3 показывают, что после установления новой температуры ($t \approx 28$ сек.) между $\lg I$ и $\lg t$ попрежнему сохраняется линейная зависимость, но прямые идут



Фиг. 2. I—изменение α , II—изменение L .



Фиг. 3.

| Обозначения | + | Нижняя Δ прямая | Верхняя Δ прямая | ∇ | \circ |
|------------------------------------|-----|---------------------------|----------------------------|----------|---------|
| $T^\circ K$ возбуждения | 289 | 348 | 289 | 289 | 329 |
| $T^\circ K$ высвечивания | 289 | 348 | 348 | 408 | 280 |

тем круче, чем выше температура. Аналогичные результаты были получены в опытах с понижением температуры; в этих опытах фосфор возбуждался при 329° К, а высвечивался при 280° К. До установления новой температуры здесь наблюдалось чрезвычайно быстрое падение интенсивности. После установления пониженной температуры (280° К) наклон кривой затухания оказался меньше наклона соответственных изотерм, снятых по первому методу.

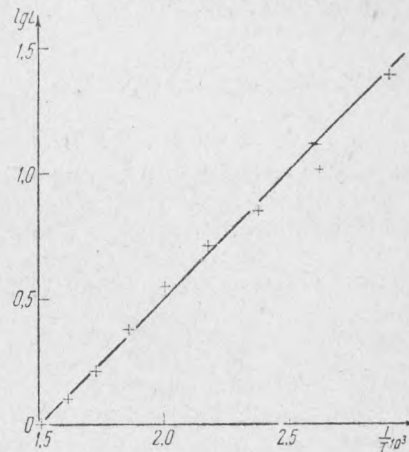
Таким образом произведенные опыты доказывают, что при неизменной начальной концентрации ионизированных центров уменьшение или увеличение температуры возбужденного фосфора приведет к уменьшению или увеличению α с сохранением гиперболического закона затухания. Однако описанные опыты дают лишь качественную картину явления, так как для полного нагрева требовалось около 28 сек.; поэтому до установления новой температуры известная доля световой суммы успевала высвечиваться при температурах, промежуточных между исходной и конечной.

Для всех изотерм, полученных по первому методу, по кривым затуха-

ния были планиметрически определены световые суммы, излучаемые фосфором от конца первой до конца сотой секунды после прекращения возбуждения. При этом для температур выше 423°K , для которых экспериментальные точки не покрывают всего указанного интервала времени, световые суммы определялись экстраполяцией кривых затухания до времени $t=100$ сек.

Результаты планиметрирования приведены на кривой (фиг. 2), дающей графически ход изменения световой суммы фосфора в указанном температурном интервале. Эта кривая имеет резкий максимум при $T=330^\circ \text{K}$. Ход

ее качественно может быть интерпретирован следующим образом. При низких температурах для электронов, расположенных на глубоко лежащих локальных уровнях, вероятность быть поднятым в полосу проводимости посредством теплового удара в течение исследованных нами 100 сек. была очень мала. Поэтому при наблюдении высвечивания в течение не очень продолжительного интервала времени в процессе принимают участие только электроны с локальных уровней, расположенных вблизи полосы проводимости. Число таких электронов не велико, остальные электроны оказываются как бы «замороженными» и практически выбывают из игры. По мере повышения температуры все большее



Фиг. 4.

число их получает возможность подняться с локальных уровней в полосу проводимости и рекомбинировать. Световая сумма возрастает.

При температурах достаточно высоких, позволяющих электронам со всех локальных уровней подниматься в полосу проводимости, число наличных электронов в момент прекращения возбуждения (при прочих равных условиях) будет тем меньше, чем больше вероятность рекомбинации. Последняя возрастает по мере повышения температуры, чем и обусловлена падающая часть кривой II фиг. 2, начиная от $T=330^\circ \text{K}$ и выше.

В этой части ход кривой аналитически удовлетворительно описывается уравнением вида

$$L = L_0 e^{\frac{b}{kT}}, \quad (2)$$

где $b=0,2$ eV. Сказанное иллюстрируется фиг. 4.

Такой ход кривой можно объяснить, если считать, следуя Д. И. Блохинцеву ⁽¹¹⁾, что вероятность рекомбинации электрона и иона изменяется с температурой по уравнению:

$$p = p_0 e^{-\frac{\epsilon}{kT}}, \quad (3)$$

где ϵ —энергия активации.

В самом деле, пусть на физически бесконечно тонкий слой фосфора падает E квантов в 1 сек., коэффициент абсорбции для которых равен a . Если N обозначает число поглощающих центров, а n —число электронов, отделившихся в результате поглощения света, то для случая равновесия излучения и поглощения можно написать соотношение

$$aE(N-n) = pn^2, \quad (4)$$

где левая часть дает число центров, возбуждаемых в единицу времени,

а правая—число рекомбинаций. Отсюда

$$n = \frac{\sqrt{aE^2 + 4aENp_0 - aE}}{2p_0}.$$

Вводя обозначения $aE = A$; $4aENp_0 = B$; $2p_0 = c$, пренебрегая зависимостью коэффициента абсорбции от температуры и подставляя вместо p его значение из уравнения (3), получаем

$$n = \frac{A}{c} \left(\sqrt{1 + \frac{B}{A^2} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} - 1} \right) e^{\frac{\varepsilon}{kT}}. \quad (5)$$

Для случая, когда

$$\frac{B}{A^2} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \gg 1, \quad (6)$$

будем иметь

$$n = \frac{\sqrt{B}}{c} e^{\frac{\varepsilon}{2kT}} = \sqrt{\frac{aEN}{p_0}} e^{\frac{\varepsilon}{2kT}}, \quad (7)$$

т. е. с увеличением температуры запасаемая в тонком слое световая сумма должна уменьшаться по экспоненциальному закону.

Такая зависимость, однако, будет иметь место только до тех пор, пока соблюдается условие (6), т. е. $\frac{B}{A^2} \gg e^{\frac{\varepsilon}{kT}}$. При достаточно малой температуре, когда $\frac{B}{A^2} \ll e^{\frac{\varepsilon}{kT}}$ и, следовательно, $\frac{B}{A^2} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \ll 1$, $n = \frac{B}{2AC} = N$, имеет место насыщение.

Экспоненциальная зависимость (7) световой суммы от температуры сохраняется и для толстого слоя, изменяется только коэффициент.

Действительно, пусть E_0 обозначает число квантов, падающих на поверхность толстого слоя. Тогда число квантов, падающих на тонкий слой, лежащий на глубине l от поверхности, будет $E = E_0 e^{-al}$, а полная световая сумма, запасаемая в толстом слое:

$$L = \int_0^{\infty} n(l) dl = \sqrt{\frac{aNE_0}{p_0}} e^{\frac{\varepsilon}{2kT}} \int_0^{\infty} e^{-\frac{a}{2}l} dl = 2 \sqrt{\frac{E_0 N}{ap_0}} e^{\frac{\varepsilon}{2kT}}.$$

В наших опытах определялись лишь световые суммы, излучаемые от конца первой до конца сотой секунды после прекращения возбуждения; однако, поскольку при высоких температурах форма кривых затухания остается неизменной, можно предполагать, что при этих температурах соотношение между световыми суммами останется тем же, если их определять и за гораздо большие промежутки времени. Поэтому полученное нами изменение световой суммы с температурой можно рассматривать как экспериментальное подтверждение даваемой формулой (3) зависимости вероятности рекомбинации от температуры, причем энергия активации $\varepsilon = 2b$ оказывается равной 0,4 eV.

Настоящая работа выполнена под руководством проф. В. Л. Левшина, которому приношу мою благодарность.

Физический институт
Академии Наук СССР

Поступило
11 VII 1940

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹Handb. d. exper. Phys., **23**, Т. 1, 59 (1928). ²Н. Kuppenheim, Ann. d. Phys., **70**, 81 (1923). ³W. Büniger u. W. Flechsig, ZS. f. Phys., **67**, 42 (1931). ⁴R. Coustal, Journ. de chim. phys., **28**, 345 (1931). ⁵W. L. Lewschin, Acta Phys. Polon., **5**, 301 (1936). ⁶V. V. Antonov-Romanovsky, C. R. Acad. Sci. URSS, XVII, 95 (1937). ⁷V. L. Levshin a. E. P. Rikman, ibid., XX, 445 (1938). ⁸V. V. Antonov-Romanovsky, ibid., XX, 361 (1938). ⁹V. L. Levshin a. V. V. Antonov-Romanovsky, ibid., № 5, 205 (1933). ¹⁰В. Л. Левшин и Антонов-Романовский, ЖЭТФ, **4**, 1022 (1934). ¹¹Д. И. Блохинцев, там же, **6**, 1060 (1936).