

Э. И. АДИРОВИЧ

О СВЕЧЕНИИ КРИСТАЛЛОФОСФОРОВ ПРИ ПОСТОЯННОМ ВОЗБУЖДЕНИИ В ОБЛАСТИ ФУНДАМЕНТАЛЬНОЙ ПОЛОСЫ ПОГЛОЩЕНИЯ

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 15 I 1947)

1. В предыдущем сообщении ⁽¹⁾ была исследована зависимость интенсивности свечения кристаллофосфоров во время возбуждения от интенсивности возбуждающего света, причем предполагалось, что поглощение происходит на атомах активатора. Ниже проводится рассмотрение этой задачи для того случая, когда падающее излучение принадлежит фундаментальной полосе абсорбции, т. е. когда поглощение происходит в основном веществе. В этом случае кинетика электронных переходов после установления стационарного режима свечения будет описываться следующими уравнениями (см. рис. 1):

$$\left. \begin{aligned} p\nu &= A_2 N (\nu_1 - \nu), \\ A_1 N n &= A_3 (n_1 - n) m, \\ \chi i S &= A_3 (n_1 - n) m + A_4 N m, \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

$$m + n = N + \nu. \quad (2)$$

Здесь ν — число электронов на уровнях прилипания, N — число электронов в полосе проводимости, m — число „дырок“ в заполненной зоне, n — число „дырок“ на уровнях активатора, ν_1 — общее число уровней прилипания, n_1 — общее число атомов активатора. Все величины отнесены к 1 г светосостава. A_1 , A_2 и A_4 суть, соответственно, отнесенные к единице времени вероятности рекомбинации свободного электрона с атомом активатора, прилипания его и перехода его в нижнюю зону. Последний процесс необходимо должен протекать в кристаллофосфорах при поглощении света в области фундаментальной полосы абсорбции. В противном случае не содержащие активатора и несветящиеся кристаллы ZnS и др., обладающие, как показывает опыт ⁽²⁾, той же самой полосой абсорбции, что и активированные образцы, должны были бы после облучения надолго приобретать конечную проводимость, обеспечиваемую электронами в зоне C и дырками в зоне B .

Оставляя в стороне вопрос, связаны ли всегда переходы электронов из зоны C в зону B с превращением поглощенной энергии в тепло или же они могут иногда сопровождаться ультрафиолетовым излучением, мы должны заключить, что в любом случае для свечения кристалла в видимой области спектра эта часть светосуммы оказывается потерянной. Следовательно, прямая рекомбинация свободных электронов с дырками в зоне B влечет за собой частичное тушение люминесценции фосфора в видимом свете. Этот процесс

тушения, который необходимо должен протекать в фосфоре при всех температурах, если только поглощение энергии возбуждения происходит в основном веществе, отличен от тушения, вызванного тем, что часть актов рекомбинации свободных электронов с ионами активатора происходит без излучения. Последний процесс равно возможен при обоих механизмах абсорбции, причем вероятность его становится заметной лишь при достаточно высоких температурах (температурное тушение). Ниже, как и в (1), рассмотрение относится к тому температурному интервалу, в котором тушением последнего типа можно пренебречь.

Коэффициент A_3 есть вероятность перехода электрона с уровня активатора в зону B ; $p = p_0 e^{-\epsilon/kT}$ — вероятность термического высвобождения электрона с уровня прилипания; S — площадь, на кото-

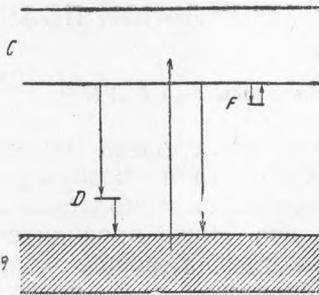


Рис. 1. Схема электронных переходов при стационарном свечении кристаллофосфоров в случае поглощения в основном веществе. B — заполненная зона, C — зона проводимости, D — уровень активатора, F — уровень прилипания.

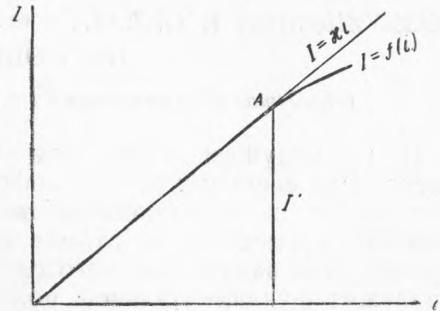


Рис. 2. Зависимость I от i . OA — линейный участок. $k = 0,01$, т. е. I' , соответствующее концу линейного участка, составляет 99% от значения, определяемого уравнением (4)

рую приходится 1 г светосостава, а ξi — количество энергии, поглощаемой за 1 сек. в 1 см² слоя светосостава. Так как при любых реально осуществимых условиях возбуждения число дырок в зоне B ничтожно мало по сравнению с общим числом принадлежащих ей электронов, коэффициент абсорбции в основном веществе не зависит от интенсивности возбуждения. Как и в (1), рассмотрение проводится для тонкого слоя, в котором ослабление падающего пучка незначительно.

Согласно уравнениям (1), интенсивность люминесценции равна:

$$I = \frac{1}{S} A_1 n N = \frac{1}{S} A_3 (n_1 - n) m = \xi i - \frac{1}{S} A_4 N m. \quad (3)$$

Из (3) следует, что, при рассматриваемом механизме абсорбции, отклонения от пропорциональности между I и i могут возникнуть лишь вследствие непосредственной рекомбинации свободных электронов с дырками в зоне B ($A_4 \neq 0$). В отличие от случая поглощения на атомах активатора, в рассматриваемом случае интенсивность люминесценции совершенно не зависит от того, какая часть всех атомов активатора ионизована. Поэтому нельзя согласиться с Нельсоном, Джонсоном и Ноттингэмом (3), которые объясняют обнаруженные ими нелинейные эффекты при катодном возбуждении фосфоров уменьшением числа „невозбужденных центров“. При возбуждении катодным пучком поглощение энергии происходит не в отдельных центрах, а во всем поверхностном слое светосостава.

2. До тех пор, пока $A_4 N \ll A_3(n_1 - n)$, зависимость I от i будет линейной

$$I = \chi i, \quad (4)$$

и квантовый выход люминесценции, отнесенный к поглощаемой кристаллом энергии, будет равен единице. Отклонения сделаются заметны лишь тогда, когда потери светосуммы в люминофоре станут того же порядка, что и энергия излучения люминесценции. Примем условно за конец линейного участка точку кривой, в которой относительное отклонение ее от прямой (4) равно k (рис. 2). При i , соответствующей концу линейного участка, потери светосуммы составляют

$$A_4 N' m' = k \chi S i, \quad (5)$$

а выход люминесценции равен

$$\frac{I}{\chi i} = \frac{A_3(n_1 - n') m'}{\chi S i} = 1 - k. \quad (6)$$

Все величины со штрихом относятся к концу линейного участка.

Из (1), (2), (5) и (6) находим:

$$\left. \begin{aligned} v' &= \frac{A_2 v_1 N'}{p + A_2 N'} \\ n' &= n_1 - \frac{A_4(1-k)}{A_3 k} N', \\ m' &= \frac{k}{1-k} \frac{A_1}{A_4} n_1 - \frac{A_1}{A_3} N'. \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Подставляя эти значения v' , m' и n' в (2), определяем значение N'

$$\begin{aligned} N' &= \frac{1}{2} \left\{ \frac{A_3 \frac{k}{1-k} \left[n_1 \left(1 + \frac{A_1}{A_4} \frac{k}{1-k} \right) - v_1 \right]}{A_4 + (A_1 + A_3) \frac{k}{1-k}} - \frac{p}{A_2} \right\} + \\ &+ \left[\frac{1}{4} \left\{ \frac{A_3 \frac{k}{1-k} \left[n_1 \left(1 + \frac{A_1}{A_4} \frac{k}{1-k} \right) - v_1 \right]}{A_4 + (A_1 + A_3) \frac{k}{1-k}} - \frac{p}{A_2} \right\}^2 + \right. \\ &\left. + \frac{p}{A_2} \frac{A_3 \frac{k}{1-k} n_1 \left(1 + \frac{A_1}{A_4} \frac{k}{1-k} \right)}{A_4 + (A_1 + A_3) \frac{k}{1-k}} \right]^{1/2} \quad (8) \end{aligned}$$

Соответствующая концу линейного участка интенсивность люминесценции равна

$$I' = \frac{1}{S} A_1 N' n' = \frac{1}{S} A_1 N' \left(n_1 - \frac{A_4(1-k)}{A_3 k} N' \right). \quad (9)$$

До тех пор, пока неизвестны значения всех A_i и их зависимость от температуры, структуры решетки, свойств активатора и т. д., (8) и (9) не дают возможности для каких-либо количественных выводов.

Однако из этих выражений непосредственно вытекает одно существенное качественное следствие: при $T \rightarrow 0$ I' остается конечной

$$I' \sim \frac{k}{S} \frac{A_1 A_3}{A_4} \nu_1 (n_1 - \nu_1). \quad (10)$$

(10) следует из (8) и (9), если пренебречь членами, содержащими p/A_2 , а также высшими степенями k . Следовательно, если на кривой $I=f(i)$, снятой при некоторой определенной температуре, обнаруживаются отклонения от линейности, то эффект, вызываемый понижением температуры опыта, будет существенно различным при поглощении света активатором и при поглощении света в основном веществе. В первом случае протяжение начального линейного участка может быть сделано как угодно малым¹⁾; для этого нужна лишь достаточно низкая температура опыта. Во втором случае длина начального линейного участка остается конечной при сколь угодно глубоком охлаждении.

Таким образом, температурные исследования свечения кристаллофосфоров при постоянном возбуждении могут быть использованы для экспериментального разрешения вопроса о механизме абсорбции.

3. Результаты, изложенные в этом и в предыдущем сообщениях, можно резюмировать в виде следующих положений:

1) Нелинейный ход зависимости I от i не является специфическим только для кристаллофосфоров с несколькими активаторами. И у фосфоров, обладающих единственной полосой люминесценции, можно ожидать подобных эффектов, как в том случае, когда поглощение происходит на атомах активатора, так и в том случае, когда поглощает кристаллическая решетка*.

2) Причины нелинейности функции $I=f(i)$ существенно различны при поглощении на атомах активатора и при поглощении в решетке. В первом случае нелинейность вызывается уменьшением абсорбции вследствие увеличения относительного числа ионизованных атомов активатора. Во втором случае нелинейность обусловлена возрастанием числа прямых переходов свободных электронов в нижнюю зону. В случае поглощения на атомах активатора из экспериментальных кривых $I=f(i)$ может быть найдено отношение концентраций уровней прилипания и уровней активатора.

3) Исследование температурной зависимости этих кривых может дать ответ на вопрос о механизме абсорбции в исследуемом кристаллофосфоре.

Физический институт
им. П. Н. Лебедева
Академии Наук СССР

Поступило
24 XII 1946

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Э. И. Адирович, ДАН, 56, № 6, 579 (1947). ² N. Riehl, Trans. Farad. Soc., 35, 135 (1939). ³ R. B. Nelson, R. P. Johnson and W. B. Nottingham, J. App. Phys., 10, 335 (1939).

* Наличие нескольких полос люминесценции может, разумеется, существенно усложнить картину стационарного свечения фосфора и ход зависимостей интенсивностей отдельных полос от интенсивности возбуждения.