

Э. И. АДІРОВИЧ

**О СВЕЧЕНИИ КРИСТАЛЛОФОСФОРОВ ПРИ ПОСТОЯННОМ
ВОЗБУЖДЕНИИ В ОБЛАСТИ ПОГЛОЩЕНИЯ АКТИВАТОРА**

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 25 XII 1946)

1. За последние годы рядом авторов экспериментально исследовалась зависимость интенсивности свечения кристаллофосфоров при постоянном возбуждении от интенсивности возбуждения. Опыты проводились как при фотовозбуждении (¹⁻³), так и при катодном возбуждении (⁴⁻⁶). Можно считать установленным, что при наличии в фосфоре двух и более активаторов возникают нелинейные эффекты, обусловленные взаимодействием полос люминесценции. В тех случаях, когда подобные эффекты наблюдались на образцах, обладавших только одной полосой люминесценции, всегда остается возможным предположить существование у фосфора других, не замеченных в опыте полос (лежащих, может быть, за пределами видимого спектра).

Гизольф и Крёгер (²) считают, что для кристаллофосфоров с одним активатором всегда должна соблюдаться пропорциональность между интенсивностью люминесценции I и интенсивностью возбуждения i . Однако аргументация Гизольфа и Крёгера далеко не убедительна, так как она опирается на предположение о том, что электрон, находящийся в полосе проводимости, обладает различной вероятностью рекомбинации с ионом активатора в зависимости от того, был ли он вырван из атома ультрафиолетовым светом или же был термически высвобожден с уровня прилипания. Это предположение противоречит основам квантовой механики, в которой самая постановка задачи о предистории электрона лишена смысла. Эксперимент также свидетельствует не в пользу взглядов Гизольфа и Крёгера, из которых следует, что подавляемая полоса не должна обладать послесвечением.

Таким образом, вопрос о том, вызваны ли нелинейные эффекты только взаимодействием полос различных активаторов или же подобные явления должны иметь место и у светосоставов, обладающих только одной полосой свечения, нельзя считать решенным. Представляет интерес как теоретическое рассмотрение этого вопроса, так и указание на такой эксперимент, интерпретация результатов которого не может быть поставлена под сомнение предположением о наличии у светосостава других, не замеченных в эксперименте, полос возбуждения.

2. Поглощение энергии возбуждения может происходить как на атомах активатора, так и в основном веществе. В настоящей работе рассматривается случай поглощения на атомах активатора. Кинетика процессов, соответствующих второму механизму поглощения, будет рассмотрена отдельно.

После установления в люминофоре стационарного режима свечения

кинетика электронных переходов будет описываться следующими уравнениями (см. рис. 1)

$$p\nu = A_2 N (\nu_1 - \nu), \quad \varphi(n_1 - n) = A_1 N n, \quad (1)$$

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

Здесь ν — число электронов на уровнях прилипания; N — число электронов в полосе проводимости; n — число „дырок“ на основных уровнях активатора; ν_1 — общее число уровней прилипания; n_1 — общее

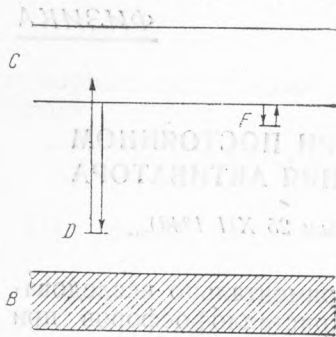


Рис. 1. Схема электронных переходов при свечении кристаллофосфора, во время возбуждения: В — заполненная зона, С — зона проводимости, D — уровни активатора, F — уровни прилипания

число атомов активатора. Все эти величины отнесены к 1 г светосостава. A_1 и A_2 — вероятности рекомбинации и прилипания свободного электрона, а $p = p_0 e^{-\varepsilon/kT}$ — вероятность термического высвобождения электрона с уровня прилипания; $\varphi = \chi S i$, где χ — вероятность абсорбции, отнесенная к одному атому активатора, S — площадь, на которую находится 1 г светосостава, а i — интенсивность возбуждения. Рассмотрение проводится для тонкого слоя, в котором ослабление падающего пучка света незначительно.

Интенсивность излучения люминесценции равна

$$I = \frac{1}{S} A_1 N n. \quad (3)$$

Находя из уравнений (1)

$$n = \frac{\varphi n_1}{\varphi + A_1 N}, \quad \nu = \frac{\nu_1}{1 + \frac{p}{A_2 N}} \quad (4)$$

и подставляя эти значения в (2), получаем уравнение 3-й степени для N , которое может быть решено в общем виде. Однако формула Кардано неудобна для выяснения параметрической зависимости корней от коэффициентов, что представляет наибольший физический интерес. Поэтому мы проведем исследование уравнений (1) и (2) и найдем приближенные решения.

3. При

$$A_1 N \gg \varphi \quad (5)$$

$n \ll n_1$ и, согласно (1) и (3),

$$I = \chi n_1 i. \quad (6)$$

Полагая, кроме того,

$$A_2 N \ll p, \quad (7)$$

т. е. $\nu \ll \nu_1$, находим

$$N = \sqrt{\frac{n_1}{A_1 \left(1 + \frac{A_2 \nu_1}{p}\right)} \varphi^{1/2}}. \quad (8)$$

Подставляя (8) в (5) и (7), получаем, соответственно:

$$i \ll \frac{p}{\gamma S \chi} \frac{n_1}{\nu_1 + \frac{p}{A_2}}, \quad i \ll \frac{p}{\gamma S \chi} \frac{\nu_1 + \frac{p}{A_2}}{n_1}. \quad (9)$$

где $\gamma = A_2/A_1$. Если $\nu_1 \sim n_1$, то обе оценки совпадают *, и условие

$$i \ll \frac{p}{\gamma S z} \quad (10)$$

представляет собой оценку протяженности начального линейного участка кривой $I=f(i)$ (участка 1 на рис. 2).

При $i \rightarrow \infty$ I стремится к определенному конечному пределу, так как (см. (1), (2) и (3))

$$I = \gamma i(n_1 - n) = \frac{1}{S} A_1 n N < \frac{1}{S} A_1 n_1^2. \quad (11)$$

Насыщение достигается при $n \approx n_1$ и при $\nu \approx \nu_1$, т. е. при

$$\varphi \gg A_1 N, \quad (12)$$

$$A_2 N \gg p. \quad (13)$$

Предельное значение \bar{I} , выраженное в числе квантов, равно

$$\bar{I} = \frac{1}{S} A_1 n N \approx \frac{1}{S} A_1 n_1 (n_1 - \nu_1). \quad (14)$$

Даже в случае очень тонкого слоя светосостава, когда на 1 см^2 приходится $\sim 10^{-3}$ г, это составляет

$$\bar{I} \approx h\omega \frac{1}{S} A_1 n_1 (n_1 - \nu_1) \sim 10^3 \text{ kW/cm}^2, \quad (15)$$

т. е. практически \bar{I} совершенно недостижимо.

Будем называть насыщением фосфоресценции такое состояние кристаллофосфора, когда $\nu \approx \nu_1$, т. е. когда почти все локальные уровни заполнены электронами. Условием насыщения фосфоресценции будет (13), откуда находим

$$N \gg \frac{p}{A_2} = \frac{p_0}{A_2} e^{-\epsilon/kT} \sim 10^{18} e^{-\epsilon/kT}. \quad (16)$$

Так как $n_1 \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$, то (16) показывает, что насыщение фосфоресценции достигается гораздо раньше, чем \bar{I} . Соответствующие ему интенсивности свечения равны

$$I = \frac{1}{S} A_1 n N \approx \frac{100}{S} A_1 \nu_1^2 e^{-\epsilon/kT}, \quad (17)$$

так как $n = \nu_1 + N \approx \nu_1$, а $N \sim 10^{20} e^{-\epsilon/kT} \approx 100 \nu_1 e^{-\epsilon/kT}$. Резкая зависимость от T делает всегда возможным достижение насыщения фосфоресценции в опыте, если только он проводится при достаточно низкой температуре. Действительно, если $\epsilon = 0,5 \text{ eV}$, то при $T = 300^\circ \text{ K}$ $I \sim 1 \text{ W/cm}^2$ ($A_1 \sim 10^{-8}$, $\nu_1 \sim 10^{18}$, $S \sim 10^3$), т. е. насыщение фосфоресценции практически недостижимо. Но при $T = 150^\circ \text{ K}$ насыщение

* $p \sim 10^{10} e^{-\epsilon/kT} \text{ сек.}^{-1}$, $A_2 \sim 10^{-8} \text{ см}^3 \text{ сек.}^{-1}$, $n_1 \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$; следовательно $p/A_2 \ll \nu_1 \sim n_1$.

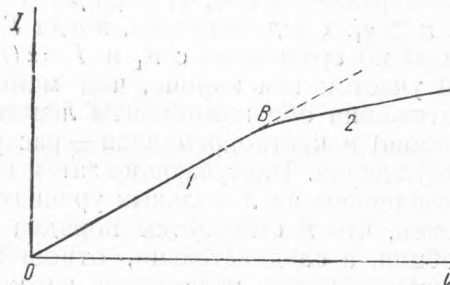


Рис. 2. Зависимость интенсивности свечения от интенсивности возбуждения: 1 — начальный участок, 2 — область насыщения фосфоресценции

фосфоресценции в том же кристаллофосфоре должно наступить при $I \sim 10^{-8}$ W/cm², т. е. легко может быть осуществлено. У образцов с более глубокими уровнями прилипания насыщение фосфоресценции должно быть достижимо уже при комнатных температурах.

При абсолютном нуле стационарное состояние установилось бы лишь после заполнения всех локальных уровней. В этом случае насыщение фосфоресценции имело бы место при всех i и участок кривой, определяемый (6), отсутствовал бы. Формально это обстоятельство выражено в том, что при $p=0$ $\nu=\nu_1$ (см. формулу (4)) и, согласно (2), $n > \nu_1$. Следовательно, когда $T=0$, то n ни при каких i не будет малым по сравнению с n_1 и $I=\kappa(n_1-n)i \neq \kappa n_1 i$. При $T \neq 0$ начальный участок тем короче, чем меньше T (см. формулу (10)). На его протяжении обе компоненты люминесценции — длительная (фосфоресценция) и кратковременная — растут пропорционально интенсивности возбуждения. Наступающие затем отклонения от линейности вызваны накоплением на локальных уровнях настолько большого числа электронов, что n становится порядка n_1 . Это вызывает уменьшение абсорбции, а следовательно, отношение интенсивности люминесценции к интенсивности падающего на кристалл возбуждающего излучения будет уменьшаться. Уменьшение происходит, очевидно, за счет замедления возрастания фосфоресценции. При $\nu \approx \nu_1$ достигается насыщение фосфоресценции и дальнейшее возрастание I при увеличении i происходит лишь за счет кратковременного свечения, насытить которое практически невозможно. Так как насыщение фосфоресценции достигается при $N \ll \nu_1$ (см. (17)), то, согласно (1), (2), (3) и (17),

$$I = \kappa i (n_1 - n) = \kappa i (n_1 - \nu_1 - N) \approx \kappa i (n_1 - \nu_1). \quad (18)$$

Следовательно, участок 2 на рис. 2 должен быть на значительном протяжении (пока остается $N \ll \nu_1$) прямолинейным. Наклон его равен: $\text{tg } \psi_2 = \kappa (n_1 - \nu_1)$. Найденное из экспериментальных кривых отношение $\text{tg } \psi_2$ к $\text{tg } \psi_1$, равное κn_1 — наклону начального участка (см. (6)), позволит определить

$$\frac{\nu_1}{n_1} = 1 - \frac{\text{tg } \psi_2}{\text{tg } \psi_1}, \quad (19)$$

т. е. найти число локальных уровней в 1 г светосостава, поскольку концентрация активатора n_1 известна.

4. Проведенное выше рассмотрение не учитывало эффектов температурного тушения — увеличения с температурой вероятности рекомбинации свободного электрона с ионом активатора, происходящей без излучения. Поэтому смещения области B (рис. 2) влево при охлаждении фосфора и вправо при его нагревании следует ожидать только при снятии кривых $I=f(i)$ в том температурном интервале, где можно пренебречь тушением. Следовательно, эксперимент при пониженных температурах представляет наибольший интерес.

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

Поступило
24 XII 1946

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ N. Riehl, Z. techn. Physik, **20**, 152 (1939). ² J. H. Gisolf and F. A. Kröger, Physica, **6**, 1101 (1939). ³ В. Л. Левшин, ДАН, **54**, №№ 2 и 3 (1946). ⁴ W. B. Nottingham, J. App. Phys., **10**, 73 (1939). ⁵ S. T. Martin and L. B. Headrick, J. App. Phys., **10**, 116 (1939). ⁶ R. B. Nelson, R. P. Johnson and W. B. Nottingham, J. App. Phys., **10**, 335 (1939).