

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 (<sup>1-3</sup>), так и при катодном возбуждении (<sup>4-6</sup>). 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 (<sup>2</sup>) 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  $\nu$  — число электронов на уровнях прилипания;  $N$  — число электронов в полосе проводимости;  $n$  — число „дырок“ на основных уровнях активатора;  $\nu_1$  — общее число уровней прилипания;  $n_1$  — общее

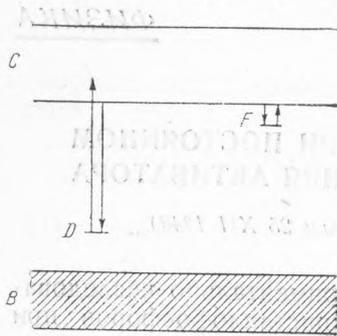


Рис. 1. Схема электронных переходов при свечении кристаллофосфора во время возбуждения: B — заполненная зона, C — зона проводимости, D — уровни активатора, F — уровни прилипания

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  $\chi$  — 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  $1 \text{ см}^2$  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  $p/A_2 \ll \nu_1 \sim n_1$ .

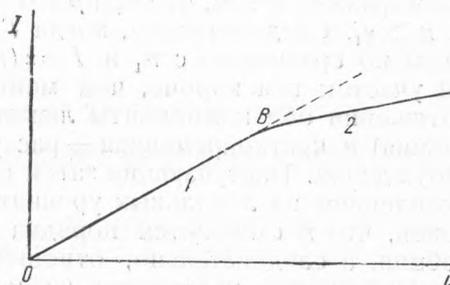


Рис. 2. Зависимость интенсивности свечения от интенсивности возбуждения: 1 — начальный участок, 2 — область насыщения фосфоресценции

фосфоресценции в том же кристаллофосфоре должно наступить при  $I \sim 10^{-8}$  W/cm<sup>2</sup>, 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  $\kappa n_1$  — 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

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