

Э. И. АДИРОВИЧ

## О НАЧАЛЬНЫХ СТАДИЯХ ПОСЛЕСВЕЧЕНИЯ КРИСТАЛЛОФОСФОРОВ

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

1. Послесвечение кристаллофосфоров состоит из двух различных процессов: 1) непосредственной рекомбинации свободных электронов с ионами активатора и 2) рекомбинации с ионами активатора электронов, термически высвобождаемых с уровней прилипания. Риль<sup>(1)</sup> называет первый процесс спонтанным послесвечением, а второй — фосфоресценцией.

При абсолютном нуле оба процесса ясно разграничены. Фосфоресценция оказывается „замороженной“, и в кристаллах протекает лишь первый процесс. При  $T \neq 0$  спонтанное послесвечение непрерывно переходит в фосфоресценцию. Результаты, полученные нами ранее<sup>(2,3)</sup>, позволяют найти условия этого перехода. Было показано, что в том случае, когда  $dN/dt$  может быть представлено в виде\*

$$dN/dt = p\nu(t) - \nu(t - t_0), \quad (1)$$

где  $t_0$  — время жизни электрона в полосе проводимости,

$$\frac{dN}{dt} \ll \frac{d\nu}{dt}, \quad N = \frac{p\nu}{A_1 n + A_2(\nu_1 - \nu)} \ll \nu. \quad (2)$$

Уравнение (1) представляет собой условие фосфоресценции, так как оно означает, что концентрация свободных электронов в фосфоре и скорость ее изменения определяются скоростью процесса термического высвобождения электронов с уровней прилипания.  $N$ , определяемое уравнением (2), есть та квазиравновесная ( $dN/dt \ll d\nu/dt$ ) концентрация свободных электронов, которая соответствует процессу фосфоресценции и уст навливается в фосфоре после того, как избыточные свободные электроны, созданные возбуждающим излучением, покидают полосу проводимости. Из сказанного следует, что найденный нами<sup>(2,3)</sup> в результате интегрирования кинетических уравнений (3) элементарный закон затухания, при выводе которого мы опирались на условие (1), соответствует фосфоресценции. Мы будем называть его далее законом затухания фосфоресценции (з. з. ф.).

Если начальная концентрация свободных электронов в фосфоре  $N_0 \gg N$ , соответствующего уравнению (2), то з. з. ф. будет справед-

\* Здесь и далее;  $N$  и  $\nu$ , — соответственно, концентрации электронов в полосе проводимости и на уровнях прилипания;  $n$  — концентрация ионов активатора;  $n_1$  и  $\nu_1$ , — соответственно, концентрации атомов активатора и уровней прилипания;  $A_1$  и  $A_2$ , — соответственно, вероятности захвата электрона ионом активатора и уровнем прилипания;  $p = p_0 e^{-e/kT}$  — вероятность термического высвобождения электрона с уровня прилипания;  $\gamma = A_2/A_1$ .

лив лишь спустя некоторое время  $\tau$  после снятия возбуждения, соответствующее длительности спонтанного послесвечения. Закон затухания на протяжении времени  $\tau$  будет отличен от з. з. ф. Определим прежде всего длительность и закон затухания спонтанного послесвечения.

## 2. Уравнения

$$\begin{aligned} dN/dt &= p\nu - A_2N(\nu_1 - \nu) - A_1Nn, \\ d\nu/dt &= -p\nu + A_2N(\nu_1 - \nu), \quad dn/dt = -A_1Nn, \quad n = \nu + N, \end{aligned} \quad (3)$$

описывающие кинетику электронных процессов в кристаллофосфоре, содержат в себе оба процесса послесвечения. Решение этих уравнений при условии  $dN/dt = 0$  дает, как мы видели, закон затухания фосфоресценции. Спонтанному послесвечению соответствует решение уравнений (3) при условии

$$d\nu/dt = 0. \quad (4)$$

Действительно, сравнивая (3) с кинетическими уравнениями, написанными для свечения при постоянном возбуждении:

$$\begin{aligned} dN_0/dt &= p\nu_0 - A_2N_0(\nu_1 - \nu_0) - A_1N_0n_0 + \varphi(n_1 - n_0) = 0, \\ d\nu_0/dt &= -p\nu_0 + A_2N_0(\nu_1 - \nu_0) = 0, \\ dn_0/dt &= -A_1N_0n_0 + \varphi(n_1 - n_0) = 0, \quad n_0 = \nu_0 + N_0, \end{aligned} \quad (5)$$

мы видим, что прекращение возбуждения (обращение  $\varphi$  в нуль) не влияет в первый момент на  $d\nu/dt$ , но делает отличными от нуля  $dN/dt$  и  $dn/dt$ , причем  $dN/dt \approx dn/dt$ .

Спонтанное послесвечение будет заметно на фоне фосфоресценции в том случае, если начальная интенсивность  $I_0$  будет более  $I_0'$  — значения  $I$ , получаемого экстраполяцией к нулю интенсивности фосфоресценции

$$I_0 = A_1N_0n_0 \gg I_0' = A_1n_0 \frac{p\nu_0}{A_1n_0 + A_2(\nu_1 - \nu_0)}, \quad (6)$$

т. е. если

$$N_0 \gg \frac{p\nu_0}{A_1n_0 + A_2(\nu_1 - \nu_0)}. \quad (7)$$

Подставляя в (7) значение  $N_0$ , получаемое из второго уравнения (5), приходим к условию:

$$\frac{\nu_1}{\nu_0} - 1 \ll \frac{A_1}{A_2} = \frac{1}{\gamma}. \quad (8)$$

Следовательно, особый ход кривых затухания вблизи  $t = 0$ , обусловливаемый спонтанным послесвечением, будет иметь место лишь при

$$\nu_0 \approx \nu_1, \quad (9)$$

т. е. при таких интенсивностях возбуждения, когда достигается насыщение фосфоресценции (см. (4)).

Из (3) и (4) получаем уравнение

$$dN/dt = -A_1(\nu_0 + N)N, \quad (10)$$

интегрируя которое, находим  $N(t)$  во время процесса спонтанного послесвечения

$$N = \frac{\nu_1 N_0 e^{-A_1 \nu_0 t}}{n_0 - N_0 e^{-A_1 \nu_0 t}} \approx N_0 e^{-A_1 \nu_0 t}, \quad (11)$$

так как при всех реально осуществимых условиях возбуждения  $N_0 \ll n_0$  и  $n_0 \approx \nu_0$  (см. (4)).

Закон затухания спонтанного послесвечения будет экспоненциальным:

$$I = A_1 n_0 N_0 e^{-A_1 \nu_0 t}, \quad (12)$$

а характеристическое время спонтанного послесвечения:

$$\tau = \frac{1}{A_1 \nu_0} \approx \frac{1}{A_1 \nu_1}.$$

Следует еще показать, что решение (11) не противоречит исходному предположению (4), или, что то же, предположению о том, что в (10)  $\nu_0 \approx \text{const}$ . Иначе говоря, следует показать, что на протяжении  $\tau$   $d\nu \ll dN$ . Согласно (3), (4) и (8)

$$\begin{aligned} d\nu &\approx \frac{1}{2} \frac{d^2 \nu}{dt^2} \Big|_0 \tau^2 = \frac{1}{2} A_2 (\nu_1 - \nu_0) \frac{dN}{dt} \tau^2 = \\ &= \frac{1}{2} \frac{A_2}{A_1} \left( \frac{\nu_1}{\nu_0} - 1 \right) dN \ll dN. \end{aligned} \quad (13)$$

3. В статьях (2,3) было показано, что при таких условиях возбуждения, когда насыщение фосфоресценции не достигается, з. з. ф. с первого момента послесвечения совпадает с эмпирической формулой Беккереля (5,6)  $I = (a + bt)^{-\alpha}$ , где  $\alpha$  есть функция  $\gamma$ , равного  $A_2/A_1$ . В том случае, когда насыщение фосфоресценции было достигнуто, з. з. ф. может быть аппроксимирован формулой Беккереля лишь начиная от значений светосуммы, равных 0,9—0,8 начальной светосуммы. Исключение составляет случай  $\gamma = 1$ , которому соответствует гипербола второго порядка, точно выражающая з. з. ф. на всем его протяжении. Естественно, что при экстраполяции к нулю основного (беккерелевского) участка кривых затухания, чему соответствует применение логарифмических координат, на экспериментальных кривых, кроме спонтанного послесвечения, может выступить еще один кратковременный участок с отличным от дальнейшего характером затухания. С этим участком не связан, однако, какой-либо особый, отличный от фосфоресценции, процесс.

Аппроксимирующее выражение для з. з. ф. на протяжении этого начального участка его, а также длительность добеккерелевской стадии фосфоресценции мы найдем из параметрической записи з. з. ф.:

$$pt = (1 - \gamma) \text{Log} \frac{1}{\mu} + \frac{\gamma}{\mu} - \gamma, \quad \frac{I}{I_0} = \frac{\mu^2}{\gamma + (1 - \gamma)\mu}, \quad (14)$$

где  $\mu$  — относительная светосумма. Полагая  $\mu = 1 - x$ , где  $0 \leq x \leq 0,1$ , и ограничиваясь линейными членами разложения (14) в ряды по степеням  $x$ , получаем

$$t' \sim 0,1/p, \quad (15)$$

и

$$\frac{I}{I_0} \approx 1 - (\gamma + 1)pt \approx \frac{1}{(1 + pt)^{\gamma + 1}}. \quad (16)$$

Мы видим, что сначала затухание фосфоресценции может быть аппроксимировано участком гиперболы порядка  $\gamma + 1$ , а затем переходит в затухание по гиперболе порядка  $\alpha$ . При  $\gamma = 1$ ,  $\alpha = 2$ . В этом случае начальный участок фосфоресценции ложится на беккерелевскую кривую. При больших значениях  $\gamma$ , например при  $\gamma = 100$ ,

что соответствует  $\alpha \approx 1$ , начальный участок фосфоресценции будет ясно выражен (см. рис. 3,с в статье (3)).

4. Особый ход кривых затухания в первые доли секунды после прекращения возбуждения был обнаружен многими авторами (7-12). Отмечено наличие начального экспоненциального участка у силикатов (8-11) и у сульфидов (1,7). Фонда (11), Стрэндж (7) и др. наблюдали на кривых затухания второй кратковременный участок. Подробное сравнение теории с опытом и учет некоторых дополнительных факторов будут проведены отдельно.

Мотт и Гэрни (3), в результате теоретического рассмотрения, приходят к выводу, что экспоненциальный участок в начале затухания будет иметь место лишь в том случае, когда  $N_0 \sim n_1$ . Но при такой концентрации свободных электронов начальная яркость должна была бы равняться

$$I_0 = h \omega A_1 N_0 n_0 \sim 10^6 \text{ kW}, \quad (18)$$

так как, по собственным данным Мотта и Гэрни,  $A_1 \sim 10^{-8} \text{ см}^3 \text{ сек}^{-1}$ ,  $n_1 \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ .

Следовательно, для достижения тех условий, при которых, согласно Мотту и Гэрни, на кривых затухания появляется начальный экспоненциальный участок, нужны были бы интенсивности возбуждения большие, чем  $10^6 \text{ kW}$ ! Очевидно, что найденный Моттом и Гэрни начальный экспоненциальный участок затухания не имеет какого-либо реального значения, и проводимое авторами отождествление его с экспериментальными данными Биза (14) и Стрэнджа (7) недопустимо. В изложенной выше теории условием появления экспоненты в начальной стадии затухания является достижение насыщения фосфоресценции  $N \gg p/A_2$ , что всегда экспериментально осуществимо (см. (4)).

Классенс и Визе (15), исходя из тех же кинетических уравнений (3), проинтегрировали их в точном виде для случая  $A_1 = A_2$  (т. е. для  $\gamma = 1$ ). Полученное ими решение представляет собой как гиперболу второго порядка при больших  $t$ , так и начальный участок спонтанного послесвечения. Для случая  $A_1 \neq A_2$  ( $\gamma \neq 1$ ) авторам не удается проинтегрировать полученное дифференциальное уравнение. Как показывает проведенное здесь и в статьях (2,3) рассмотрение, математическая сложность задачи обусловлена той физической причиной, что исходные уравнения содержат в себе описание двух различных процессов. Разделением этих процессов с помощью предположений  $dv/dt = 0$  и  $dN/dt = 0$  задача может быть легко решена в общем виде, причем для спонтанного послесвечения мы получаем экспоненциальный закон затухания, а для фосфоресценции находим з. з. ф., совпадающий в основной своей части не с тривиальной гиперболой второго порядка, а с эмпирической формулой Беккереля.

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

Поступило  
20 XII 1946

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. Риль, Люминесценция, 1946, стр. 57. <sup>2</sup> Э. И. Адирович, ДАН, **53**, 317 (1946). <sup>3</sup> Э. И. Адирович, Изв. АН СССР, сер. физ., **10**, 467 (1946). <sup>4</sup> Э. И. Адирович, ДАН, **56**, 579 (1947). <sup>5</sup> E. Becquerel, C. R., **51**, 921 (1860). <sup>6</sup> E. Becquerel, Ann. Chim. et Phys., **62**, 5 (1861); La lumière, **1**, 1867. <sup>7</sup> J. W. Strange, Trans. Farad. Soc., **35**, 95 (1939). <sup>8</sup> R. P. Johnson and W. L. Dawis, J. Opt. Soc. Am., **29**, 283 (1939). <sup>9</sup> S. T. Martin and L. B. Headrick, J. App. Phys., **10**, 116 (1939). <sup>10</sup> R. B. Nelson, R. P. Johnson and W. B. Nottingham, Ibid., p. 325. <sup>11</sup> G. R. Fonda, Ibid., p. 408. <sup>12</sup> В. Н. Алявдин, В. Л. Левшин, В. В. Федоров, ДАН, **25**, 107 (1939). <sup>13</sup> N. F. Mott and R. W. Gurney, Electronic Processes in Ionic Crystals, 1940, p. 217, ff. <sup>14</sup> N. C. Beese, J. Opt. Soc. Am., **29**, 28 (1939). <sup>15</sup> H. A. Klassens and M. E. Wise, Nature, **158**, No. 4014, 483 (1946).