

В. В. АНТОНОВ-РОМАНОВСКИЙ

ОСОБЫЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫХ
ФОСФОРОВ, ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ К ИНФРАКРАСНЫМ ЛУЧАМ

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 28 V 1947)

Еще в 1943 г. при исследовании свечения $\text{Ca} \cdot \text{S} \cdot \text{SrS} + \text{Ce}, \text{Sm}^*$ нами было высказано предположение⁽⁴⁾, что ультрафиолетовый свет не только возбуждает фосфор, но, как в случае фосфора $\text{ZnSiO}_2 + \text{Mn}$, ускоряет высвечивание, т. е. действует и как „красный“. Это позволило объяснить одно парадоксальное явление (в толстом слое фосфора), заключавшееся в резком несоответствии во времени между нарастанием свечения во время возбуждения с происходящим одновременно нарастанием способности к вспышке. Строгое доказательство наличия ускоряющего действия возбуждающего света на этом фосфоре осуществлено лишь в последнее время Моргенштерн⁽⁵⁾ и на фосфоре $\text{SrS} + \text{Eu}, \text{Sm}$ — Трапезниковой⁽⁶⁾.

Если возбуждающий свет ускоряет высвечивание, то уже при сравнительно слабых его интенсивностях E достигается предел L_M запасаения для величины световой суммы L . Однако существование одного такого предела само по себе недостаточно для утверждения ускоряющего действия возбуждающего света — оно может быть обусловлено различными причинами.

Во-первых, можно предположить, что в условиях опыта все центры свечения оказываются ионизованными и потому дальнейший рост L невозможен, несмотря на увеличение интенсивности возбуждающего света E . Во-вторых, возбуждающий свет не только вызывает свечение, но и тушит его, что кладет предел увеличению L . В-третьих, в фосфоре имеется ограниченное число локальных уровней, и когда все они оказываются заполненными электронами, очевидно, дальнейший рост L невозможен. В-четвертых, возбуждающий свет, о чем уже упоминалось выше, может действовать одновременно и как „красный“.

В первом случае имеем известное уравнение, описывающее изменение концентрации n^{**} ионизованных центров свечения (или фотоэлектронов, что все равно, так как число фотоэлектронов равно числу ионизованных центров) со временем t

$$\frac{dn}{dt} = -pn^2 + E(N - n), \quad (1)$$

* Механизм свечения типичных фосфоров, к которым принадлежат и щелочно-земельные, является рекомбинационным⁽¹⁾, т. е. при возбуждении происходит, главным образом, ионизация центров свечения, а не переход их в возбужденное состояние. При активации Ce, Sm или Eu, Sm фосфоры приобретают новые свойства^(2,3).

** Световая сумма L , очевидно, пропорциональна концентрации ионизованных центров n .

где p — постоянная, пропорциональная вероятности рекомбинации в единицу времени при концентрации ионизованных центров, равной 1, и N — концентрация всех центров свечения (как ионизованных, так и неионизованных).

При полном возбуждении, когда достигается равновесие между поглощением и излучением, $dn/d\vartheta=0$ и тогда, замечая, что яркость свечения $I=pn^2$, получаем, что в равновесном состоянии

$$I_{\infty}=E(N-n_{\infty}).$$

Из этого уравнения следует, что при больших E , когда n_{∞} становится сравнимым с N , нарушается линейная зависимость I_{∞} от E . На опыте, однако, для упомянутых выше щелочно-земельных фосфоров I_{∞} все время пропорционально E^* , даже когда n_{∞} (L_{∞}) достигает предельного значения $n_M(L_M)$. Поэтому в условиях опыта всегда

$$n \ll N. \quad (2)$$

Во втором случае, учитывая соотношение (2) и наличие тушения, вместо (1) получаем

$$\frac{dn}{d\vartheta} = -pn^2 - \kappa En + EN, \quad (3)$$

где κ — некоторый коэффициент пропорциональности в члене, учитывающем тушение. Очевидно, этот член должен быть пропорционален E и n .

Так как $I=pn^2$ и при полном возбуждении $dn/d\vartheta=0$, из (3) следует, что

$$I_{\infty}=E(N-\kappa n_{\infty}).$$

Если тушение играет заметную роль, то κn_{∞} должно быть сравнимо с N , но в таком случае опять нарушается линейная зависимость I_{∞} от E , что противоречит опыту.

В третьем случае, если исходить из уравнений, выведенных Адировичем (7) для затухания, и дополнить членом, учитывающим возбуждение, получаем для n уравнение, аналогичное (3). Различие заключается в том, что в этом случае член κEn дает не число „потушенных“ центров свечения, а учитывает заполнение электронами локальных уровней. Член pn^2 дает попрежнему число рекомбинаций, обусловленных электронами, освобождаемыми с локальных уровней.

Так как теперь, в отличие от предыдущего, $I=pn^2+\kappa En$, то при полном возбуждении ($dn/d\vartheta=0$) из (3) следует, что

$$I_{\infty}=EN,$$

т. е. I_{∞} пропорционально E .

Зависимость n_{∞} от E дается уравнением (3) при условии $dn/d\vartheta=0$.

Если ввести новые нормированные переменные $\bar{n}_{\infty} = \frac{\kappa n_{\infty}}{N}$ и $\bar{E} = \frac{\kappa^2 E}{pN}$, то получаем, что **

$$\bar{n}_{\infty} = \sqrt{\frac{\bar{E}^2}{4} + \bar{E}} - \frac{\bar{E}}{2}. \quad (4)$$

При такой нормировке для малых значений \bar{E} величина $\bar{n}_{\infty} = \sqrt{\bar{E}}$, при $\bar{E} \rightarrow \infty$ $\bar{n}_{\infty} \rightarrow 1$.

* Следует отметить, что в большинстве случаев не было флуоресценции, которая всегда пропорциональна E и которая могла бы помешать измерениям.

** Любопытно отметить, что из уравнения (1) зависимость \bar{n}_{∞} от \bar{E} получается такой же самой, только нормирующие множители будут другими.

В четвертом случае уравнение для n , в отличие от (1) и (3), не будет содержать линейного относительно n члена, но зато величина p будет состоять из двух частей: p_0 , пропорциональной вероятности рекомбинации, обусловленной электронами, освобождаемыми с локальных уровней термическим путем („термическая“ вероятность рекомбинации), и αE — электронами, освобождаемыми оптическим путем возбуждающим светом („оптическая“ вероятность рекомбинации)

$$\frac{dn}{d\vartheta} = -(p_0 + \alpha E)n^2 + EN. \quad (5)$$

Вместо (4) в этом случае, вводя нормированные переменные $\bar{n} = n/\sqrt{N}$ и $\bar{E} = \alpha E/p_0$, аналогично получаем, что

$$\bar{n}_\infty = \sqrt{\frac{\bar{E}}{1 + \bar{E}}}. \quad (6)$$

Как и раньше, при малых значениях \bar{E} величина $\bar{n}_\infty = \sqrt{\bar{E}}$, при $\bar{E} \rightarrow \infty$ $\bar{n}_\infty \rightarrow 1$.

Различие между (4) и (6) касается только средней части кривой \bar{n}_∞ в функции от \bar{E} , как это наглядно представлено в вышеупомянутой работе Моргенштерн (5), где эти кривые сопоставляются с экспериментальными результатами. Последние могут быть согласованы только с теоретической кривой (6).

Наличие ускоряющего действия возбуждающего света подтверждается также интересными опытами, проведенными Моргенштерн. Оказалось, что можно наблюдать непосредственно вспышку под действием возбуждающего света и что предельная величина n_M зависит от длины волны λ возбуждающего света. Эти результаты никак не могут согласоваться с тем, что предел n_M обусловлен заполнением электронами всех (глубоких) локальных уровней. Иначе это означало бы, что $n_M = m_0$, где m_0 — концентрация локальных уровней. Тогда m_0 также был бы функцией λ , что представляется маловероятным.

Опыты Трапезниковой (6) с фосфором $\text{SrS} + \text{Eu}$, Sm служат прямым доказательством ускоряющего действия возбуждающего света и отсутствия эффекта тушения.

Новые фосфоры обладают еще одним примечательным свойством — величина световой суммы резко зависит от способа ее реализации (8, 9): при оптическом (L_r), т. е. инфракрасным светом, она может быть в несколько раз больше, чем при термическом (L_T), т. е. подогреванием фосфора. Моргенштерн (9) показала, что это обусловлено тем, что вероятность рекомбинации с излучением для электрона, освобожденного оптическим путем, для фосфора $\text{CaS} \cdot \text{SrS} + \text{Ce}$, Sm в ~ 5 раз * больше, чем в случае термического возбуждения.

Из опытов Трапезниковой и Моргенштерн следует, что световая сумма L_E , определяемая из кривых нарастания свечения, в случае возбуждения видимым светом равна L_r , а при возбуждении ультрафиолетовым она в 1,5—2 раза меньше L_r .

Меньшая эффективность рекомбинации с излучением для ультрафиолетового света может быть обусловлена тем, что в условиях опыта (см. рис. 2 в работе Трапезниковой (6)) при более слабом по сравнению с видимым светом возбуждении ультрафиолетовым светом в рекомбинации участвует значительная доля термических электронов, что, согласно работе Моргенштерн (9), должно вести к уменьшению выхода свечения.

* Согласно неопубликованным данным Моргенштерн, та же примерно картина имеет место и для фосфора $\text{SrS} + \text{Eu}$, Sm .

Наличие термических электронов в процессе нарастания свечения прямо вытекает из данных Трапезниковой. Из рис. 2 следует, что при повторном возбуждении, после того как затух кратковременный процесс*, вначале яркость свечения I по меньшей мере на порядок меньше предельной I_{∞} , хотя при этом световая сумма n оказывается меньше предельной всего лишь на несколько процентов, но зато I очень быстро достигает значения I_{∞} (нарастание кратковременного процесса). Это показывает, что, с одной стороны, для электронов вероятность рекомбинации гораздо меньше вероятности локализации, а с другой, — что быстрое нарастание свечения вызвано термическим или, быть может, и оптическим (возбуждающим светом) обратным высвобождением электронов, накапливаемых во время развития этого процесса. Резкое возрастание I , т. е. числа рекомбинации, не может быть обусловлено возрастанием n , поскольку n увеличивается всего лишь на несколько процентов.

Чем меньше n , тем меньше вероятность рекомбинации, а вероятность локализации больше, что, естественно, увеличивает долю термических электронов, а потому соответственно уменьшается выход свечения. По данным Трапезниковой, при возбуждении ультрафиолетовым светом L_E было в ~ 2 раза меньше, чем при возбуждении видимым, что, согласно вышесказанному, должно было уменьшить выход свечения при возбуждении ультрафиолетовым светом.

В заключение можно отметить, что новые фосфоры, обладая рядом интереснейших свойств, необычайно усложняющих процесс свечения, как это ни звучит парадоксально, именно благодаря им позволяют выяснить иногда такие детали явления, которые вряд ли могут быть с успехом изучены на обычных фосфорах.

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

Поступило
28 V 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. В. Антонов-Романовский, Изв. АН СССР, сер. физ., 9, № 4—5, 369 (1945).
² В. О. Вгип, JOSA, 36, 369 (1946). ³ В. В. Антонов-Романовский, В. Л. Левшин, З. Л. Моргенштерн и З. А. Трапезникова, ДАН, 54, 19 (1946).
⁴ В. В. Антонов-Романовский, ДАН, 39, 329 (1943); 36, 138 (1942). ⁵ З. Л. Моргенштерн, ДАН, 58, № 5 (1947). ⁶ З. А. Трапезникова, ДАН, 58, № 5 (1947). ⁷ Э. И. Адирович, ДАН, 53, 317 (1946). ⁸ R. Ellickson, JOSA, 36, 264 (1946). ⁹ З. Л. Моргенштерн, ДАН, 54, 791 (1946). ¹⁰ В. Л. Левшин, ДАН, 58, № 5 (1947).

* Такой процесс может быть обусловлен наличием мелких локальных уровней (6, 10).