

В. Л. ЛЕВШИН

**ПРОИСХОЖДЕНИЕ И СОСТАВ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ СВЕЧЕНИЯ
CaS·SrS·CeSmLa-ФОСФОРОВ***

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 27 V 1947)

1. Постановка задачи. В 1941—1945 гг. в Физическом институте АН СССР был разработан особый тип щелочно-земельных светящихся составов, активированных комбинацией редких земель⁽¹⁾. Эти фосфоры обладают способностью аккумулировать на длительный срок энергию возбуждения и отдавать ее в виде видимого света при облучении фосфора инфракрасными лучами. Роль основных компонентов новых составов и оптические характеристики фосфоров были изучены⁽¹⁾. Аналогичные работы с близкими результатами в этот же период времени были произведены в США⁽²⁾. Однако ряд важных вопросов, касающихся механизма свечения и структуры энергетических уровней фосфоров, остался еще неразрешенным. Настоящая работа выясняет происхождение различных видов свечения новых фосфоров и устанавливает их энергетическую значимость. Результаты, полученные в настоящей работе на указанном классе фосфоров, с качественной стороны могут быть перенесены на многие другие классы кристаллофосфоров, приобретая значение для общей теории фосфоресценции.

Можно различать три вида свечения: свечение в момент возбуждения, фосфоресценцию, затухающую по прекращении возбуждения, и вспышку, возникающую при облучении возбужденного фосфора длинноволновыми лучами. Наиболее характерный из этих процессов — вспышка. Еще в 1942 г. автором было высказано предположение**, что фосфоры этого типа обладают энергетическими уровнями разных глубин; электроны, локализующиеся на относительно мелких уровнях, уже при $T \cong 300^\circ \text{K}$ переводятся в полосу проводимости тепловым движением и, рекомбинируясь, дают фосфоресценцию; электроны глубоких уровней вспышки могут подниматься в полосу проводимости лишь инфракрасными лучами или сильным нагреванием. Это предположение в настоящей статье подтверждается рядом опытов.

Свечение при возбуждении сложно. Оно может вызываться: 1) электронами, рекомбинирующимися без предварительной локализации или после локализации на очень мелких уровнях, 2) фосфоресценцией, 3) свечением центров при их непосредственном возбуждении (флуоресценция), 4) высвечиванием уровней вспышки самими возбуждающими лучами. В работе показывается, что первый процесс в

* Доложено на заседании комиссии по люминесценции в Физическом институте АН СССР 19 февраля 1947 г.

** Сообщено акад. С. И. Вавиловым в докладе на собрании Отделения физико-математических наук АН СССР 29 июня 1942 г. (3).

CaS·SrS·CeSmLa-фосфорах является основным, второй на него накладывается и играет определенную роль, третий и четвертый процессы могут существовать, но не играют основной роли в свечении при возбуждении. Объектом исследования служил CaS·SrS·CeSmLa-фосфор в виде слоя толщиной 0,07 мм. Возбуждение производилось линиями 366—300 мμ. При измерении световых сумм вспышки расстояние источника инфракрасных лучей уменьшалось по мере затухания фосфора.

2. Основные свойства свечения при возбуждении и вспышке. На рис. 1 изображен ход свечения при возбуждении, фосфоресценции и вспышке. Интенсивность возбуждения $I_e \cong 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ W/cm}^2$. Свечение при возбуждении имеет быстрый, но не мгновенный подъем, весьма крутой спад при прекращении возбуждения и очень большую энергию. Фосфоресценция очень слаба, но длится

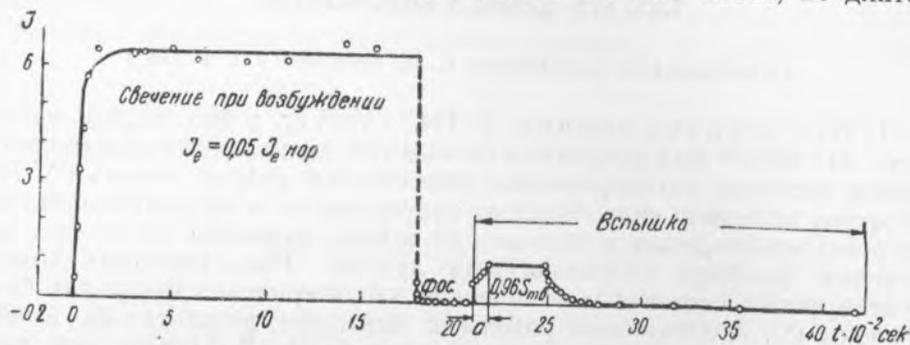


Рис. 1

около 10 мин. При возбуждении в течение 30 мин. световая сумма вспышки успевала достигнуть 96% своего максимального значения. Для энергетической характеристики свечений заметим, что за 160 первых секунд возбуждения (в течение которых происходило еще нарастание световой суммы вспышки) в виде свечения при возбуждении излучалось 11 500 единиц энергии, аккумулировалось на уровнях свечения начальных стадий нарастания свечения при возбуждении 50 единиц. Исследование показало, что на протяжении первой секунды свечение едва достигает 0,25 своей полной величины и даже через 5 мин. не получает предельного значения. Наоборот, спад яркости по прекращении возбуждения идет скачкообразно, откуда следует, что помимо фосфоресценции во время возбуждения протекает и второй, более сильный процесс, прекращающийся непосредственно с прекращением возбуждения.

Были исследованы и другие свойства фосфоресценции и вспышки и найдено:

1) Яркость вспышки при прочих равных условиях оказалась пропорциональной яркости высвечивавших инфракрасных лучей (яркость последних изменялась в 50 раз);

2) При малых интенсивностях инфракрасных лучей интенсивность вспышки в течение нескольких минут не только не ослабевает, но даже несколько увеличивается, что, повидимому, связано с накоплением световых сумм вторичных фосфоресценций (см. ниже); далее наступает медленный спад.

3) Заполнение уровней вспышки определяется величиной экспозиции возбуждения $\theta = I_e t$.

4) Затухание фосфоресценции и вспышки имеет гиперболический ход; показатель α в формуле затухания $I = Ae^{-\alpha}$ обычно меньше 1.

3. Доказательство существования отдельных уровней фосфоресценции и вспышки. Различие глубин уровней фосфоресценции и уровней вспышки было доказано разными путями:

1) При слабом возбуждающем свете степень заполнения уровней фосфоресценции определяется соотношением возбуждения и термического высвечивания, между тем на электроны уровней вспышки термическое высвечивание не действует. Поэтому отношение световой суммы фосфоресценции S_{ϕ} к световой сумме вспышки $S_{в}$ уменьшается по мере уменьшения интенсивности возбуждающего света.

I_e	25	1	0,2	0,05	0,01	0,005
$S_{\phi} / S_{в}$	—	0,029	0,022	0,017	0,011	0,007
$S_{\phi} / S_{в \text{ макс}}$	0,040	0,029	0,021	0,011	0,005	0,002

2) Инфракрасные лучи, действующие одновременно с возбуждением, гораздо сильнее уменьшают $S_{в}$, чем S_{ϕ} .

3) Отдельное существование уровней фосфоресценции доказывается существованием вторичной фосфоресценции. Последняя возникает после кратковременной вспышки, вызванной наложением инфракрасных лучей на возбужденный фосфор, первичная фосфоресценция которого уже затухла. Вторичные фосфоресценции можно получать десятки раз, не возобновляя возбуждения фосфора. Они объясняются вторичными локализациями на уровнях фосфоресценции электронов, поднятых в полосу проводимости инфракрасными лучами уровней вспышки.

4) Термическое высвечивание возбужденного и замороженного фосфора при постепенном его нагревании дает для величины $-\Delta S_{в} / \Delta t$ кривую с несколькими низкотемпературными максимумами (главные — около -80 и -45°C), которые соответствуют уровням фосфоресценции разных глубин. Основной максимум, соответствующий уровням вспышки, лежит при $+70^{\circ}\text{C}$ (4) *.

4. О соотношении числа уровней фосфоресценции и уровней вспышки и вероятностях их заполнения. Для решения вопроса о вероятностях заполнения уровней фосфоресценции и уровней вспышки был применен весьма интенсивный возбуждающий свет, уничтоживший влияние температурного высвечивания фосфоресценции. В этих условиях отношение световых сумм фосфоресценции и вспышки оставалось постоянным на всем протяжении заполнения обеих систем уровней.

Длительность возбуждения в сек.	0,01	0,04	0,10	0,20	0,50	1,00	5,00	3,00
Сумма вспышки	162	760	1980	2840	4320	4980	6200	6580
Сумма фосфоресценции	—	40	95	136	202	300	410	343
Отношение $S_{в} / S_{\phi}$	—	19	20,8	20,9	21,4	16,6	15,1	19

Из пропорциональности $S_{в}$ и S_{ϕ} следует, что заполнение уровней обеих систем из полосы проводимости идет равномерно и что отношение числа заполненных уровней фосфоресценции и вспышки остается неизменным и при максимальном их заполнении. Высвечивание фос-

* Аналогичные опыты термического высвечивания фосфоров, возбужденных при низких температурах, производились в последнее время З. Л. Моргенштерн; ее результаты находятся в согласии с нашими.

форесценции при слабо заполненных уровнях вспышки, повидимому, не сопровождается большой вторичной локализацией электронов фосфоресценции на глубоких уровнях вспышки.

5. О природе свечения при возбуждении. Как указывалось в п. 1, свечение при возбуждении имеет сложный состав. Фосфоресценция в нашем случае слаба и не может исчерпать его. Крайне

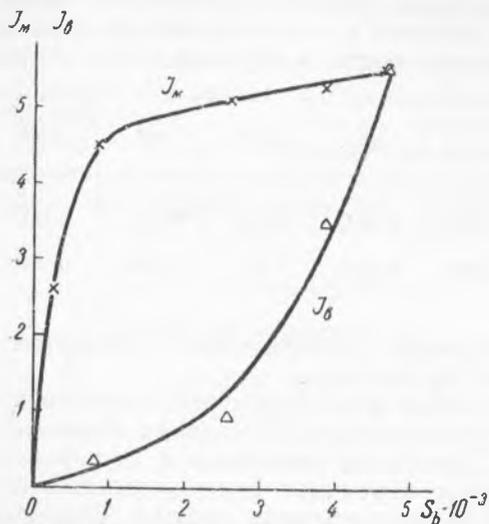


Рис. 2

быстрое падение свечения при прекращении возбуждения может быть вызвано быстрой рекомбинацией электронов полосы проводимости. Ранее высказывалась иная точка зрения на этот процесс, согласно которой быстрый спад вызывается прекращением высвечивающего действия самих возбуждающих лучей (5). Для решения вопроса был измерен ход нарастания яркости свечения в момент возбуждения и яркости вспышек в функции световых сумм, аккумулированных глубокими уровнями прилипания. Рис. 2 передает полученные результаты. Ход кривой вспышек совершенно отличен от хода кривой нарастания свечения при возбуждении.

Это обстоятельство и ряд других опытов заставляют считать главной причиной свечения при возбуждении рекомбинацию электронов полосы проводимости и электронов с очень мелких уровней.

На рис. 3 приводятся кривые энергетического баланса свечения на разных его стадиях. Как видно из рис. 3, на начальных стадиях возбуждения весьма значительная часть возбуждающего света идет на заполнение уровней вспышки, в дальнейшем вся энергия расходуется на свечение при возбуждении.

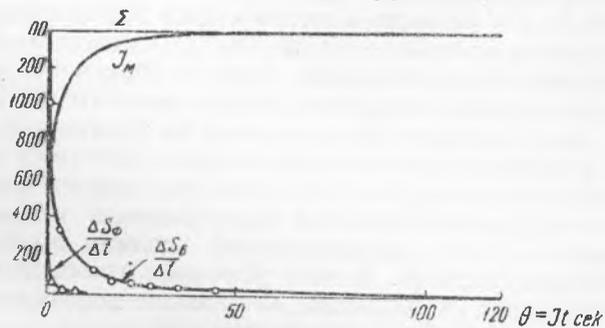


Рис. 3

Автор приносит сердечную благодарность акад. С. И. Вавилову за интерес к работе и старшему лаборанту В. Э. Эйхман за помощь в проведении исследования.

Поступило
27 V 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Л. Левшин, В. В. Антонов-Романовский, З. Л. Моргенштерн и З. А. Трапезникова, ДАН, 54, № 1 (1947). ² В. О'Вриен, JOSA, 36, 369 (1946). ³ С. И. Вавилов, Изв. АН СССР, сер. физ., 7, № 1-2, 3 (1943). ⁴ З. Л. Моргенштерн, ДАН, 54, 791 (1946). ⁵ В. В. Антонов-Романовский, ДАН, 39, 329 (1943).