

Э. И. АДІРОВИЧ

**ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ КРИСТАЛЛОФОСФОРА  
И ЯВЛЕНИЕ ХОЛОДНОЙ ВСПЫШКИ**

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 4 XI 1947)

1. Полупроводниковая модель с локальными уровнями двух типов (уровни прилипания  $F$  и уровни активатора  $D$  на рис. 1) позволила объяснить необычайно большую длительность послесвечения<sup>(1)</sup> и получить совпадающий с опытом теоретический закон затухания кристаллофосфоров<sup>(2,3)</sup>. Следует однако думать, что это слишком упрощенная модель. Реальные кристаллофосфоры обладают обычно несколькими полосами свечения, причем температурное поведение этих полос неодинаково („холодные“ и „горячие“ полосы)\*. Этот факт не может быть объяснен с помощью существующих представлений, согласно которым различные температурные режимы свечения определяются значением среднего времени жизни электрона на уровне прилипания  $\tau = \tau_0 (e^{s/kT} - 1)$ . Переход фосфора соответственно в нижнее и верхнее моментальное состояния объясняется современной теорией, как результат „замерзания“ электронов на уровнях прилипания при низких температурах ( $\tau \rightarrow \infty$ ) и практического прекращения прилипаний ( $\tau \rightarrow 0$ ) при высоких температурах. Но в кристаллофосфоре, обладающем несколькими полосами послесвечения, т. е. содержащем несколько активаторов\*\*, поставщиком электронов проводимости, излучающих при переходах на уровни каждого из активаторов  $D_a$ ,  $D_b$  и т. д. (см. рис. 1), служат одни и те же уровни прилипания, независимые от уровней активатора\*\*\*. Поэтому все полосы должны одновременно переходить в нижнее моментальное состояние и также одновременно переходить в верхнее моментальное состояние. Существующая теория температурных свойств фосфоров противоречит экспериментальным данным.

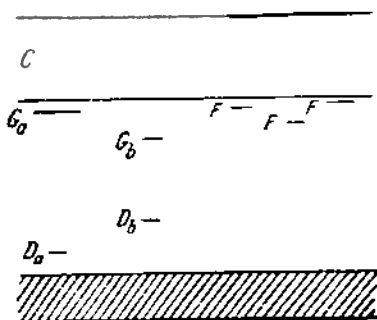


Рис. 1. Модель кристаллофосфора.  $D_a$  и  $D_b$  — основные уровни активаторов;  $G_a$  и  $G_b$  — уровни возбуждения активаторов;  $F$  — уровни прилипания;  $C$  — зона проводимости

\* Укажем, например, на описанные Ленардом<sup>(4)</sup> образцы CaS, обладавшие двумя спектрально близкими полосами свечения  $\beta$  и  $\beta_1$ , первая из которых «замерзает» ниже  $-17^\circ\text{C}$ , а вторая обладает заметным послесвечением при  $-255^\circ\text{C}$ .

\*\* Можно считать<sup>(5,6)</sup>, что каждый активатор в данном кристалле обладает только одной полосой свечения.

\*\*\* Всякое другое представление противоречило бы факту бимолекулярности свечения кристаллофосфоров.

2. При дискуссии явлений послесвечения фосфоров ряд авторов (7-9 и др.) вводит в рассмотрение, кроме основных уровней активатора, еще уровни возбуждения активатора. Этот шаг обычно рассматривается как детализация полупроводниковой схемы и во многих случаях является одним из многочисленных произвольных усложнений, вводимых для истолкования экспериментальных фактов\*. Между тем вопрос об уровнях возбуждения активатора относится к принципиальным представлениям о физической природе люминесценции кристаллов. Является ли свечение деталью электронных процессов в полупроводниках, эффектом, сопровождающим в определенных структурах переход свободного электрона на локальный уровень, или же оно возникает в определенных физических „центрах свечения“, а кинетика полупроводниковых процессов есть лишь предистория образования возбужденного центра при захвате свободного электрона? Таково физическое содержание вопроса об уровнях возбуждения активатора.

Во второй концепции сохраняется би молекулярность люминесценции кристаллов и вся полупроводниковая кинетика. Вместе с тем выступают вопросы о специфических свойствах кристаллофосфоров, о природе центров свечения и о процессах в них. Мы рассмотрим с позиции концепции „центров свечения“ вопрос о неодинаковом температурном поведении полос различных активаторов. Заметим, что нет ни одного экспериментального факта, который свидетельствовал бы об испускании излучения люминесценции в кристаллах непосредственно при переходе из зоны проводимости (10).

3. Энергетически центр свечения должен быть представлен системой локальных уровней, динамически возмущаемых решеткой основного вещества. В простейшем случае — двумя уровнями. Рассмотрим модель фосфора с двумя активаторами  $a$  и  $b$  (см. рис. 1). Пусть уровень возбуждения активатора  $a$  обладает большим эффективным свечением захвата свободного электрона  $\sigma_a$  и малой энергетической глубиной  $\epsilon_a$ . Допустим, что у второго активатора  $\sigma_b$  мало, а  $\epsilon_b$  велико (см. рис. 1). При низких температурах в такой модели почти все свободные электроны будут рекомбинировать с центрами активатора  $a$  и в послесвечении будет доминировать полоса этого активатора. Напротив, при высоких температурах электрон, попавший на уровень  $G_a$ , почти наверное будет выброшен тепловым толчком обратно в полосу проводимости, раньше чем произойдет радиационный переход его на уровень  $D_a$ \*\*. Иначе говоря, при высоких температурах возникнет тепловой барьер, препятствующий переходам  $G_a \rightarrow D_a$ . Полоса  $a$  исчезнет из послесвечения и выступит полоса  $b$ , так как электроны после нескольких застреваний на уровнях  $G_a$  будут рекомбинировать с центрами активатора  $b$ .

Рассматриваемая модель обладает „холодной“ и „горячей“ полосами фосфоресценции, выступающими при разных температурах в том температурном интервале, в котором имеет место накопление в фосфоре светосуммы фосфоресценции и ее высвобождение с конечной скоростью ( $\tau_{прилипания}$  не очень велико и не очень мало).

4. Высказываемые идеи не более чем гипотеза до тех пор, пока им не дано прямого экспериментального подтверждения. Таким подтверждением явилось открытие явления холодной вспышки, поиски которого были мною предприняты, исходя из развитых выше представлений.

\* Укажем на статью Джонсона (9), который для объяснения различия в начальных стадиях затухания силикатов и сульфидов предполагает, что уровни возбуждения активатора имеются у первых и отсутствуют у вторых фосфоров.

\*\* Вероятность термического переброса электрона обратно в полосу проводимости пропорциональна 
$$R \sim e^{-\epsilon_a/kT}$$

Исчезновение полосы  $a$  в послесвечении модели, изображенной на рис. 1, вызвано тем, что проницаемость теплового барьера на уровнях возбуждения активатора  $a$  становится при определенных температурах близкой к нулю. В этом случае почти все электроны рано или поздно захватываются уровнями возбуждения активатора  $b$ , а затем при переходах  $G_b \rightarrow D_b$  излучают спектр полосы  $b$ . А если в фосфоре нет второго активатора? Тогда при этих температурах фосфор будет темным, несмотря на то, что в нем заключена некоторая, может быть значительная, светосумма. Эта светосумма будет медленно высвечиваться на центрах активатора  $a$  с интенсивностью, меньшей порога видимости \*. Но если охладить фосфор и тем самым устранить тепловой барьер, полоса  $a$  должна загореться. Мы приходим к выводу, что у фосфоров, обладающих „холодной“ полосой и не содержащих активаторов, вызывающих другие полосы, должно наблюдаться явление холодной вспышки.

5. Эксперимент был проведен с ZnS-фосфорами. Как известно (<sup>5,6</sup>), в спектре этих составов всегда присутствует полоса Zn ( $\lambda_{\max} \approx 460$  м $\mu$ ), обычно подавляемая другими активаторами. При температурах выше комнатной она исчезает даже в „чистых“ ZnS-составах, подавляемая ничтожными следами Cu, от которых на практике трудно избавиться. При комнатной температуре и ниже эта полоса в неактивированных ZnS-составах выступает на первый план (<sup>6,11</sup>).

Нами была обнаружена холодная вспышка у нескольких образцов „чистого“ сульфида цинка. Эксперимент проводился двумя способами.

I. Светосостав помещался на донышко пробирки и возбуждался в течение 5 мин. линией 365 м $\mu$  (светом лампы ПРК 2 через вудовский фильтр), а затем высвечивался при комнатной температуре. Наблюдение велось в условиях темновой адаптации глаза (время адаптации 30 мин.). После 1½-часового высвечивания свечение фосфора почти не было заметно. Пробирка в вертикальном положении медленно опускалась в дьюаровский сосуд, залитый до половины жидким воздухом. Наблюдение велось через отверстие пробирки. Такой способ наблюдения удобен тем, что свет, испускаемый фосфором, отражается стенками пробирки в глаз наблюдателя.

Еле заметное мерцание фосфора исчезает вскоре после введения пробирки в дьюар. Все время погружения (~3 мин.) фосфор совершенно темный. В момент соприкосновения с поверхностью жидкого воздуха возникает вспышка, длящаяся 2—10 сек.

II. Та же методика, но возбужденный фосфор не высвечивается предварительно, а опускается в дьюар сразу. Через 1—2 мин. нахождения в дьюаре на высоте 4—5 см над поверхностью жидкого воздуха фосфор полностью гаснет. При дальнейшем погружении он совершенно темный. У поверхности жидкого воздуха фосфор начинает слабо светиться, а затем при соприкосновении пробирки с жидким воздухом — вспыхивает. Длительность вспышки у различных образцов от 1—2 сек. до 15 сек. Затем фосфор гаснет. Извлекая пробирку из дьюара, доводя фосфор до комнатной температуры, при которой он разгорается, а затем повторяя весь опыт, удается наблюдать вспышку до 3 раз подряд без дополнительного возбуждения, причем яркость и продолжительность вспышки при этих повторных опытах быстро убывают.

6. Академик С. И. Вавилов указал мне на необходимость экспериментального доказательства того, что наблюдавшееся свечение не есть триболюминесценция, сопровождающая раскалывание кристаллов ZnS при быстром охлаждении. Таким доказательством служит тот факт, что у тех же, но не возбужденных образцов ZnS холодная

\* Проницаемость теплового барьера мала, но не нуль.

вспышка отсутствует. Следовательно, обнаруженное свечение не есть результат возбуждения фосфора при разрушении кристаллов, где охлаждение служит косвенной причиной, но действительно холодная вспышка — достигаемое охлаждением высвобождение запасенной в фосфоре светосуммы.

Чтобы проверить, происходит ли вообще раскалывание кристаллов ZnS в условиях проведенных опытов, я взял образец  $\text{ZnS} \cdot 0,1\% \text{ Mn}$ , дающий яркую триболюминесценцию при самых слабых механических воздействиях (встряхивание пробирки). При быстром погружении пробирки с этим составом в жидкий воздух он оставался совершенно темным\*. Этот опыт доказывает, что быстрое охлаждение не вызывает механического разрушения кристаллов.

Холодная вспышка обнаружена у нескольких образцов „чистого“ сульфида цинка, содержание в которых „случайной“ меди было  $\sim 10^{-7}$  г/г. Ни один из образцов  $\text{ZnS} \cdot \text{Cu}$  (с  $10^{-5} - 10^{-4}$  г Cu/г) и  $\text{ZnS} \cdot \text{Mn}$  ( $10^{-3}$  г Mn/г) не давал холодной вспышки. Эти факты позволяют думать, что высказанные выше идеи, позволившие предсказать явление холодной вспышки, соответствуют истинному механизму как этого явления, так и температурной зависимости полос фосфоресценции. Можно думать, что явление холодной вспышки будет обнаружено и у других светосоставов. Соответствующие опыты проводятся. Подробное описание этих и уже полученных результатов будет опубликовано особо.

Считаю своим долгом выразить глубокую благодарность академику С. И. Вавилову за внимание и интерес к работе.

В проведении экспериментов принимала участие студентка Московского университета Л. А. Пахомычева, которой я выражаю глубокую благодарность. Приношу благодарность С. А. Фридману и А. А. Черепяеву, любезно предоставившим для моих опытов изготовленные ими светосоставы.

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

Поступило  
4 XI 1947

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Д. И. Блохинцев, ДАН, 2, 76 (1934). <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> Handb. Exp. Phys., 23, 1, 353, 1928. <sup>5</sup> S. Rotschild, Z. f. Phys., 108, 24 (1937). <sup>6</sup> В. А. Ястребов, Труды ФИАН, 3, вып. 2, 174 и сл. (1946). <sup>7</sup> N. F. Mott, Proc. Roy. Soc., A, 167, 384 (1938). <sup>8</sup> N. F. Mott and R. W. Gurney, Electronic Processes in Ionic Crystals, 1940, 217 ff. <sup>9</sup> R. P. Johnson, JOSA, 29, 367 (1939). <sup>10</sup> В. В. Антонов-Романовский, Труды ФИАН, 2, вып. 2—3, 256 (1946). <sup>11</sup> Handb. Exp. Phys., 23, 1, 392, 1938.

\* То же у сахара. В азотнокислом ураниле в тех же условиях возникает яркое свечение. Триболюминесцентный характер его очевиден, так как оно не зависит от предварительного возбуждения, состоит из отдельных искр, сопровождаемых ясно слышным треском, и длится несколько минут после погружения пробирки в жидкий воздух.