

Е. С. КРЫЛОВА

## О НАРАСТАНИИ СВЕЧЕНИЯ ФОСФОРА $ZnS \cdot Cu, Co$

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 9 XII 1948)

Исследованию нарастания свечения фосфоров посвящено небольшое число работ. Это обусловлено рядом причин<sup>(1)</sup>. Прежде всего, в большинстве случаев нарастание свечения, особенно его начальных стадий, протекает очень быстро. Затем, если имеется значительная флуоресценция, то она затрудняет исследование. И, наконец, при возбуждении видимым светом необходимо применение для наблюдения скрещенных светофильтров.

В опубликованных работах<sup>(1-5)</sup> кривая нарастания определяется очень грубо, так что начальный ее ход практически не удается проследить. Так как процессы, обуславливающие свечение, протекают более просто в начальных стадиях, когда нет еще большой отдачи поглощенной энергии, то они представляют большую ценность для выяснения природы свечения во время возбуждения, чем более поздние стадии.

Ряд исследований<sup>(4,5)</sup> осуществлен при периодическом (с периодом от  $10^{-1}$  сек. и меньше) возбуждении. Обычно за такой короткий период фосфор не успевает полностью высветиться. Каждое повторное возбуждение поэтому начинается уже с какого-то значительно возбужденного состояния. Это, естественно, снижает ценность такого рода исследований.

Поэтому понятен интерес, который представило бы исследование нарастания свечения, прослеженное на большом интервале изменения яркости свечения, т. е. от самых маленьких яркостей, соответствующих самым начальным стадиям, до максимальных, соответствующих уже полному возбуждению.

Для этой цели нами был выбран фосфор  $ZnS \cdot Cu, Co^*$ , обладающий очень медленным ходом нарастания свечения и у которого отсутствует флуоресценция. Возбуждение осуществлялось ультрафиолетовым светом ртутной лампы ПРК-2, находившейся на расстоянии 20 см от фосфора, через светофильтр с максимумом пропускания около 360 м $\mu$ . Чтобы замедлить еще больше нарастание свечения, возбуждающий свет ослаблялся комбинацией из сеток и нейтральных платиновых фильтров примерно в 7000 раз, что определялось по свечению уранового стекла. Результаты измерений яркости  $I$  приведены на рис. 1, на котором представлены также и первые стадии затухания. Начальный участок кривой нарастания дан для удобства еще отдельно в увеличенном в 5 раз масштабе.

\* Этот фосфор был любезно предоставлен А. А. Черепневым, которому автор приносит глубокую благодарность.

Наиболее существенным обстоятельством, как увидим из дальнейшего, является более быстрый (рис. 1), чем линейный, начальный рост яркости. Для выяснения причины такой нелинейности необходимо сначала проанализировать те процессы, которые разыгрываются в фосфоре во время возбуждения.

Механизм свечения во время возбуждения сложнее, чем при затухании, не только тем, что, кроме процесса рекомбинации, имеет место еще и обратный процесс ионизации центров свечения. Само воссоединение электронов с ионизованными центрами протекает при этом сложнее, чем при затухании. Кроме обычной рекомбинации, обусловленной тепловыми электронами, освобождаемыми термическим путем с локальных уровней, в рекомбинации могут участвовать еще до момента своей локализации и оптические электроны, порождаемые возбуждающим светом, как при образовании ионизованных центров свечения, так и при освобождении оптическим путем заполненных локальных уровней.

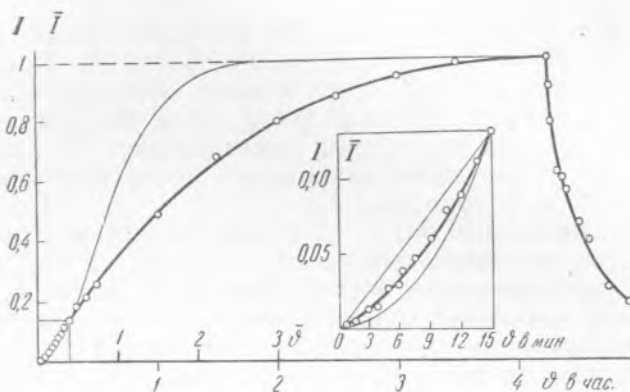


Рис. 1

Однако отсутствие скачка в яркости при выключении возбуждающего света (рис. 1) показывает, что оптические электроны практически не участвуют в свечении  $ZnS \cdot Cu, Co$ , и поэтому оно обусловлено лишь рекомбинацией тепловых электронов.

Согласно бимолекулярной теории фосфоресценции, нарастание свечения в простейшем случае (отсутствие насыщения, равномерное возбуждение по объему фосфора и т. д.) должно следовать известной формуле <sup>(6)</sup>:

$$I = NE \operatorname{tg} \operatorname{hyp}^2 (\sqrt{pNE}\vartheta), \quad (1)$$

где  $\vartheta$  — время действия возбуждающего света,  $I$  — яркость свечения в момент времени  $\vartheta$ ,  $E$  — интенсивность возбуждающего света,  $N$  — полная концентрация центров свечения как ионизованных ( $n$ ), так и неионизованных ( $N - n$ ) (в условиях опыта  $n \ll N^*$ ) и  $p$  — вероятность рекомбинации в единицу времени при  $n = 1$ .

Теоретическая кривая зависимости  $I$  от  $\vartheta$  представлена в нормированных координатах  $\bar{I} = I/NE$  и  $\bar{\vartheta} = \sqrt{pNE}\vartheta$  (см. формулу (1)) на том же рис. 1. Из рисунка следует, что на небольшом участке от начала координат яркость свечения растет пропорционально  $\vartheta^2$  (световая сумма при этом должна расти пропорционально  $\vartheta$ ).

\* Не только когда прямой возбуждающий свет был ослаблен в  $\sim 7000$  раз, но даже когда он не ослаблялся, не достигалось насыщения световой суммы.

Однако между экспериментальной кривой и теоретической нет полного сходства. На опыте  $I$  подходит к своему предельному значению, принятому за 1, медленней, чем это следует по теории, и в начале нарастания нет точной квадратичной зависимости между  $I$  и  $\vartheta$ .

Более медленный рост  $I$  на опыте вполне естественен, так как наружные слои фосфора возбуждаются сильней внутренних. Это делает более пологой кривую нарастания потому, что когда свечение внешних слоев достигло своего предельного значения, свечение глубоких все еще продолжает нарастать.

Отклонение от квадратичной зависимости между  $I$  и  $\vartheta$  в начальных стадиях может быть объяснено наличием в фосфоре, кроме глубоких, еще и мелких локальных уровней\*.

В самом деле, отдача электронов с мелких локальных уровней происходит гораздо быстрее, чем с глубоких. Хотя на мелких уровнях запасается относительно мало электронов (см. ниже), но их роль в свечении значительна благодаря более быстрому освобождению с них электронов. В таком случае, хотя общее запасы электронов, определяемое в основном глубокими локальными уровнями, все еще растет пропорционально  $\vartheta$ , яркость свечения не будет, как того требует простая бимолекулярная теория, пропорциональна  $\vartheta^2$ , ибо рост электронов на мелких локальных уровнях, играющих существенную роль в свечении, уже не будет расти пропорционально  $\vartheta$ . Чтобы проверить, имеются ли у фосфора  $ZnS \cdot Cu$ ,  $Co$  мелкие локальные уровни, был проведен следующий опыт.

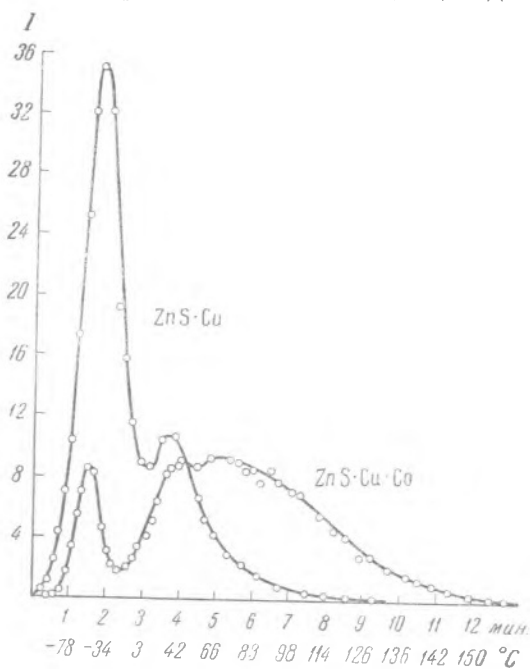


Рис. 2

Спектр локальных уровней, как известно<sup>(8)</sup>, грубо может быть определен по кривой высвечивания возбужденного фосфора при равномерном нагревании. Для этой цели фосфор возбуждался при  $\sim 120^\circ C$  и затем равномерно нагревался со скоростью  $12^\circ$  в минуту до полного высвечивания. Результаты представлены на рис. 2, где для сравнения приведены также данные для фосфора  $ZnS \cdot Cu$  без  $Co$ . Каждый пик указывает на отдельную, более или менее тесно расположенную группу локальных уровней. Чем выше по температурной шкале находится пик, тем глубже расположена соответствующая группа.

Из рисунка следует, что добавление  $Co$  ведет к образованию более глубоких локальных уровней. Это находится в соответствии с тем, что  $ZnS \cdot Cu, Co$  обладает гораздо более длительной фосфоресценцией, чем  $ZnS \cdot Cu$ <sup>(9)</sup>. Можно отметить, что у  $ZnS \cdot Cu, Co$  за-

\* Не исключена возможность, что в самых начальных стадиях процесс свечения хотя и является рекомбинационным, но носит мономолекулярный характер (<sup>7</sup>).

полнение мелких уровней во много раз меньше, чем у  $ZnS \cdot Cu$ . Если провести возбуждение  $ZnS \cdot Cu, Co$  при комнатной температуре, то даже второй низкотемпературный пик практически был бы вовсе незаметен.

В свете сказанного понятно, почему у  $ZnS \cdot Cu$  не наблюдалось вогнутости начального участка кривой нарастания. В одном случае Гарлик и Уилкинс<sup>(2)</sup> указывают, что искривление появляется лишь при высокой температуре ( $T = 482^\circ K$ )\*.

Что же касается других фосфоров, то можно упомянуть лишь данные о нарастании свечения  $Zn_2SiO_4 \cdot Mn$ , полученные Фонда<sup>(4)</sup>. Вначале имеет место почти квадратичная зависимость  $I$  от  $\vartheta$ <sup>(6)</sup>, но сам автор считает это обусловленным лишь инерцией регистрирующего прибора.

Этим, в сущности, и ограничиваются имеющиеся в литературе указания на параболический или сходный с ним начальный ход нарастания свечения фосфоров.

В заключение можно отметить, что начальный квадратичный рост яркости со временем возбуждения является таким же прямым доказательством бимолекулярного и, следовательно, рекомбинационного механизма свечения, как и квадратичная зависимость начальной яркости затухания<sup>(10)</sup> при кратковременном почти мгновенном возбуждении.

Настоящая работа была выполнена под руководством В. В. Антонова-Романовского, которому автор приносит искреннюю благодарность.

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

Поступило  
8 XII 1948

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. В. Антонов-Романовский, ДАН, 39, 329 (1943). <sup>2</sup> G. F. J. Garlick and M. H. F. Wilkins, Proc. Roy. Soc., A, 184, 408 (1945). <sup>3</sup> В. Л. Левшин, ДАН, 58, 779 (1947); З. А. Трапезникова, ДАН, 58, 791 (1947); F. Urbach, H. Hemmendinger and D. Pearlman, Preparation and Characteristics of Solid Luminescent Materials, N.-Y. — L., 1948, p. 279. <sup>4</sup> G. R. Fonda, J. Appl. Phys., 10, 408 (1939). <sup>5</sup> A. Schleeде и B. Bartels, Z. f. techn. Phys., 19, 364 (1938); Phys. Z., 39, 936 (1938); R. P. Johnson and W. L. Davis, JOSA, 29, 283 (1939); M. Knoll, Z. f. Phys., 116, 385 (1940); W. de Groot, Physica, 6, 275, 393 (1939); 7, 432 (1940); J. T. Randall and M. H. F. Wilkins, Proc. Roy. Soc., A, 184, 347 (1945); F. H. Marshall, J. Appl. Phys., 18, 512 (1947); A. Levialedi et V. Luzzati, J. de Phys. et le Radium, 8, 306, 341 (1947); W. B. Nottingham, Preparation and Characteristics of Solid Luminescent Materials, N.-Y. — L., 1948, p. 301. <sup>6</sup> В. В. Антонов-Романовский, ДАН, 36, 138 (1942). <sup>7</sup> В. В. Антонов-Романовский, J. of Physics, 6, 120 (1942); 7, 153 (1943). <sup>8</sup> Н. А. Бриллиантов и З. Л. Моргенштерн, ЖЭТФ, 8, 401 (1938); М. Л. Кац и Р. Е. Соломонюк, ДАН, 24, 682 (1939); М. Н. Дьяченко, ЖЭТФ, 10, 288 (1940). <sup>9</sup> А. А. Черепнев и Т. С. Добролюбская, ДАН, 62, 325 (1948). <sup>10</sup> В. В. Антонов-Романовский, ДАН, 2, 93 (1936).

\* Следует, однако, оговорить, что на соответствующей кривой, приводимой авторами, имеется только лишь намек на квадратичный начальный ход.