

В. В. АНТОНОВ-РОМАНОВСКИЙ

## О ТЕМПЕРАТУРНОМ ВЫСВЕЧИВАНИИ ФОСФОРОВ

*(Представлено академиком С. И. Вавиловым 21 VII 1949)*

При равномерном нагревании возбужденных фосфоров, особенно если нагревание осуществляется от низких температур, имеет место следующая картина. В первые моменты фосфор начинает разгораться, затем, по достижении некоторого максимума, яркость свечения постепенно уменьшается, потом снова наступает разгорание и т. д. <sup>(1)</sup>. В большинстве случаев такая смена нарастания и спадания свечения повторяется несколько раз, после чего фосфор окончательно затухает, и дальнейшее нагревание уже не вызывает больше разгорания свечения. Обычно это явление истолковывается следующим образом.

При возбуждении электроны захватываются уровнями локализации различной энергетической глубины. В первые моменты нагревания свечение обусловлено рекомбинацией освобожденных тепловым путем электронов, запасенных на самых мелких уровнях локализации. При нагревании вероятность освобождения с них электронов увеличивается, что и вызывает увеличение свечения. Затем яркость свечения начинает падать вследствие уменьшения числа электронов на этих мелких уровнях. При дальнейшем росте температуры последняя может уже оказаться достаточной для высвобождения электронов с более глубоких уровней, что вновь может повести к разгоранию свечения фосфора и т. д.

Такая картина будет повторяться до тех пор, пока и самые глубокие уровни не освободятся от электронов.

По количеству максимумов в кривой температурного высвечивания можно делать заключение о числе групп локальных уровней, различающихся между собой по глубине.

Пики могут быть разделены более или менее резко в зависимости от того, сильно или мало отличаются между собой по глубине эти группы уровней. Высоту пиков или, вернее, площадь под каждым пиком, являющуюся мерой высвечиваемой световой суммы, можно считать пропорциональной числу электронов, запасенных на той или иной группе уровней\*.

Если возбуждение фосфора вести при более высокой температуре, то в кривой температурного высвечивания отсутствуют пики, соответствующие более мелким уровням локализации. Другими словами, при более высокой температуре на мелких уровнях запасается относительно меньше электронов, чем на глубоких. Для истолкования этого эффекта прибегают к следующему простому рассуждению.

\* При наличии температурного тушения, меняющегося с температурой, уже нет пропорциональности между величиной световой суммы и числом запасенных электронов.

При высокой температуре на мелких уровнях запасается относительно мало электронов по той причине, что сильное тепловое движение не дает электронам долго на них задерживаться, и поэтому запасенная на них световая сумма практически равна нулю. При низких температурах картина иная, так как температура уже настолько мала, что электроны могут подолгу находиться и на мелких уровнях.

Можно, однако, показать, что такое простое истолкование наблюдаемых явлений неверно и что процессы, регулирующие запасание электронов на уровнях локализации, более сложны, чем это может показаться с первого взгляда.

Для простоты рассмотрим фосфор, у которого имеются только два сорта уровней — мелкие и глубокие. На рис. 1 представлена современная схема такого фосфора.  $n$  обозначает концентрацию ионизованных центров свечения (или, что то же самое, всех электронов),  $N$  — всех центров, как ионизованных, так и неионизованных,  $n_0$  — концен-

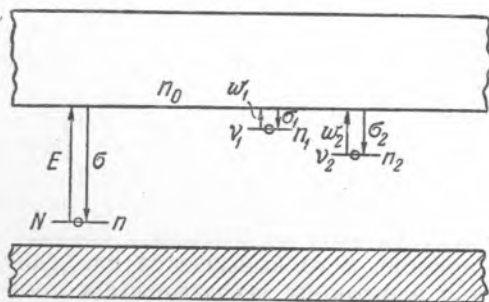


Рис. 1

трацию электронов в полосе проводимости,  $n_1$  и  $n_2$  — их концентрацию соответственно на мелких и глубоких уровнях,  $\nu_1$  и  $\nu_2$  — концентрацию мелких и глубоких уровней локализации,  $\sigma$ ,  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  — величины, пропорциональные соответственно эффективным сечениям рекомбинации электронов с ионизованными центрами и захвата электронов мелкими и глубокими уровнями,  $E$  — величину, пропорциональную интенсивности возбуждающего света,  $w_1$  и  $w_2$  — величины, пропорциональные вероятностям освобождения электронов с мелких и глубоких уровней.

В соответствии с этим и в предположении, что  $n \ll N$ ,  $n_1 \ll \nu_1$  и  $n_2 \ll \nu_2$  (электроны заполняют лишь небольшую долю уровней), имеем следующую систему уравнений, описывающих кинетику запасания световой суммы в процессе возбуждения:

$$\frac{dn}{dt} = -\sigma n n_0 + EN, \quad (1)$$

$$\frac{dn_i}{dt} = -w_i n_i + \sigma_i \nu_i n_0 \quad (i = 1, 2),$$

причем

$$n = n_0 + n_1 + n_2 = n_1 + n_2 \quad (n_0 \ll n_1 + n_2). \quad (2)$$

Член  $EN$  определяет прирост  $n$  в результате возбуждения, а член  $\sigma n n_0$  — убыль в результате рекомбинации. Точно так же член  $\sigma_i \nu_i n_0$  определяет прирост  $n_i$  вследствие захвата свободных электронов уровнями  $i$ -го сорта, а член  $w_i n_i$  — убыль  $n_i$  вследствие перехода электронов в полосу проводимости.

Обычно возбуждение бывает настолько длительным, что наступает равновесие между поглощением возбуждающего света и излучением — так называемое полное возбуждение. В этом случае все производные в (1) обращаются в нуль, и тогда получаем, что

$$\sigma n n_0 = EN, \quad \sigma_i \nu_i n_0 = \omega_i n_i \quad (i = 1, 2), \quad (3)$$

откуда

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{\sigma_1 \nu_1 \omega_2}{\sigma_2 \nu_2 \omega_1}. \quad (4)$$

Если предположить, что освобождение электронов с уровней осуществляется только термическим путем, то  $\omega_1$  и  $\omega_2$  не зависят от  $E$ , и в этом случае, как известно, их зависимость от  $T$  дается нижеследующей формулой

$$\omega_i = \omega_{i0} e^{-\varepsilon_i/kT} \quad (i = 1, 2) \quad (\varepsilon_1 < \varepsilon_2), \quad (5)$$

где  $\varepsilon_i$  — энергия локализации электронов на уровнях  $i$ -го сорта,  $\omega_{i0}$  — некоторая величина, которую, по сравнению с экспоненциальной функцией, можно считать практически не зависящей от температуры,  $k$  — постоянная Больцмана и  $T$  — абсолютная температура.

Подставляя (5) в (4), получаем, что

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{\sigma_1 \nu_1 \omega_{20}}{\sigma_2 \nu_2 \omega_{10}} e^{-(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/kT}. \quad (6)$$

Из этого соотношения следует, что с понижением температуры количество электронов на мелких уровнях ( $n_1$ ) становится относительно меньше, чем на глубоких ( $n_2$ ), хотя, конечно, общее их число ( $n$ ) при этом возрастает.

Таким образом, простой расчет показывает, что предположение, которое обычно делается и считается естественным — почти очевидным и согласно которому при понижении температуры доля мелких электронов должна возрасти относительно глубоких, является ошибочным. Поэтому наблюдаемый на опыте эффект, не согласующийся с формулой (6), указывает на наличие при возбуждении каких-то явлений, не учитываемых при выводе этой формулы.

В настоящее время можно считать установленным наличие в ряде типичных фосфоров — цинковых, щелочноземельных и силикатных — высвечивающего действия самого возбуждающего света (<sup>2,3</sup>). Это высвечивающее действие заключается в том, что поглощаемая фосфором во время возбуждения энергия расходуется не только, как обычно предполагалось, на ионизацию центров свечения и на нагревание самого фосфора, но и на освобождение электронов с уровней локализации. Таким образом, каждый застрявший электрон может быть освобожден не только термическим, но и оптическим путем.

Из этих двух возможностей осуществляется та, которая имеет большую вероятность. Чем меньше средняя (термическая) длительность жизни электрона на каком-нибудь уровне, тем меньше соответственно оптическая вероятность его освобождения. В соответствии с этим предположим, что при комнатной температуре для мелких локальных уровней превалирует термическая вероятность освобождения, т. е. согласно (5),  $\omega_1 = \omega_{10} e^{-\varepsilon_1/kT}$ , а для глубоких — оптическая, и поэтому  $\omega_2$  уже не зависит от  $T$ , а только от  $E$ , причем пропорционально ему (<sup>3,4</sup>):

$$\omega_2 = \alpha E. \quad (7)$$

В таком случае из (4), (5) и (7) получаем вместо (6) уже другое выражение для отношения  $n_1/n_2$ :

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{w_{10}^{-1} e^{\epsilon_1/kT}}{\alpha E} \quad (8)$$

В отличие от (6), из формулы (8) следует, что с понижением температуры  $n_1$ , в соответствии с опытом, быстро растет, в то время как  $n_2$  может оставаться постоянной или даже иметь аномальный температурный ход, т. е. уменьшаться с охлаждением фосфора, если, например,  $\alpha$  убывает при охлаждении. Если мелких уровней значительно больше, чем глубоких, то не исключена возможность запасаения на них даже больше электронов, чем на глубоких, т. е.  $n_1$  оказывается больше  $n_2$ .

Таким образом, предположение о наличии высвечивающего действия самого возбуждающего света, существование которого доказано различными опытами (<sup>1,4</sup>), позволяет объяснить в ряде случаев аномальный, с точки зрения чисто термических представлений, ход запасаения световой суммы на различных уровнях локализации.

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

Поступило  
19 VII 1949

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. В. Антонов-Романовский, В. Л. Левшин, З. Л. Моргенштерн и З. А. Трапезникова, Изв. АН СССР, сер. физ., **13**, 75 (1949).  
<sup>2</sup> В. В. Антонов-Романовский, Изв. АН СССР, сер. физ., **13**, 91 (1949).  
<sup>3</sup> З. Л. Моргенштерн, ДАН, **58**, 783 (1947); З. А. Трапезникова, ДАН, **53**, 791 (1947).  
<sup>4</sup> Л. И. Аникина и В. В. Антонов-Романовский, ДАН, **68**, № 4 (1949).