

Н. РИЛЬ

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ВЫХОДА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ И ЕЕ СВЯЗЬ С ДРУГИМИ СВОЙСТВАМИ СЕРНИСТОГО ЦИНКА

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 13 V 1949)

При температурах, превышающих известный предел, выход люминесценции N начинает снижаться, а темновая электропроводность σ — возрастать. По Сигети и Наджь⁽¹⁾, у силиката цинка имеется следующая связь между этими величинами:

$$\frac{N_T}{N_0} = \frac{\sigma_0}{\sigma_0 + \text{const} \cdot \sigma_T}, \quad (1)$$

причем

$$\sigma_T = \sigma_0 e^{-B/2kT} \quad (2)$$

(B — энергия активации, например энергетическая дистанция между донорами и акцепторами электронов). Сигети и Наджь исходят из представления, что при повышении температуры появляются новые „центры“, поглощающие возбуждающий ультрафиолет, но не дающие свечения, причем эти же центры ответственны и за темновую электропроводность.

Результаты вышеупомянутых авторов могут быть истолкованы несколько проще и совершеннее, причем получаются интересные обобщения, касающиеся толкования процесса люминесценции вообще.

Отметим, во-первых, что формулу (1) можно написать проще:

$$\frac{N_T}{N_0} = \frac{1}{1 + A e^{-B/2kT}} \quad (3)$$

(A — независимая от T константа)*. Формула (3) отлично изображает зависимость выхода люминесценции от температуры не только для силикатов, но и для ZnSAg , ZnCdSAg , BaSeCu , ZnS и т. д. На рис. 1 приведено сравнение формулы (3) с результатами автора⁽²⁾ (возбуждение ZnSCu α -лучами) и Брауера⁽³⁾ (ультрафиолетовое и катодное возбуждение сульфидов и селенидов). Как видно из рис. 1, формула

* Формула (3) тождественна с выражением, предложенным в свое время Герне и Мотт⁽¹⁴⁾ и обоснованным впервые экспериментально В. Е. Лашкаревым и К. М. Косооговой⁽¹⁵⁾, В. Я. Ястребовым⁽¹⁶⁾, Ф. И. Вергунас и Ф. Ф. Гавриловым⁽¹⁷⁾. В формуле (3) фактор 2 перед kT обоснован бимолекулярным характером взаимодействия между донорами и акцепторами электронов. Как видно из последующего, этот характер взаимодействия имеет существенное значение для толкования этой формулы.

(3) очень хорошо выражает зависимость выхода люминесценции от температуры, независимо от способа возбуждения*. Перейдем к толкованию этой формулы.

Объяснение, основанное на возникновении при повышенной температуре новых, дополнительных центров поглощения, не соответствует уже одному тому факту, что формула (3) применима и в тех случаях, когда возбуждение производилось вообще не ультрафиолетом, а корпускулярными лучами**. При высоких температурах

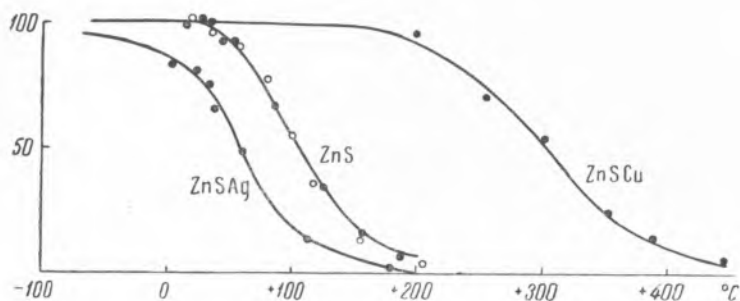


Рис. 1. Зависимость выхода люминесценции от температуры. Кривые — теоретические, точки и кружки — экспериментальные данные. ZnSAg — данные Брауера (возбуждение длинноволновым ультрафиолетом). ZnS — данные Брауера (точки — возбуждение ультрафиолетом, кружки — возбуждение катодными лучами). ZnSCu — данные Рила (возбуждение α -лучами)

должна снижаться вероятность светящихся переходов электрона и повышаться вероятность переходов, ведущих к образованию тепла. Формулу (3) можно вывести на основании схемы свечения, предложенной в свое время для сульфидов Шеном и автором (4). Согласно схеме (рис. 2) электрон из занятой электронами зоны попадает при поглощении коротковолнового кванта в зону проводимости, где он вследствие взаимодействия с другими частицами очень быстро приобретает измененную величину „вектора распространения“. Вследствие этого последнего обстоятельства оптический (светящийся) переход электрона обратно в занятую зону оказывается „запрещенным“. Возникшие в занятой зоне „дырки“ быстро заполняются электронами из так называемых „возмущенных термов“ или „термов примеси“ (в последующем будем называть их просто „термами“)***. После этого электрон, находящийся в зоне проводимости, получает возможность упасть на один из освободившихся термов; при этом и происходит свечение, так как для светящихся переходов из зоны на отдельные термы запретов не существует. Если почему-либо (например при отсутствии дискретных термов) светящиеся переходы такого рода невозможны, то электрон, попавший в зону проводи-

* Формула (3) неприменима только к возбуждению ZnSCu и ZnSMn ультрафиолетом. Здесь выход люминесценции сначала несколько возрастает с температурой, что основано на особых, упомянутых ниже обстоятельствах.

** Чтобы исключить всякие сомнения, автор измерил отражение ультрафиолета (366 м μ) толстым слоем ZnSCu при 20 и 250°. Поглощение люминофора увеличилось вследствие нагревания всего на 11,5% (с 85 на 96,5%). Из снижения выхода люминесценции должно было бы получиться по формуле (1) гораздо большее увеличение поглощения ультрафиолета при нагревании. Эти и другие факты показывают, что снижение выхода при нагревании не может быть объяснено возникновением дополнительного, «побочного» поглощения возбуждающего ультрафиолета.

*** При облучении длинноволновым ультрафиолетом термы освобождаются непосредственно вследствие поглощения ими возбуждающих квантов.

мости, должен будет рано или поздно вернуться непосредственно в занятую зону. Однако этот переход будет (вследствие упомянутого запрета) не светящимся.

При повышенной температуре не все дырки в занятой зоне будут заполняться электронами с термов (5). Электроны будут распределяться между свободными термами и дырками занятой зоны по закону Больцмана

$$\frac{x}{n} = Ae^{-B/2kT}, \text{ или } x = nAe^{-B/2kT}, \quad (4)$$

где x — число электронов, оставшихся на термах, n — число электронов, перешедших с термов в дырки занятой зоны.

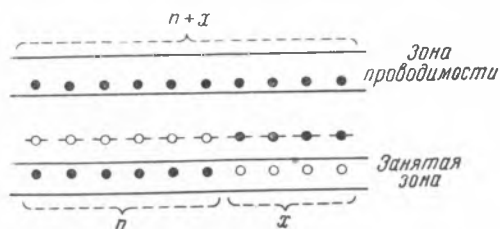


Рис. 2

В зоне проводимости будет находиться $n + x$ электронов, n свободных мест будет иметься на термах, x свободных мест будет иметься в занятой зоне. Итак, x электронов не могут перейти из зоны проводимости на термы, так как x термов уже занято. Эти x электронов будут вынуждены спуститься рано или поздно прямо в занятую зону и не дадут свечения. Из всех возбужденных электронов только n электронов дадут светящиеся переходы. Выход люминесценции будет (в сравнении с выходом при низкой температуре)

$$\frac{N_T}{N_0} = \frac{n}{n + x}. \quad (5)$$

Из (4) и (5) следует

$$\frac{N_T}{N_0} = \frac{n}{n + nAe^{-B/2kT}} = \frac{1}{1 + Ae^{-B/2kT}}. \quad (6)$$

Как видно, формула (6) тождественна с формулой (3). Величина B должна быть равна энергетической дистанции между верхним краем занятой зоны и термами. И это требование полностью подтверждается действительностью. Из кривых для ZnS и ZnSAg на рис. 1 получается $B = 1$ эв, а для ZnSCu $B = 1,36$ эв. Сложив эти величины с дистанциями между термами и нижним краем зоны проводимости (которые известны из спектров свечения), получаем в среднем 3,8 эв для дистанции между зоной проводимости и занятой зоной, или 330 м μ для длинноволнового предела поглощения, что совпадает с результатами измерений (6). Итак, схема дает не только формулу (3), но и правильную абсолютную величину константы B^* .

* У силикатов B равно 0,7 эв. По Сигети и Надзь, та же величина B действительна и для температурной зависимости электропроводности σ по формуле (2). Это значит, что электрон, переместившийся под действием температуры из занятой зоны на свободный терм, обуславливает два различных эффекта: во-первых, он исключает данный терм из участия в светящихся переходах, а во-вторых, он обуславливает электропроводность. Первый эффект уже ясен на основании расчетов, проведенных выше для сульфидов. Но из второго эффекта (появления электропроводности) вытекают дальнейшие

Как было показано автором (7), выход люминесценции меняется не только при изменении температуры, но и при изменении интенсивности возбуждения. Чем ниже интенсивность возбуждения, тем относительно больше участие несветящихся переходов. По Шену (8), из этого следует, что несветящиеся переходы обусловлены реакцией более низкого порядка, чем светящиеся (например мономолекулярной, а не бимолекулярной (9)). Какое уравнение может выразить кинетику светящихся и несветящихся процессов? Основываясь на результатах, предлагаемых в этом сообщении, попытаемся ответить на этот вопрос.

При интенсивности возбуждения I число возбуждаемых в единицу времени электронов равно aI (a — константа). При постоянном возбуждении столько же электронов переходит в единицу времени обратно в невозбужденное состояние посредством светящихся или несветящихся переходов. Число светящихся переходов пропорционально числу $(n + x)$ электронов в зоне проводимости и числу n свободных термов, т. е. оно равно $bn(n + x)$ (b — константа). Что же касается несветящихся переходов, то их число может быть пропорционально либо числу $(n + x)$ электронов в зоне проводимости, либо произведению числа $(n + x)$ электронов в зоне проводимости на число x дырок в занятой зоне, либо только числу x дырок в занятой зоне. Получаются следующие мыслимые уравнения:

$$aI = bn(n + x) + c(n + x), \quad (7)$$

$$aI = bn(n + x) + cx(n + x), \quad (8)$$

$$aI = bn(n + x) + cx. \quad (9)$$

Уравнение (7) можно исключить. При достаточно низкой температуре x равно нулю. Число $c(n + x)$ несветящихся переходов должно было бы также стать равным нулю, так как при этих условиях не наблюдается зависимости выхода от интенсивности возбуждения. В уравнении же (7) член $c(n + x)$ не становится равным нулю.

Остаются уравнения (8) и (9). При очень слабом возбуждении (длительном пребывании электронов в возбужденном состоянии) электроны успевают принять равновесное распределение между занятой зоной и термами по формуле (4), и константа A станет независимой не только от T , но и от интенсивности возбуждения. Применяя уравнения (8) и (4), получаем выход

$$\frac{bn(n + x)}{aI} = \frac{1}{1 + \frac{c}{b} A e^{-B/2kT}},$$

т. е. по уравнению (8) выход не должен зависеть от интенсивности возбуждения при очень слабом возбуждении. Факты показывают противоположное*. Остается принять уравнение (9), по которому ве-

следствия. Вряд ли можно допустить, что электрон, попавший на дискретный терм, станет подвижным под действием электрического поля. Поэтому следует принять, что появление термической электропроводности у силикатов обусловлено подвижностью дырок в занятой зоне, оставшихся от электронов, перешедших под действием температуры на свободные термы. Так как здесь идет речь о темновой электропроводности, то, очевидно, термы становятся свободными не под действием возбуждения (как у сульфидов), а являются незанятыми и в невозбужденном силикате. Иначе электроны из занятой зоны не могли бы переходить на них при нагревании.

Константа A зависит (при не слишком слабом возбуждении) от интенсивности возбуждения (см. ниже).

* Автор провел опыты, при которых возбуждение препарата ($ZnCdSAg$) было настолько слабым, что оно было заметно только по почернению прилегающей к препарату фотопластинки (экспозиция — несколько минут). Несмотря на это, выявилась резкая зависимость выхода от интенсивности возбуждения.

роятность несветящихся переходов пропорциональна только числу дырок в занятой зоне*.

Нельзя ли понять на основании результатов, изложенных в этом сообщении, следующую особенность фосфоров? Как известно, число так называемых „уровней прилипания“, расположенных вблизи зоны проводимости и ответственных за истинную фосфоресценцию, вероятно, значительно превышает число атомов активатора, т. е. число „термов“. Тем не менее (по Ленарду) максимальная светосумма фосфоресценции (в квантах) равна примерно числу атомов активатора, т. е. числу „термов“. Как понять, далее, что светосумма фосфоресценции при обычной температуре столь резко зависит от природы активатора? Почему у ZnSAg светосумма столь мала по сравнению с ZnSCu?

Шен⁽¹¹⁾ предложил следующее толкование совпадения между числом квантов светосуммы и числом „термов“. Поскольку в занятой зоне имеются дырки, все электроны, попавшие на уровни прилипания, перейдут на занятую зону, так как запрет для такого перехода отсутствует. Электрон может остаться в метастабильном состоянии на уровне прилипания только тогда, когда соответствующая дырка находится не в занятой зоне, а на одном из термов**. Следовательно, на уровнях прилипания может остаться максимально столько электронов, сколько имеется в наличии „термов“. Это объяснение сталкивается со следующей трудностью: в спектре свечения отсутствуют полосы, соответствующие переходам с уровней прилипания на занятую зону. Вспомнив, однако, что: 1) переходы из зоны проводимости в занятую зону являются несветящимися, 2) переходы с „термов“ на занятую зону также не дают свечения⁽¹⁰⁾ и 3) по уравнению (9) число наличных дырок определяет вероятность теплообразующих процессов, мы можем принять по аналогии, что из уровней прилипания электроны переходят в дырки занятой зоны без свечения. Такое допущение не только устраняет вышеупомянутую трудность для объяснения совпадения между числом квантов светосуммы и числом „термов“, но и дает возможность понять, почему, например, у ZnSAg светосумма фосфоресценции значительно меньше, чем у ZnSCu. Так как у ZnSAg термы отстоят от занятой зоны всего на 1 эв, то здесь по формуле (4) при комнатной температуре во время возбуждения всегда часть термов занята электронами, а в занятой зоне всегда имеется соответствующее число дырок ($x > 0$). Электроны, попадающие на уровни прилипания, не будут оставаться там, а будут переходить на дырки в занятой полосе. Светосумма будет иметь при комнатной температуре ничтожную величину и лишь при значительно более низких температурах (когда электроны не будут подниматься из занятой зоны на освободившиеся термы) будет иметь место значительная фосфоресценция. Это и соответствует наблюдаемым на ZnSAg фактам. В отличие от этого, у ZnSCu при комнатной температуре во время возбуждения практически не имеется дырок в занятой зоне ($x = 0$). Следовательно, у ZnSCu электроны, попавшие на уровни прилипания, останутся там и дадут фосфоресценцию.

* Если величина sx соизмерима с bn ($n + x$), то это может сказаться и на скорости затухания «спонтанного послесвечения». Приведем результаты некоторых флуорескопических опытов, проведенных автором при двух различных температурах на ZnCdSAg. Промежутки времени от момента возбуждения до момента наблюдения были: $2,3 \cdot 10^{-3}$; $4,6 \cdot 10^{-3}$; $6,9 \cdot 10^{-3}$; $9,2 \cdot 10^{-3}$; $11,5 \cdot 10^{-3}$ сек. Соответствующие величины яркости послесвечения были при 25°: 100; 71; 48; 35; 28, а при 50°: 47; 21; 10; 5,7; 3,1. Нагревание снижает не только выход, но и продолжительность спонтанного послесвечения.

** Переход с уровня прилипания на «терм» невозможен потому, что уровень прилипания и «терм» локализованы на различных местах решетки.

Мы видим, что одна общая причина, а именно, наличие дырок в занятой зоне ($x > 0$), обуславливает и температурную зависимость выхода, и зависимость выхода от интенсивности возбуждения, и невозможность накопления электронов на уровнях прилипания, т. е. зависимость светосуммы фосфоресценции от природы и количества активатора*.

Поступило
13 V 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. Szigeti and E. Nagy, Nature, 160 (1947). ² N. Riehl, Ann. Phys., (5), 17, 587 (1933). ³ P. Brauer, Z. f. Naturforsch., 1, 70 (1946). ⁴ Н. Риль, Люминесценция, 1946, срр. 90—104; 71; N. Riehl, Lumineszenz u. ihre techn. Anw., 1941, S. 102—120; 77. ⁵ M. Schön, Z. Phys., 119, 463 (1942). ⁶ J. H. Gisolf, Physica, 6, 84 (1939). ⁷ N. Riehl, Z. techn. Phys., 20, 152 (1939). ⁸ M. Schön, Naturwiss., 31 (1943). ⁹ F. Urbach, A. Urbach and M. Schwartz, Journ. Opt. Soc. Am., 37, 122 (1947). ¹⁰ J. H. Gisolf and A. Kröger, Physica, 6, 1101 (1939). ¹¹ M. Schön, Z. Phys., 119, 463 (1942). ¹² В. А. Левшин, ДАН, 54, 127 (1946); 54, 215 (1946). ¹³ F. Möglich u. R. Rompe, Naturwiss., 29, 105 (1941). ¹⁴ R. W. Gerney and N. F. Mott, Trans. Farad. Soc., 35, 69 (1939). ¹⁵ В. Е. Лашкарев и К. М. Косоконова, ДАН, 54, 2 (1946). ¹⁶ В. Я. Ястребов, Тр. ФИАН, 3, 2 (1947). ¹⁷ Ф. И. Вергунас и Ф. Ф. Гаврилов, ДАН, 57, 31 (1947).

* Действительно, у ZnSAg и безактиваторного ZnS при комнатной температуре, с одной стороны, резко выражена зависимость выхода от температуры и интенсивности возбуждения, а с другой, почти отсутствует фосфоресценция. У ZnSCu, наоборот, при комнатной температуре не наблюдается зависимости общего выхода от температуры и интенсивности возбуждения, но зато имеет место сильная фосфоресценция. (При достаточно высоких температурах и у ZnSCu появляется зависимость выхода от температуры и интенсивности возбуждения и, соответственно этому, пропадает фосфоресценция.) У препаратов ZnSCu, выявляющих во время возбуждения и зеленую и синюю полосы, фосфоресценция содержит (при комнатной температуре) только зеленую полосу. Это также нетрудно понять с вышеуказанной точки зрения: по окончании возбуждения на уровнях прилипания останутся только электроны, которым соответствуют пустые места на «термах». При комнатной температуре эти пустые места будут иметься только на более высоких («зеленых») «термах». Следовательно, и фосфоресценция будет зеленой.

При возбуждении ZnSCu ультрафиолетом наблюдается осложнение, основанное на конкуренции различных полос спектра (т. е. термов различной энергии) между собой. Эти интересные явления очень тесно связаны с темой данного сообщения, но мы не будем рассматривать их здесь, тем более, что они уже хорошо освещены другими авторами (¹⁰⁻¹²). Аналогичная аномальная зависимость от температуры наблюдается и у ZnSMn, но этот фосфор не во всех отношениях аналогичен другим сульфидам цинка.

Следует обратить внимание на получающееся выше общее положение, что переходы из зон на дискретные термы являются светящимися, а переходы откуда бы то ни было на занятую зону — несветящимися. Может быть, взаимодействие электрона, упавшего в дырку занятой зоны, с многочисленными электронами этой зоны и является фактором, способствующим возникновению теплообразующих многократных ударов («Vielfachstösse»), дискутировавшихся Меглихом и Ромпе (¹³).