

Л. И. АНИКИНА и В. В. АНТОНОВ-РОМАНОВСКИЙ

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ АБСОРБЦИИ ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ  
ФОСФОРОВ

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

Абсорбционные свойства фосфора не остаются неизменными при его возбуждении. В ряде случаев это проявляется наглядным образом благодаря изменению окраски фосфора. Так например, фосфор КС1-Т1 принимает фиолетовую окраску, которая затем постепенно исчезает по мере высвечивания фосфора (1). Эта окраска обусловлена образованием каких-то центров, аналогичных известным центрам окраски, возникающим в щелочногалоидных кристаллах при их возбуждении (2). Изменение абсорбции исследовалось также у цинковых фосфоров (3) и в последнее время у фосфора SrS-Eu, Sm (4).

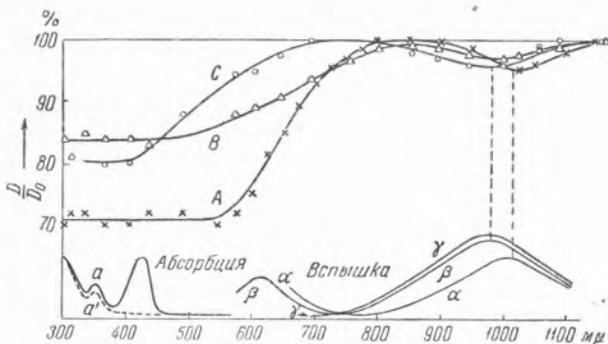


Рис. 1

Нами исследовались щелочноземельные фосфоры, активированные редкими землями. Тонкие слои этих фосфоров, толщиной  $\sim 0,1$  мм, при сильном возбуждении кажутся заметно потемневшими как при наблюдении в отраженном свете, так и на просвет. На рис. 1 приведены отношения прозрачности в возбужденном состоянии  $D$  к прозрачности в невозбужденном  $D_0$  в широком спектральном интервале от 0,3 до 1,2  $\mu$  таких слоев из SrS-CaS-Ce, Sm (кривая A), SrS-Ce, Sm (кривая B) и SrS-Eu, Sm (кривая C).

Такой ход добавочной абсорбции является необычным и наблюдается впервые. В самом деле, в классическом примере добавочной абсорбции, появляющейся при возбуждении щелочногалоидных кристаллов — абсорбция центров окраски, последняя имеет вид четкой полосы с одним максимумом в видимой области спектра (2). В нашем же случае, кроме аналогичного четкого максимума, но расположенного только в инфракрасной области спектра, возникает еще постоян-

ное поглощение, тянущееся от видимой области спектра до  $\sim 0,3 \mu$ . Все поглощение действует как одно целое, т. е. если, например, поглощение в инфракрасной полосе изменилось в какое-то число раз, то в такое же число раз меняется вся равномерная коротковолновая полоса поглощения, и наоборот.

Поглощение центров окраски в щелочных галоидах, как известно <sup>(2)</sup>, обусловлено возникающими при их возбуждении добавочными электронами. В нашем случае имеет место аналогичная картина. В самом деле, появление добавочной абсорбции может быть обусловлено возникновением либо фотоэлектронов, застревающих на уровнях локализации, либо ионизованных центров свечения. Но поскольку поглощение в инфракрасной и частично в видимой области спектра вне области возбуждения приводит фосфор в исходное невозбужденное состояние, то, следовательно, этот процесс заключается в обратном перебросе электронов с уровней локализации к ионизованным центрам свечения, с которыми они воссоединяются с излучением

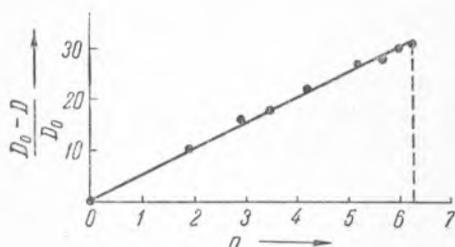


Рис. 2

(явление вспышки). Но так как (см. выше) вся добавочная абсорбция действует как одно целое, то, следовательно, вся она обусловлена электронами. Это доказывается также еще тем, что явление вспышки, т. е. обратное возвращение электронов к ионизованным центрам свечения, можно наблюдать и в той области спектра, где имеет место возбуждение фосфора. Вспышка может

быть обнаружена во всех тех случаях, когда возбуждающий свет падает на фосфор, предварительно облученный светом другой, более сильно возбуждающей длины волны <sup>(5)</sup>.

Для фосфора SrS-Ce, Sm были проведены также количественные исследования связи добавочной абсорбции  $((D_0 - D)/D_0)$  с запасенной световой суммой  $n$  для  $\lambda = 365 \mu$  (рис. 2).

Из рис. 2 следует, что в пределах ошибок измерений ( $\sim 10\%$ ) добавочная абсорбция пропорциональна  $n$ . Если разложить  $D$  в ряд по степеням добавочного коэффициента абсорбции  $\Delta k$  ( $D = D_0 - D_1 \Delta k + \dots$ ) и ограничиться лишь двумя первыми членами разложения ( $D$  отличается от  $D_0$  не более, чем на  $30\%$ , см. кривую А рис. 1), то получаем, что

$$\Delta k = an, \quad (1)$$

т. е. добавочный коэффициент абсорбции пропорционален запасенной световой сумме.

Соотношение (1) приводит к следующему важному заключению, касающемуся кинетики свечения фосфора во время возбуждения.

В свое время, исходя из наличия в ряде случаев высвечивающего действия самого возбуждающего света, одним из нас <sup>(6)</sup> было предложено следующее дифференциальное уравнение для  $n$ :

$$\frac{dn}{dt} = -(p + \alpha E)n^2 + EN, \quad (2)$$

где  $n$  — концентрация ионизованных центров свечения или, что все равно, фотоэлектронов;  $N$  — концентрация неионизованных центров свечения в невозбужденном состоянии;  $E$  — интенсивность возбуждающего света;  $p$  — вероятность рекомбинации в единицу времени при  $n = 1$ ;  $t$  — время и  $\alpha$  — некоторая постоянная. Член  $EN$  учитывает

прибыль электронов в результате процесса возбуждения. Строго говоря, вместо  $EN$  должно было бы стоять  $E(N - n)$ , если бы не предполагалось, что  $n \ll N$ . Член  $pn^2$  учитывает убыль вследствие рекомбинации электронов, освобождаемых тепловым путем, а член  $\alpha En^2$  — оптическим (высвечивающее действие самого возбуждающего света).

Полагая в (2)  $\alpha = 0$ , получаем известное уравнение, описывающее в простейшем случае кинетику бимолекулярного процесса свечения. Необходимость введения в (2) добавочного члена  $\alpha En^2$  может быть теперь обоснована совершенно строго нашими опытами. В самом деле, согласно (1), добавочное поглощение света будет пропорционально  $n$ , а также и  $E$ . Оно ведет к освобождению электронов, часть которых, пропорциональная  $n$ , вступает в рекомбинацию, а оставшаяся часть снова локализуется. В таком случае к правой части равенства (2) должен быть добавлен член, пропорциональный  $En^2$ .

Из уравнения (2) следует, что при длительном, так называемом полном возбуждении, когда  $dn/dt = 0$ , получаем, что  $n = \sqrt{EN/(p + \alpha E)}$ . Если  $E$  настолько велико, что  $\alpha E \gg p$ , т. е. вероятность оптического выброса электрона с локального уровня становится больше термической, то  $n = \sqrt{N/\alpha}$ , т. е. оказывается уже постоянной величиной, не возрастающей с увеличением  $E$ . Таким образом, высвечивающее действие возбуждающего света находит себе новое экспериментальное обоснование\*.

Интересно сопоставить спектральный ход добавочной абсорбции с другими спектральными характеристиками исследуемых фосфоров — с основным поглощением и чувствительностью к вспышке.

На рис. 1 кривая  $a$  представляет примерный ход основного поглощения (почернение на фотопластинке) фосфора  $SrS \cdot CaS \cdot Ce$ ,  $Sm$  в области от 0,3 до 0,55  $\mu$ , а кривая  $a'$  безактиваторного  $SrS \cdot CaS$  (?). Спад кривой  $a'$  от 0,3 до 0,4  $\mu$  — это край фундаментальной абсорбции основного вещества. Введение  $Sm$  (см. кривую  $a$ ) несколько увеличивает абсорбцию в области фундаментальной полосы, а введение  $Ce$  ведет к образованию резкого пика при  $\sim 0,42 \mu$ . Если сопоставить кривую  $a$  с соответствующей кривой  $A$ , то видно, что между их ходом нет никакого соответствия. Более того, нет соответствия и по абсолютной величине поглощения — добавочное поглощение очень мало по сравнению с основным. Например, в области спада фундаментальной абсорбции и в области цериевого пика фосфорный слой почти непрозрачен, в то время как добавочное поглощение, даже максимально возбужденного фосфора, нигде не ослабляет проходящий свет больше, чем на 30%.

A priori можно было ожидать, что если появление добавочных электронов в решетке ведет к заметной абсорбции, то одновременно должна заметно снизиться абсорбция в цериевом пике, так как в соответственном количестве уменьшается число неионизованных центров свечения. Однако на кривой  $A$  рис. 1 в пределах ошибок измерений нет и намека на такое уменьшение, т. е. при возбуждении концентрация неионизованных центров свечения  $Ce$  практически остается постоянной и поэтому условие о том, что  $n \ll N$ , оказывается экспериментально обоснованным.

Неравенство  $n \ll N$  приводит к следующему важному заключению. Показано<sup>(8)</sup>, что в щелочноземельных фосфорах с двумя активаторами глубокие уровни, на которых запасается основная световая сумма, образованы самими центрами свечения, и поэтому их concentra-

\* Следует отметить, что не исключена возможность освобождения электронов с локальных уровней еще за счет световой энергии, поглощаемой в самой решетке основного вещества, а не только непосредственно в центрах локализации электронов.

ция также равна  $N$ . Наличие неравенства  $n \ll N$  показывает, что даже при максимальном возбуждении заполняется электронами только ничтожная часть глубоких уровней. Это дает добавочное подтверждение того, что фактором, ограничивающим рост запасаемой световой суммы, является наличие высвечивающего действия возбуждающего света.

Отсутствие уменьшения абсорбции в цериевом пике, несмотря на уменьшение числа неионизованных центров свечения, и заметное ее увеличение в весьма широкой спектральной области при появлении в таком же числе электронов на локальных уровнях указывают на различную природу поглощения неионизованных центров свечения и центров локализации электронов. Причину можно искать в специфичности абсорбции редких земель. Известно, что в редких землях осуществляются запрещенные электронные переходы, а следовательно, абсорбция, соответствующая этим переходам, может быть на несколько порядков меньше, чем в случае обычных дипольных переходов. Можно предположить\*, что последние имеют место в центрах локализации, и поэтому обусловленная ими абсорбция будет тоже на несколько порядков больше.

Спектральная чувствительность к вспышке соответствует спектральному ходу добавочной абсорбции — там, где нет заметной абсорбции, нет практически и вспышки. Очень хорошее соответствие для всех трех фосфоров (кривые  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  рис. 1) имеется в области  $1\mu$ , так что можно предположить, что только добавочная абсорбция ведет к вспышке, а основная абсорбция, которая сравнима в этой области спектра с абсорбцией  $MgO$ , является в этом отношении неактивной. В таком случае, расчет квантового выхода вспышки только на добавочное поглощение должен дать независимость его от длины волны высвечивающего света.

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

Поступило  
17 VII 1949

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. В. Антонов-Романовский и Г. С. Кочергин, ДАН, 24, 430 (1939).  
<sup>2</sup> М. В. Савостьянова, Усп. физ. наук, 22, 1, 168 (1939). <sup>3</sup> A. Hoch, Appl. Phys., 38, 486 (1940). <sup>4</sup> F. Urbach, H. Hemmendinger and D. Pearlman, Preparation and Characteristics of Solid Luminescent Materials, Symposium Held at Cornell University, N.-Y., London, p. 279 (1948). <sup>5</sup> З. Л. Моргенштерн, ДАН, 58, 783 (1947); З. А. Трапезникова, ДАН, 58, 791 (1947). <sup>6</sup> В. В. Антонов-Романовский, ДАН, 36, 138 (1942); Изв. АН СССР, сер. физ., 13, 91 (1949). <sup>7</sup> В. В. Антонов-Романовский, В. Л. Левшин, З. Л. Моргенштерн и З. А. Трапезникова, ЖЭТФ, 17, 949 (1947). <sup>8</sup> В. В. Антонов-Романовский, В. Л. Левшин, З. Л. Моргенштерн и З. А. Трапезникова, Изв. АН СССР, сер. физ., 13, 75 (1949).

\* Это было отмечено М. Д. Галаниным.