

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

**ВЛИЯНИЕ НЕРАВНОМЕРНОСТИ ВОЗБУЖДЕНИЯ
НА ВСПЫШЕЧНЫЕ СВОЙСТВА ФОСФОРОВ, ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ
К ИНФРАКРАСНЫМ ЛУЧАМ**

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 27 I 1950)

Известно, что вспышечная способность фосфоров, чувствительных к инфракрасным лучам, имеющих обычно вид мелкокристаллического порошка, резко зависит от величины световой суммы n , находящейся в фосфоре (¹⁻³). При этом оказывается, что яркость вспышки I , измеряемая в функции n , при накоплении фосфором световой суммы во время возбуждения (нарастающая ветвь) значительно больше, чем в случае его затухания (²) (спадающая ветвь) под воздействием высвечивающего света.

Такой „гистерезисный“ эффект может быть обусловлен рядом причин. Причины эти, как бы разнообразны они ни были, могут быть разбиты на две основные группы.

К одной из них относятся те, которые обусловлены микронеоднородностями. Например, можно предположить, что в каждом, даже очень малом объемчике фосфора имеются одновременно, грубо говоря, центры свечения различной чувствительности к инфракрасным лучам. В таком случае „гистерезисный“ эффект должен иметь место.

В самом деле, в затухающей ветви, в отличие от нарастающей, вспышка обусловлена почти исключительно центрами малой чувствительности, так как центры большой чувствительности успевают высветиться в самом начале затухания. Поэтому при одном и том же n яркость вспышки в случае нарастания будет больше, чем при затухании.

Ко второй группе относятся макроскопические неоднородности. Например, кристаллики могут отличаться один от другого своими физико-химическими свойствами, и даже в одном кристаллике свойства его поверхностного слоя могут быть иными, чем свойства его внутренних частей. К макроскопическим неоднородностям относятся также неоднородности возбуждения и высвечивающего действия инфракрасного света, возникающие вследствие экранирования одних кристалликов другими, в результате чего свет до более глубоких слоев доходит более ослабленным из-за эффектов поглощения и рассеивания.

Цель настоящей работы заключалась в выяснении в наиболее чистых условиях влияния неоднородности возбуждения на эффект „гистерезиса“ в явлении вспышки.

В соответствии с этим из ряда фосфоров, чувствительных к инфракрасным лучам, был выбран фосфор SrS-Eu, Sm с оптимальной концентрацией активатора, у которого имеется, по видимому, только

одна система уровней локализации электронов и одна система центров свечения (⁴). Кроме того, этот фосфор очень быстро и сильно возбуждается видимым светом, т. е. светом с относительно малым коэффициентом поглощения. Это представляло большие удобства в отношении экспериментирования — время зарядки было очень мало и можно было пользоваться не очень тонкими слоями фосфора, что обеспечивало достаточную яркость при фотометрировании.

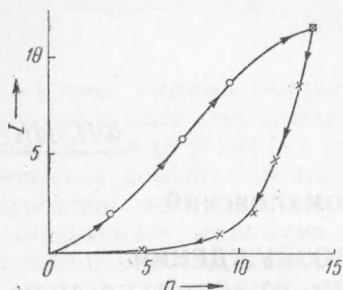


Рис. 1

На рис. 1 приведены две кривые зависимости вспышки от величины световой суммы для практически бесконечно толстого слоя фосфора. Верхняя кривая получена при возбуждении фосфора параллельным пучком ультрафиолетового света, нижняя — при высвечивании под действием инфракрасного.

Различие в ходе кривых огромное. На рис. 2, а приведены аналогичные измерения, но осуществленные только для слоя толщины $\Delta = 0,15-0,20$ мм.

Из сравнения этих рисунков следует, что уменьшение толщины слоя фосфора резко уменьшило „гистерезис“.

На рис. 2, б приведены данные для слоя такой же толщины $\Delta = 0,15-0,20$ мм, но при возбуждении менее поглощаемым светом (лампа накаливания плюс синий светофильтр), направленным диффузно на две стороны слоя, что должно привести к несколько более равномерному возбуждению. В этом случае „гистерезис“ оказался еще более уменьшенным.

Наблюдение слоя под микроскопом показало, что слой состоит из частиц, в свою очередь состоящих из большого числа (порядка тысячи) слипшихся кристалликов, размерами в несколько микрон. Поэтому было желательным проведение измерений с еще более тонким слоем. На рис. 2, в и 2, г представлены соответственно результаты измерений при возбуждении параллельным пучком видимого света с одной стороны и диффузным с двух сторон для слоя толщиной $\Delta \sim 0,01$ мм, состоящего из кристалликов, расположенных в 1—2 ряда. В этом случае „гистерезис“ еще меньше, и он меньше при двухстороннем возбуждении диффузным светом, чем при одно-

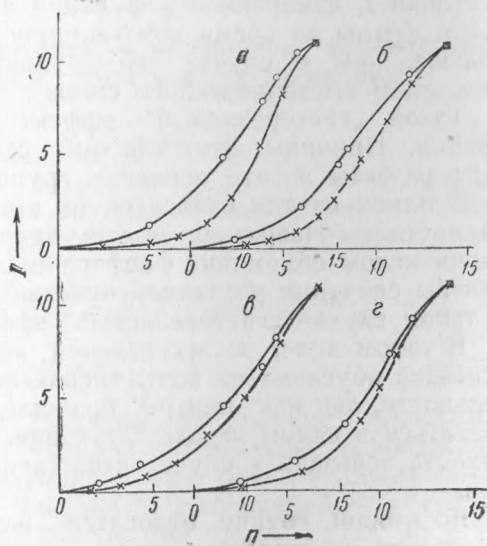


Рис. 2

стороннем возбуждении параллельным пучком. Таким образом, не только толщина слоя, но и характер возбуждения, хотя и в меньшей степени, играет определенную роль. В наиболее чистых условиях возбуждения „гистерезис“ уменьшается во много раз по сравнению со случаем „толстого“ слоя. Это показывает, что влияние неравномерности возбуждения и высвечивания может оказаться не каким-то небольшим, носящим поправочный характер, а решающим. Существование все же хотя и сравнительно небольшого „гистерезиса“ в оптимальном случае, когда можно надеяться,

что все части фосфорного слоя находятся в одинаковых оптических условиях, указывает, повидимому, еще на наличие физико-химических неоднородностей либо макроскопического, либо микроскопического характера.

Полученные результаты вместе с известными данными о влиянии „эффекта толщины“ на форму кривой затухания⁽⁵⁾ указывают на необходимость детального анализа ряда явлений люминесценции, происходящих в фосфорных порошках, прежде чем сделать какие-нибудь определенные заключения о природе наблюдаемого явления.

Явление „гистерезиса“ недавно исследовалось также Урбахом и др.⁽³⁾, но на несколько другом фосфоре SrS-Ce, Sm. Авторы, хотя и не получили значительного уменьшения „гистерезиса“, все же предположили, что этот эффект является результатом наложения различных простых процессов, следующих простой схеме бимолекулярной реакции. Для обоснования такого заключения авторы исследовали кривые высвечивания под действием инфракрасного света и показали, что, за исключением начальных стадий, в более поздних затухание следует точно по схеме простой бимолекулярной реакции, так как кривая затухания является гиперболой второго порядка.

В нашем же случае такое утверждение является более обоснованным, так как, с одной стороны, в наиболее чистом случае (см. рис. 2, *г*) кривая затухания наиболее близко подходит к кривой нарастания, а с другой, кривая нарастания (не только в случае рис. 2, *г*, но и 2, *а*, *б* и *в*) довольно хорошо соответствует квадратичной зависимости I от n , т. е.

$$I \sim pn^2, \quad (1)$$

где p — некоторый коэффициент пропорциональности.

Так как в случае затухания

$$I = -dn/dt, \quad (2)$$

где t — время, то из (1) и (2) простым интегрированием получаем, что

$$I \sim \frac{pn_0^2}{(1 + pn_0 t)^2}, \quad (3)$$

где n_0 — исходная концентрация световой суммы, соответствующая моменту времени $t = 0$.

В соответствии с этим непосредственные измерения затухания при изменении I в несколько сот раз показали, что чем меньше „гистерезис“, тем больше кривая затухания приближается к гиперболе второго порядка.

Можно очень простым и наглядным образом показать, что „гистерезис“, вызванный неравномерностью возбуждения, обусловлен тем, что процесс свечения фосфора является нелинейным.

Рассмотрим для простоты два совершенно одинаковых слоя фосфора, но возбуждаемых различным образом. Для определенности предположим, что на второй слой фосфора падает возбуждающий свет в 10 раз слабее, чем на первый. В таком случае вначале запасаемая световая сумма n_1 в первом фосфоре будет в 10 раз больше, чем запасенная световая сумма n_2 во втором:

$$n_1 = 10n_2, \text{ общая световая сумма } n = n_1 + n_2. \quad (4)$$

Наоборот, при затухании, если фосфор уже значительно высветил световую сумму, на что требуется (см. ⁽³⁾) время $t \gg 1/pn_0$, получаем, что $I = 1/pt^2$. При этом I уже не зависит от n_0 , т. е. от степени

возбужденности фосфора, и поэтому (знак штриха обозначает, что световая сумма берется при высвечивании):

$$n'_1 = n'_2, \text{ общая световая сумма } n' = n'_1 + n'_2. \quad (5)$$

Из (4) и (5) получаем, что

$$n_1 = \frac{10}{11} n, \quad n_2 = \frac{1}{11} n; \quad n'_1 = \frac{1}{2} n', \quad n'_2 = \frac{1}{2} n'.$$

Откуда, соответственно, суммарные интенсивности свечения в обоих случаях будут:

$$I = I_1 + I_2 = pn_1^2 + pn_2^2 = \frac{101}{121} pn^2,$$

$$I' = I'_1 + I'_2 = pn_1'^2 + pn_2'^2 = \frac{1}{2} pn'^2.$$

Если теперь приравнять $n = n'$, то яркость вспышки при возбуждении I оказывается заметно больше ее яркости при высвечивании I' , так как

$$I/I' \sim 0,6^*.$$

Если бы процесс свечения фосфора был линейным, т. е. люминесцирующие центры высвечивались бы независимо друг от друга, то, очевидно, величины I и I' были бы попросту равны одна другой, так как в этом случае яркость свечения определялась бы однозначно общим числом светящихся центров, а не распределением их концентрации по толще слоя**.

Авторы выражают благодарность Е. Е. Букке за большую помощь в осуществлении эксперимента.

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

Поступило
27 I 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. В. Антонов-Романовский, ДАН, 54, 779 (1946); В. Л. Левшин, В. В. Антонов-Романовский, З. Л. Моргенштерн и З. А. Трапезникова, ЖЭТФ, 17, 949 (1947). ² В. Л. Левшин, ДАН, 58, 779 (1947); ЖЭТФ, 18, 82 (1948); F. Urbach, H. Hemmendinger and D. Pearlman, в книге Preparation and Characteristics of Solid Luminescent Materials (Symposium Held at Cornell Univers.), N. Y.—London, 311, 1948. ³ F. Urbach, N. R. Nail and D. Pearlman, JOSA, 39, 675 (1949). ⁴ В. В. Антонов-Романовский, В. Л. Левшин, З. Л. Моргенштерн и З. А. Трапезникова, Изв. АН СССР, сер. физ., 13, 75 (1949). ⁵ В. В. Антонов-Романовский и Е. С. Крылова, ЖЭТФ, 19, 63 (1949).

* На этом простом примере причина неравенства величин I и I' выступает особенно наглядно: если две суммы концентраций равны между собой ($\Sigma n_i = \Sigma n'_i$), то две суммы квадратов концентраций вообще не должны быть равны друг другу ($\Sigma n_i^2 \neq \Sigma n_i'^2$).

** Конечно, при наличии центров свечения различных сортов (как в отношении возбуждения, так и в отношении затухания) и в этом случае, как нетрудно убедиться, „гистерезис“ будет иметь место.