

ФИЗИКА

Я. М. ЗЕЛИКИН, Н. И. ИВАНОВА и Ф. Д. КЛЕМЕНТ

**ВЗАЙМНАЯ СВЯЗЬ ТЕМПЕРАТУРНОГО И КОНЦЕНТРАЦИОННОГО  
ТУШЕНИЯ НЕКОТОРЫХ КРИСТАЛЛОФОСФОРОВ**

(Представлено академиком А. Н. Терениным 13 IX 1950)

Повышение температуры и увеличение концентрации активатора ведут к качественно одинаковым изменениям ряда основных характеристик фосфоров. Так например, и повышение температуры и увеличение концентрации активатора ускоряют высвечивание фосфоров, сдвигают максимум их полосы испускания обычно в сторону больших длин волн. Широко известно также, что и повышение температуры и увеличение концентрации активатора выше некоторого предела ведут к уменьшению квантового выхода — явления температурного и, соответственно, концентрационного тушения.

Учитывая аналогию между воздействием температуры и концентрации активатора на различные характеристики фосфоров, представлялось интересным исследовать эти характеристики при одновременном действии обоих факторов.

Настоящая работа была предпринята с целью выяснения взаимной связи температурного и концентрационного тушения. Исследование велось над четырьмя различными фосфорами:  $ZnS \cdot Cu$ ;  $NH_4NO_3 \cdot Tl$ ;  $BaCl_2 \cdot Cu$  и  $CdJ_2 \cdot Pb$ .

Первоначальные опыты проводились над фосфором  $ZnS \cdot Cu$ . Были изготовлены 4 образца этого фосфора с концентрацией активатора в  $10^{-6}$ ,  $10^{-5}$ ,  $10^{-4}$  и  $10^{-3}$  г/г. Возбуждение производилось ртутно-кварцевой лампой ПРК-2 через черное стекло с максимумом пропускания в области  $3600 \text{ \AA}$ .

Методом фотографической фотометрии измерялась относительная яркость полос испускания этих образцов при четырех различных температурах ( $20$ ,  $50$ ,  $100$  и  $150^\circ$ ). Измерения проводились для длины волны, соответствующей максимуму медной полосы ( $\lambda_m = 5300 \text{ \AA}$ )\*. Эти эксперименты должны были дать картину концентрационного тушения при разных температурах и температурного тушения при разных концентрациях активатора.

На рис. I приводятся результаты измерений в виде семейства кривых концентрационного тушения с температурой в качестве параметра.

Существенным результатом этих измерений является тот факт, что величина оптимальной концентрации активатора снижается с повышением температуры. Другими словами, при более высокой температуре концентрационное тушение

\* Поведение полосы  $\lambda_m = 4600 \text{ \AA}$  в рамках данной работы не представляло интереса. Действительно, ответственным за поведение этой полосы принято считать стехиометрический избыток атомов цинка, концентрация же их неизвестна.

ние начинается уже при более низкой концентрации активатора\*.

Аналогичный результат наблюдался и с фосфором  $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{Ti}$ . Фосфор этот готовился расплавлением смеси соответствующих количеств  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и  $\text{TiCl}_3$ . Этот фосфор имеет широкую полосу испускания, простирающуюся почти на всю видимую область. При повышении температуры от комнатной до  $+95^\circ$  значение оптимальной концентрации для видимой полосы снижается от 0,75 мол. % примерно до 0,4 мол. %.

Однако в фосфорах на основе  $\text{ZnS}$  известны сложные эффекты температурного и концентрационного перераспределения яркости между полосами испускания этих фосфоров (см. например (1)). И в фосфоре из  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  возможны усложняющие эффекты, так как для этого основания известны четыре кристаллические модификации с точками перехода при  $32, 84$  и  $125^\circ$ . Поэтому для проверки и однозначной интерпретации отмеченного явленияказалось необходимым провести аналогичные измерения на более простом моноактиваторном фосфоре

Рис. 1. Концентрационное тушение зеленой полосы  $\text{ZnS} \cdot \text{Cu}$  при разных температурах. Ординаты кривой для  $20^\circ$  уменьшены в 6 раз, для  $150^\circ$  увеличены в 6 раз

с одной полосой испускания. В качестве такого фосфора был выбран смешением и растиранием соответствующих весовых количеств  $\text{BaCl}_2$  и  $\text{CuCl}$  с последующим прогревом в течение 60 мин. при  $300^\circ$ . Максимум полосы испускания этого фосфора лежит в области  $4400 \text{ \AA}$ . Было изготовлено 6 образцов фосфора с разной концентрацией активатора. Измерение относительных яркостей этих фосфоров производилось с помощью визуального фотометра.

На рис. 2 приведены результаты фотометрирования образцов фосфоров  $\text{BaCl}_2 \cdot \text{Cu}$  при четырех различных температурах. И у этого фосфора отмечается отчетливый сдвиг оптимальной концентрации в сторону малых концентраций при повышении температуры фосфора, т. е. усиление концентрационного тушения при повышении температуры.

Вместе с тем представлялось интересным проследить, как меняется температурное тушение этих фосфоров при изменении в них концентрации активатора. Для этого по данным измерений, приведенным на рис. 2, были получены методом наименьших квадратов функции  $I(T)$ , причем эти функции аппроксимировались в виде парабол 2-го порядка. Затем были вычислены величины  $\theta = -\frac{dI}{dT} \frac{1}{I}$  для различных температур и концентраций. Приведенное на рис. 3 семейство кривых  $\theta(C)$

\* На тех кривых, на которых не видно явного смещения максимумов (величина смещения меньше интервала между отдельными точками), о сдвиге оптимальной концентрации можно судить по изменению наклона кривых.

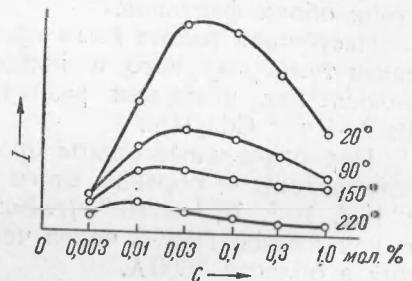
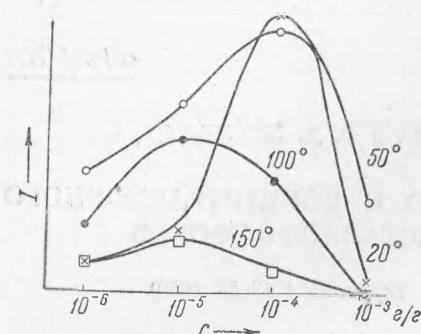


Рис. 2. Концентрационное тушение фосфора  $\text{BaCl}_2 \cdot \text{Cu}$  при разных температурах

с температурой в качестве параметра и характеризует зависимость температурного тушения от концентрации при разных температурах.

Обращают на себя внимание два факта: 1) кривые зависимости температурного тушения от концентрации имеют максимум, 2) этот максимум лежит при концентрации, близкой к оптимальной.

Из всего изложенного вытекает, что в исследованных фосфорах существует тесная взаимная связь температурного и концентрационного тушения: концентрационное тушение зависит от температуры, усиливаясь с ее повышением; температурное тушение зависит от концентрации активатора, принимая наибольшее значение при концентрации, близкой к оптимальной.

Однако взаимная связь температурного и концентрационного тушения обнаруживается столь явно не во всех фосфорах. Фосфор  $CdJ_2 \cdot Pb$  (с концентрациями от 0,1 до 8 мол. %), приготовленный и исследованный тем же методом, что и  $BaCl_2 \cdot Cu$ , не дал достаточно отчетливого сдвига оптимальной концентрации с температурой (в интервале от -170 до +80°). Эта особенность фосфора  $CdJ_2 \cdot Pb$  может быть связана с тем обстоятельством, что концентрационное тушение в нем вообще значительно слабее, чем в двух предыдущих фосфорах: оптимальная концентрация для него около 3 мол. %, т. е. на 2-3 порядка выше, чем у  $ZnS \cdot Cu$  и  $BaCl_2 \cdot Cu$ . Такое поведение фосфора  $CdJ_2 \cdot Pb$  согласуется с высказанными ниже предположениями о природе наблюдаемой взаимной связи обоих видов тушения.

Некоторыми авторами для ряда фосфоров уже отмечался тот факт, что температурное тушение начинается при более низкой температуре, если повышать концентрацию активатора в фосфоре (см. например<sup>(2)</sup>). Построив по данным Крёгера кривые концентрационного тушения с температурой в качестве параметра, можно убедиться, что фактически и у него оптимальная концентрация активатора сдвигается в сторону малых концентраций при повышении температуры фосфора (например,  $CdSiO_3 \cdot Mn$ ).

Объяснение взаимной связи температурного и концентрационного тушения, в первую очередь, нужно искать, как нам кажется, в природе температурного тушения. В. Ястребовым<sup>(3)</sup>, а затем и другими авторами было показано, что температурное тушение рекомбинационного свечения укладывается в формулу Мотта<sup>(4)</sup>, данную им для квантового выхода  $\eta$  при мономолекулярном процессе:  $\eta = \frac{1}{n + Be^{-U/kT}}$ .

Здесь  $U$  — энергия активации безизлучательного перехода, которая в разных схемах температурного тушения связывается с энергетическими расстояниями между теми или другими уровнями<sup>(4-8)</sup>.

Вместе с тем с несомненностью установлено, что  $U$  (а также и постоянная  $B$ ) существенно зависит от концентрации активатора (см. например<sup>(5, 6, 9, 10)</sup>). Внедрение активатора и изменение его концентрации влияет на межатомные расстояния в кристалле, на межатомные поля, на расстояния между энергетическими уровнями и зонами (ср. с концентрационной зависимостью спектров). Тем самым через  $U$  (и  $B$ ) концентрация влияет и на температурное тушение. В ряде слу-

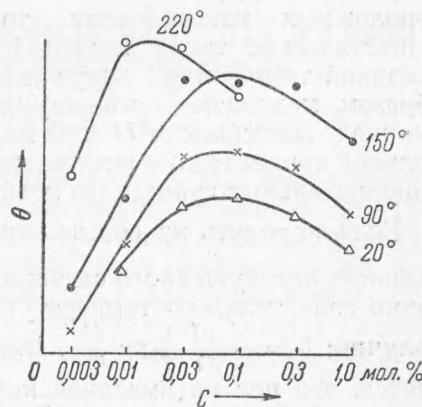


Рис. 3. Зависимость температурного тушения от концентрации в фосфоре  $BaCl_2 \cdot Cu$  при разных температурах

чаев в измеренном интервале концентраций  $U$  оказывается монотонной (обычно убывающей) функцией концентрации (см. например <sup>(5,6)</sup>).

Именно это объясняет тот факт, что в соответствующем интервале концентраций температурное тушение с увеличением концентрации начинается уже при более низких температурах. Вместе с тем из-за этого же при любой фиксированной температуре увеличение концентрации в таких фосфорах должно усиливать температурное тушение. Таким образом, одним из источников „концентрационного тушения“ в кристаллофосфорах может быть концентрационное усиление температурного тушения. Это должно вести и к уменьшению оптимальных значений концентрации активатора при повышении температуры.

В тех случаях, когда  $U$  монотонно меняется с концентрацией, интересно отметить, что и  $B$  меняется с концентрацией в том же направлении <sup>(5,6)</sup>. Так как  $U$  и  $B$  влияют на изменение  $\eta$  в противоположных направлениях, то отсюда непосредственно вытекает существование таких значений концентрации, которые при фиксированной температуре дадут экстремальное значение выхода. Таким образом, механизм „температурного тушения“ при учете концентрационной зависимости  $U$  и  $B$  может объяснить существование оптимальной концентрации активатора в кристаллофосфорах без каких-либо дополнительных гипотез (по крайней мере, в некоторых случаях).

Если исходить из соотношений  $I = I_0 \eta = \frac{I_0}{1 + Be^{-U/kT}}$ , где  $I_0$  — интенсивность непотушенного свечения, то для температурной области достаточно значительного температурного тушения, в которой  $Be^{-U/kT} \gg 1$ , получим:  $\theta = -\frac{dI}{dT} \frac{1}{I} \approx \frac{U}{kT^2}$ . Вместе с тем в некоторых случаях отмечается, что при оптимальной концентрации активатора само  $U$  имеет максимальное значение <sup>(10)</sup>. В таком случае и  $\theta$  должно иметь максимальное значение при оптимальной концентрации, что и наблюдалось у нас.

Отметим, что и некоторые другие характеристики фосфоров (проводимость, ширина полосы испускания) могут иметь экстремальное значение при оптимальной концентрации активатора <sup>(10)</sup>.

Тот факт, что  $U$  при каком-то значении концентрации активатора может иметь максимум, а не является монотонной функцией концентрации, как в работах <sup>(5,6)</sup>, объясняется, возможно, тем, что в некоторых фосфорах при увеличении концентрации активатора выше определенного предела может происходить изменение характера встройки активатора в решетку основания.

Очевидно, что дальнейшее изучение взаимной связи температурного и концентрационного тушения должно существенно углубить наши представления о механизме обоих процессов.

Физический институт  
Ленинградского государственного университета  
им. А. А. Жданова

Поступило  
11 VII 1950

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. Левшин, ЖЭТФ, **17**, № 7, 675 (1947). <sup>2</sup> F. Kröger, Some Aspects of the Luminescence of Solids, London, 1948. <sup>3</sup> В. Ястребов, Тр. ФИАН, **3**, № 2, 121 (1946). <sup>4</sup> N. Mott, Proc. Roy. Soc. (A), **167**, № 930, 384 (1938). <sup>5</sup> Ф. Вергунас и Ф. Гаврилов, ДАН, **57**, № 1 (1947); ЖЭТФ, **20**, № 3, 224 (1950). <sup>6</sup> К. Шалимова, ЖЭТФ, **18**, № 11, 1045 (1948). <sup>7</sup> Н. Риль, ДАН, **67**, № 2 (1949). <sup>8</sup> Э. Адирович, Тр. ФИАН, **5**, 387 (1950). <sup>9</sup> G. Garlick and A. Gibson, JOSA, **39**, № 11, 935 (1949). <sup>10</sup> E. Nagy, JOSA, **39**, № 1, 42 (1949).