

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

ВЗАИМНАЯ 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: $\text{ZnS} \cdot \text{Cu}$; $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{Ti}$; $\text{BaCl}_2 \cdot \text{Cu}$ и $\text{CdJ}_2 \cdot \text{Pb}$.

Первоначальные опыты проводились над фосфором $\text{ZnS} \cdot \text{Cu}$. 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 \AA .

Методом фотографической фотометрии измерялась относительная яркость полос испускания этих образцов при четырех различных температурах (20 , 50 , 100 и 150°). 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. 1 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 туше-

* 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 NH_4NO_3 и TiCl_4 . 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. %.

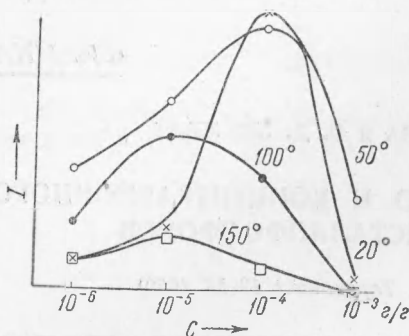


Рис. 1. Концентрационное тушение зеленой полосы $\text{ZnS} \cdot \text{Cu}$ при разных температурах. Ординаты кривой для 20° уменьшены в 6 раз, для 150° увеличены в 6 раз

с одной полосой испускания. В качестве такого фосфора был выбран $\text{BaCl}_2 \cdot \text{Cu}$, который изготовлялся смешением и растиранием соответствующих весовых количеств BaCl_2 и CuCl_2 с последующим прогревом в течение 60 мин. при 300° . Максимум полосы испускания этого фосфора лежит в области 4400 \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 $\theta(C)$

Однако в фосфорах на основе ZnS известны сложные эффекты температурного и концентрационного перераспределения яркости между полосами испускания этих фосфоров (см. например ⁽¹⁾). И в фосфоре из NH_4NO_3 возможны усложняющие эффекты, так как для этого основания известны четыре кристаллические модификации с точками перехода при $32, 84$ и 125° . Поэтому для проверки и однозначной интерпретации отмеченного явления казалось необходимым провести аналогичные измерения на более простом моноактиваторном фосфоре

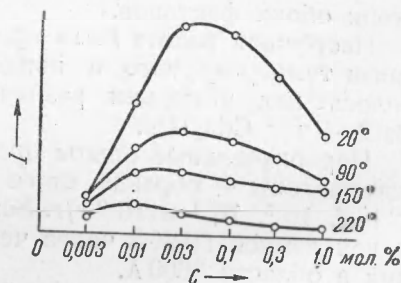


Рис. 2. Концентрационное тушение фосфора $\text{BaCl}_2 \cdot \text{Cu}$ при разных температурах

* 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.

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 $\text{CdJ}_2 \cdot \text{Pb}$ (с концентрациями от 0,1 до 8 мол. %), приготовленный и исследованный тем же методом, что и $\text{BaCl}_2 \cdot \text{Cu}$, не дал достаточно отчетливого сдвига оптимальной концентрации с температурой (в интервале от -170 до $+80^\circ$). Эта особенность фосфора $\text{CdJ}_2 \cdot \text{Pb}$ 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 $\text{ZnS} \cdot \text{Cu}$ и $\text{BaCl}_2 \cdot \text{Cu}$. Такое поведение фосфора $\text{CdJ}_2 \cdot \text{Pb}$ согласуется с высказанными ниже предположениями о природе наблюдаемой взаимной связи обоих видов тушения.

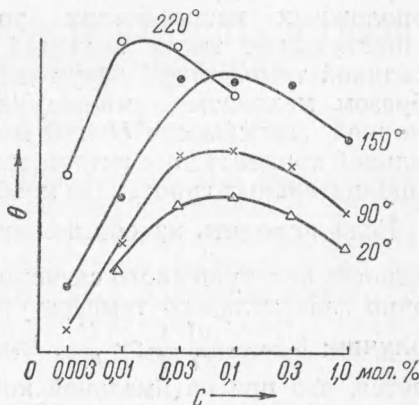


Рис. 3. Зависимость температурного тушения от концентрации в фосфоре $\text{BaCl}_2 \cdot \text{Cu}$ при разных температурах

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 ⁽²⁾). 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, $\text{CdSiO}_3 \cdot \text{Mn}$).

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

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

Вместе с тем с несомненностью установлено, что U (а также и постоянная B) существенно зависит от концентрации активатора (см. например ^(5, 6, 9, 10)). 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-

чаев в измеренном интервале концентраций U оказывается монотонной (обычно убывающей) функцией концентрации (см. например ^(5,6)).

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 ^(5,6). Так как U и B влияют на изменение η 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 $I = I_0 \eta = \frac{I_0}{1 + B e^{-U/kT}}$, где I_0 — интенсивность непотушенного свечения, то для температурной области достаточно значительного температурного тушения, в которой $B e^{-U/kT} \gg 1$, получим: $\theta = - \frac{dI}{dT} \frac{1}{I} \cong \frac{U}{kT^2}$. Вместе с тем в некоторых случаях отмечается, что при оптимальной концентрации активатора само U имеет максимальное значение ⁽¹⁰⁾. В таком случае и θ 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 ⁽¹⁰⁾.

Тот факт, что U при каком-то значении концентрации активатора может иметь максимум, а не является монотонной функцией концентрации, как в работах ^(5,6), 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

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