

В. В. АНТОНОВ-РОМАНОВСКИЙ

О КИНЕТИКЕ ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ

(Представлено академиком Г. С. Ландсбергом 21 V 1952)

Основной причиной расхождения во взглядах различных авторов по вопросу о кинетике фосфоресценции, как и раньше, служит факт резко-го в большинстве случаев несоответствия формы экспериментальной кривой затухания свечения теоретической, вычисляемой на основе простой схемы бимолекулярной реакции, согласно которой

$$\frac{dn}{dt} = -pn^2, \quad (1)$$

где n — концентрация ионизованных центров свечения, t — время и p — некоторая постоянная. Так как яркость свечения $I = pn^2$, то, интегрируя (1) и полагая $n = n_0$ при $t = 0$, получаем, что

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

т. е. затухание яркости свечения должно следовать гиперболе второго порядка. На опыте, однако, это осуществляется только в весьма редких случаях. Часто кривая затухания может быть приближенно выражена формулой Беккереля

$$I = (a + bt)^{-\alpha}, \quad (3)$$

где a , b и α — некоторые постоянные, причем α обычно заметно меньше 2.

Никольсом и Мерритом (1) было отмечено, что в реальных условиях фосфор имеет вид мелкокристаллического порошка, вследствие чего разные его части, благодаря взаимной экранировке отдельных кристалликов, возбуждаются неодинаково*, и поэтому измеряемая на опыте кривая затухания будет уже суммой кривых вида (2), т. е. **

$$I = \sum_i \frac{p_i n_{i0}^2}{(1 + p_i n_{i0} t)^2}. \quad (4)$$

Дальнейшие усилия многочисленных исследователей были направлены почти исключительно в сторону выяснения причин, могущих усложнить простую схему бимолекулярной реакции.

К настоящему моменту выкристаллизовались две основные точки зрения на рекомбинационный механизм свечения.

* В дополнение к этому можно отметить, что разные кристаллики или даже отдельные их части могут быть к тому же неодинаковыми в отношении своих люминесцентных свойств (2).

** Нам совместно с Е. С. Крыловой (3) удалось показать справедливость формулы (4) для фосфора ZnS-Cu при длительном возбуждении светом слабой интенсивности.

Одна из них, более старая, принадлежащая в основном советским исследователям (2, 4-6), предполагает (в явном или неявном виде), что даже при сильном возбуждении фосфора лишь незначительная доля уровней захвата заполняется электронами и, соответственно этому, повторная вероятность захвата освобождающихся электронов гораздо больше, чем вероятность их рекомбинации (это и приводит к тому, что в простейшем случае справедливо уравнение (1)). Согласно другой точке зрения, высказанной в 1945 г. Рэндаллом и Уилкинсом (7), наоборот, при обычных условиях возбуждения глубокие уровни захвата значительно или полностью заполняются электронами, а повторной вероятностью захвата освобождающихся электронов практически можно пренебречь (это приводит к тому, что n не удовлетворяет уравнению (1)). Несостоятельность этих предположений была показана в советской печати (8) *.

Часто упоминаемый фактор, могущий оказать влияние на форму кривой затухания, — это исходное распределение электронов по уровням различной глубины (в фосфоре всегда имеется набор таких уровней (5, 12)). Если оно соответствует температурному равновесию, то кривая затухания будет точно следовать закону (2). В самом деле, из-за того, что вероятность рекомбинации гораздо меньше (см. выше) вероятности захвата, происходящая рекомбинация не может нарушить исходное температурно-равновесное распределение электронов, и поэтому число рекомбинации, т. е. величина dn/dt , будет определяться формулой (1) с постоянным p (5). Если исходное распределение не соответствует температурному равновесию, то величина p будет уже функцией t , так как, кроме процесса убывания n , будет происходить также процесс установления (релаксации) температурно-равновесного распределения электронов по различным уровням.

Интегрируя (1) в предположении, что p зависит от t , получаем для I вместо (2) другую формулу

$$I = \frac{pn_0^2}{\left(1 + n_0 \int_0^t pdt\right)^2}. \quad (5)$$

За время релаксации θ температурно-равновесного распределения, т. е. пока p будет функцией t , формула (5) будет отличаться от формулы (2), и лишь при $t > \theta$ затухание пойдет по гиперболе второго порядка.

В огромном большинстве случаев при обычных условиях возбуждения осуществляется как раз неравновесное распределение электронов по различным уровням. При мгновенном возбуждении это обусловлено тем, что, за краткостью времени возбуждения, электроны распределяются по уровням только соответственно их эффективным сечениям захвата; при длительном, как было показано нами (13), установлению температурно-равновесного распределения препятствует высвечивающее действие самого возбуждающего света. Лишь при достаточно слабой интенсивности возбуждающего света, когда его высвечивающее действие становится неэффективным, может быть осуществлено температурно-равновесное распределение электронов **.

Другой фактор — это особое поведение электронов вблизи ионизованных центров свечения. Как было показано нами на примере монокри-

* Несмотря на это, теория Рэндалла и Уилкинса продолжает иметь ряд приверженцев, целиком или частично с ней согласных. Среди первых следует отметить Гарлика (9) (в последнее время Гарлик постепенно сдает свои позиции (10)), а среди вторых Э. И. Адировича (11), критикующего второе, но принимающего первое положение Рэндалла и Уилкинса.

** Это было показано (см. выше) для фосфора ZnS-Cu.

сталла KCl-Tl⁽²⁾, перемещение электронов в решетке фосфора носит диффузионный характер. Лишь около центров, но все еще на расстояниях, значительно превышающих расстояния, где происходит рекомбинация, электроны (тепловые) оказываются захваченными этими центрами (радиус сферы рекомбинации порядка величины постоянной решетки a , радиус сферы захвата — $10a$). Наличие такой сферы захвата ведет с течением времени к относительному обеднению фосфора ионизованными центрами с близко расположенными электронами. Таким образом, по мере затухания, кроме процесса уменьшения n , происходит также дополнительный процесс перераспределения электронов (в данном случае по их расстоянию относительно центров свечения). Как и в предыдущем случае, затухание может быть выражено формулой (5) ⁽²⁾.

Высказанные соображения о причинах, ведущих к отклонению кривой затухания от гиперболы второго порядка, находят себе прямое подтверждение в интересных опытах Л. А. Винокурова ⁽¹⁴⁾, исследовавшего тушение инфракрасным светом фосфора ZnS-Cu, Co.

Одним из результатов, полученных Винокуровым, было, что в то время, как кривая естественного затухания следует примерно формуле Беккереля с a , заметно меньшим 2, при непрерывном воздействии инфракрасного света она быстро переходит в гиперболу второго порядка, и тем быстрее, чем больше интенсивность инфракрасного света. При этом было показано, что процесс тушения происходит в самих центрах после их воссоединения с электронами. Отсюда следует, что в данном случае инфракрасный свет, не нарушая бимолекулярности свечения, в состоянии изменить лишь параметры рекомбинационного механизма затухания.

Если отклонение естественной кривой затухания от гиперболы второго порядка обусловлено какими-то усложняющими (см. выше) факторами, то возникает вопрос о резком снижении их действенности в присутствии инфракрасного света. Ответ на этот вопрос, как нам кажется, кроется в следующем.

Рассмотрим фактор исходного температурно-неравновесного распределения электронов. При прочих равных условиях значимость этого фактора тем сильнее, чем больше диспропорция в средней длительности жизни τ электронов на уровнях различной глубины. Инфракрасный свет уменьшает эту диспропорцию тем, что резко сокращает величину τ для глубоких уровней.

Точно так же инфракрасный свет может ослабить и роль фактора особого поведения электронов вблизи ионизованных центров. В самом деле, оптический электрон, благодаря тому, что его энергия значительно превышает энергию теплового, не может быть захваченным ионизованным центром.

Таким образом, инфракрасный свет может быстро привести сложную схему бимолекулярной реакции к простой. Соответственно этому, затухание в случае порошкообразной массы, как это имело место в опытах Винокурова, должно следовать закону (4) почти с самых начальных стадий. При естественном же затухании такой процесс должен наступить соответственно позже.

Формула (4) обладает следующим любопытным свойством: спустя достаточно большой промежуток времени, когда для большинства объемчиков фосфора выполняется условие

$$t \gg \frac{1}{p_1 n_{i0}}, \quad (6)$$

выражение I в (4) принимает очень простой вид:

$$I = At^{-2}, \quad A = \sum_i \frac{1}{F_i}. \quad (7)$$

При естественном затухании редко удается наблюдать переход кривой затухания в кривую вида (7) ⁽⁶⁾ из-за того, что условие (6), повидимому, оказывается очень жестким. Однако при включении инфракрасного света, даже в самых начальных стадиях затухания, из-за резкого увеличения при этом величины ρ_i , условие (6) может оказаться сразу выполненным, обуславливая этим самым спадание яркости по формуле (7).

Таким образом, развиваемые нами выше представления о причинах, усложняющих ход высвечивания, позволяют просто истолковать переход кривой затухания в гиперболу второго порядка при действии инфракрасного света. Более того, результаты, полученные Винокуровым, прямо показывают несостоятельность теории Рэндалла и Уилкинса. Если считать, что сложный ход (не по гиперболу второго порядка) кривой затухания обусловлен, как это предполагает также и Адирович (см. выше), значительной заполненностью в начальный момент электронами глубоких уровней захвата, то этот фактор, очевидно, сохраняет свою силу и при наличии инфракрасного света, т. е. кривая затухания не должна перейти в гиперболу второго порядка, что, однако, противоречит опыту.

Результаты, полученные Винокуровым, представляют интерес и со стороны методической. Обычно считалось, что успешное решение ряда вопросов кинетики фосфоресценции можно получить лишь путем исследования крупных монокристаллов. Однако успехи в этом направлении сильно ограничены трудностью изготовления крупных монокристаллов в случае таких типичных фосфоров, как цинковые и щелочноземельные. Следует также отметить, что хотя исследование свечения на больших монокристаллах и избавляет от самого неприятного фактора — от различного рода неучитываемых неоднородностей, но оно не устраняет причин, усложняющих простую схему бимолекулярной реакции. Опыты Винокурова позволяют для класса фосфоров, чувствительных к длинноволновому свету, делать определенные заключения о механизме свечения непосредственно на самих фосфорных порошках (при этом не следует также забывать, что люминесцентные свойства мелких кристалликов могут резко отличаться от свойств крупных монокристаллов).

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

Поступило
19 V 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ L. Nichols and E. Merritt, *Studies in Luminescence*, 1942. ² В. В. Антонов-Романовский, *Тр. ФИАН*, 2, в. 2-3, 157 (1942); *J. of Phys.*, 6, 120 (1942); 7, 153 (1943). ³ В. В. Антонов-Романовский и Е. С. Крылова, *ЖЭТФ*, 19, 63 (1949). ⁴ Д. И. Блохинцев, *ДАН*, 2, 76 (1934); *Изв. АН СССР, сер. физ.*, 5, 532 (1941); В. В. Антонов-Романовский, там же, 9, 369 (1945). ⁵ Д. И. Блохинцев, там же, 9, 391 (1945). ⁶ В. В. Антонов-Романовский, *ДАН*, 20, 361 (1938). ⁷ J. T. Randall and W. H. F. Wilkins, *Proc. Roy. Soc.*, 184, A, 347, 366, 390 (1950). ⁸ В. В. Антонов-Романовский, *Изв. АН СССР, сер. физ.*, 10, 477 (1946); 13, 91 (1949); 15, 637 (1951); Э. И. Адирович, там же, 10, 467 (1946). ⁹ G. F. J. Garlick, *Proc. Roy. Soc.*, 184, A (1945); *Rep. Progr. Phys.*, 12, 34 (1948—1949); G. F. J. Garlick and A. F. Gibson, *Proc. Phys. Soc.*, 60, 574 (1948); M. H. Wilkins and G. F. J. Garlick, *Nature*, 161, 565 (1948). ¹⁰ G. F. J. Garlick and D. E. Mason, *J. Electrochem. Soc.*, 96, 90 (1949); G. F. J. Garlick, *Luminescent Materials*, Oxford, 1949. ¹¹ Э. И. Адирович, *ДАН*, 53, 317 (1946); 57, 133 (1947); 60, 361 (1948); *ЖЭТФ*, 18, 58 (1948). ¹² R. Johnson, *JOSA*, 29, 387 (1939); В. А. Ястребов, *Тр. ФИАН*, 3, в. 2, 121 (1946); *ДАН*, 28, 698 (1940); В. Л. Левшин, *Изв. АН СССР, сер. физ.*, 9, 355 (1945). ¹³ В. В. Антонов-Романовский, *ДАН*, 68, 457 (1949). ¹⁴ Л. А. Винокуров, *ДАН*, 85, № 3, 529 (1952).