

Л. А. ВИНОКУРОВ

**О ТЕМПЕРАТУРНОМ И ИНФРАКРАСНОМ ТУШЕНИИ
ФОСФОРА ZnS-Cu,Co**

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

За последние годы сильно возросло число работ, посвященных вопросам тушения люминесценции фосфоров. Как известно, тушение может быть осуществлено различными способами — повышением температуры, освещением длинноволновым светом, увеличением концентрации активаторов, посторонними примесями («ядами») и даже самим возбуждающим светом⁽¹⁾. Наиболее распространенными, носящими всеобщий характер, оказываются температурное тушение и концентрационное тушение. В самом деле, хорошо известно, что при достаточном повышении температуры может быть погашена любая люминесценция. Точно так же чрезмерное увеличение концентрации активатора может привести к полному исчезновению свечения.

Несмотря на большой интерес, который представляют явления тушения, в фосфорах, об их природе известно очень мало. При этом следует отметить, что картина тушения в фосфорах может быть сильно осложнена наличием взаимодействия между различными видами тушения, например тушение длинноволновым светом может сильно зависеть от температуры.

Температурное тушение при рекомбинационном механизме свечения может быть двух родов — когда тушение в основном происходит в самых центрах свечения после актов рекомбинации и когда процесс тушения протекает независимо от процесса рекомбинации.

В первом случае механизм тушения представляется следующим образом: в результате рекомбинации электроны попадают на уровни возбуждения ионизованных центров свечения, откуда электроны могут перейти на нижний уровень активатора либо с излучением, либо без излучения (тушение). Отсюда ясно, что при таком механизме тушения кривая затухания не меняет своего гиперболического характера, так как тушение будет в одинаковое число раз ослаблять интенсивность свечения в любой момент затухания. Во втором случае один из возможных механизмов тушения представляется следующим образом: первоначально происходит переброс электронов из нижней заполненной полосы на основные уровни ионизованных центров свечения, далее появившиеся «дырки» в заполненной зоне воссоединяются со свободными электронами из зоны проводимости или с электронами, находящимися на уровнях захвата. Кривая затухания изменяет свой вид, переходя из гиперболы в экспоненту*, так как процесс тушения, в отличие от

* Такой период для случая фосфора ZnS-Cu,Ni был отмечен В. В. Антоновым-Романовским и Г. С. Кочергиным⁽²⁾ на основании пересчета экспериментальных данных Байлера.

процесса рекомбинации, будет идти не по бимолекулярной, а независимо по мономолекулярной схеме. Назовем для удобства эти два вида тушения, соответственно, тушением I типа (внутреннее тушение) и тушением II типа (внешнее тушение).

В настоящей работе нами была поставлена задача определить, к какому типу тушения следует отнести температурное тушение и тушение длинноволновым светом в ZnS-Cu,Co-фосфоре, и попытаться выяснить механизм тушения длинноволновым светом. В связи с этим нами были осуществлены измерения кривых затухания фосфора ZnS-Cu,Co при различных температурах и при различных интенсивностях тушащего длинноволнового света. Измерение кривых затухания производилось с помощью саморегистрирующей фотоэлектрической установки, описанной

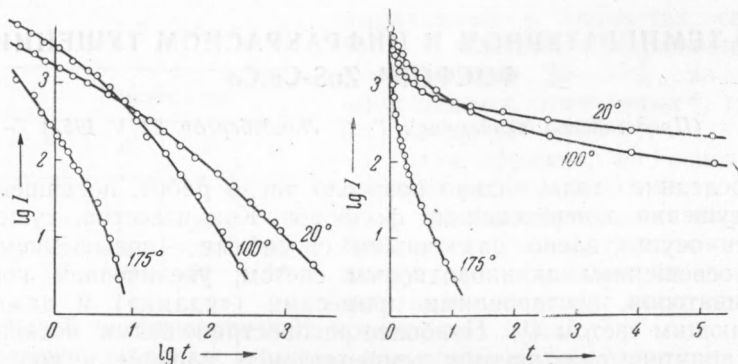


Рис. 1

в работе (3). Длинноволновый свет, тушащий свечение фосфора, выделялся из света кинолампы в 300 вт фильтром с максимумом пропускания около 800 м μ .

Результаты измерений кривых затухания при различных температурах * представлены на рис. 1 в двух координатных системах: системе $\lg I, \lg t$ и системе $\lg I, t$, где I — яркость свечения и t — время в сек., протекающее с момента выключения возбуждающего света. Из рисунка следует, что при комнатной температуре и при 100° кривые затухания следуют примерно формуле Беккереля $I = (a + bt)^{-\alpha}$, где a, b и α — некоторые постоянные ($\alpha \leq 2$), а при 175° кривая затухания близка к экспоненте $I = I_0 e^{-t/\tau}$.

Такое изменение характера кривой затухания, согласно вышесказанному, указывает, что при высоких температурах у ZnS-Cu,Co-фосфора преобладающим является температурное тушение II типа, т. е. тушение протекает не на ионизованных центрах после рекомбинации, а вне центров независимо от рекомбинации.

На рис. 2 приведены кривые затухания при постоянной концентрации кобальта, но при различных интенсивностях тушащего света. Из рисунка следует, что при изменении интенсивности тушащего света в 100 раз кривые затухания не меняют своего гиперболического вида и α на дальних стадиях затухания остается постоянной ($\alpha \approx 2$). Тушение тем больше, чем больше интенсивность тушащего света.

Сохранение гиперболического характера кривых затухания и постоянство α указывают, что в данном случае имеет место тушение I типа, т. е. тушение в результате действия инфракрасного света происходит в самих центрах свечения.

Отсюда следует, что действие длинноволнового света заключается в выбрасывании электронов с уровней захвата. Появляющиеся электроны

* Некоторые температурные исследования ZnS-Cu,Co-фосфора были произведены А. А. Черепневым и Т. С. Добролюбовской (4).

большой энергии (оптические) наряду с тепловыми вступают в рекомбинации с ионизованными центрами свечения. При этом в случае рекомбинации с оптическими электронами, в отличие от рекомбинации с термическими электронами, возбужденные центры переходят в исходное состояние без излучения (тушение). Такой случай может осуществиться только тогда, если центры свечения обладают различными уровнями возбуждения, с которых вероятности безызлучательного перехода (быть может, через промежуточные уровни) на основной уровень различны. Тепловые электроны при рекомбинации попадают на такие уровни, с которых возможны в конечном случае переходы на нижний с излучением, а оптические — на такие, с которых переход совершается безызлучательным путем.

Предлагаемый механизм рекомбинации тепловых и оптических электронов аналогичен предложенному З. Л. Моргенштерн (5) для фосфора $\text{CaS} \cdot \text{SrS} \cdot \text{Ce, Sn}$ с той только разницей, что для последнего вероятность рекомбинации оптических электронов с излучением во много раз больше, чем в случае рекомбинации термических.

Если верно предположение о том, что гашающий свет выбрасывает электроны с уровней захвата, в основном с более глубоких, то, несомненно, часть электронов должна попадать и на мелкие уровни. Освобождаясь с последних тепловым путем, электроны должны обуславливать увеличение числа рекомбинаций, ведущих уже к излучательным, а не тушащим переходам (см. выше), т. е. наряду с тушением при освещении фосфора длинноволновым светом должна наблюдаться и вспышка.

Таким образом, населенность мелких уровней электронами, более обогащенная при действии тушащего света, чем в случае естественного

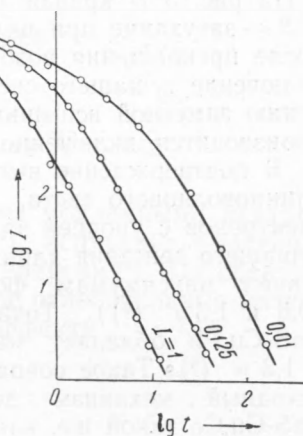


Рис. 2

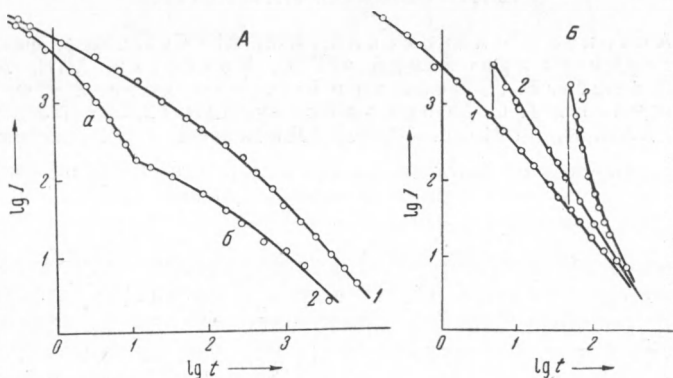


Рис. 3

затухания, должна привести к тому, что при одной и той же яркости свечения наличный запас световой суммы должен быть при действии тушащего света заметно меньше, чем при естественном затухании. Точно так же можно поэтому ожидать появления заметной кратковременной вспышки при включении тушащего света в поздние стадии естественного затухания, когда уже наступило значительное обеднение электронами мелких уровней захвата.

Опыт это подтверждает. На рис. 3 А представлены результаты измерения кривых затухания фосфора $ZnS-Cu,Co$ в зависимости от времени. Кривая 1 соответствует естественному затуханию, участок *a* кривой 2 — затуханию под действием тушащего света и участок *b* кривой 2 — естественному затуханию после выключения тушащего света, когда яркость свечения упала до значения I' . Измерения световых сумм, оставшихся в фосфоре, в обоих случаях, начиная от яркости I' , показали, что световая сумма предварительно потушенного фосфора примерно в 3 раза меньше, чем в случае непотушенного.

На рис. 3 Б кривая 1 изображает естественное затухание, кривые 2 и 3 — затухание при включении тушащего света в различные моменты после прекращения возбуждения (при температуре -180°). Как видно, включение тушащего света в поздние моменты затухания ведет к появлению заметной вспышки, которая оказывается тем больше, чем позже производится включение тушащего света.

В подтверждение высказанного соображения о механизме действия длинноволнового света, заключающегося в интенсивном выбрасывании электронов с уровней захвата, говорит также тот факт, что максимумы тушащего действия длинноволнового света ($0,8$ и $1,3 \mu$) хорошо соответствуют максимумам фотопроводимости в этой же области спектра ($0,8$ и $1,3 \mu$ ⁽⁶⁾). Точно так же известно, что вспышечный фосфор $ZnS-Cu,Pb$ обладает максимумом чувствительности как раз при $0,8$ и $1,3 \mu$ ⁽⁶⁾. Такое совпадение максимумов указывает, повидимому, что исходный механизм действия длинноволнового света у фосфора $ZnS-Cu,Co$ такой же, как и у фосфора $ZnS-Cu,Pb$. Поскольку последний фосфор принадлежит к числу вспышечных, действие длинноволнового света может заключаться только в освобождении электронов с уровней захвата.

В заключение автор выражает благодарность А. В. Смолину за помощь при измерениях.

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

Поступило
19 V 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. В. Антонов-Романовский, Изв. АН СССР, сер. физ., № 5 (1951).
² В. В. Антонов-Романовский и Г. С. Кочергин, ДАН, **24**, 430 (1939).
³ Л. А. Винокуров, В. Л. Левшин и Е. Г. Баранова, ЖЭТФ, **21**, 236 (1951).
⁴ А. А. Черепнев и Т. С. Добролюбская, ДАН, **62**, 325 (1948). ⁵ З. Л. Моргенштерн, ДАН, **54**, 791 (1946). ⁶ N. T. Melamed, J. Electrochem. Soc., **97**, 33 (1950).