

Л. И. АНИКИНА

ВЛИЯНИЕ ВЫСВЕЧИВАЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ВОЗБУЖДАЮЩЕГО СВЕТА НА ВЫХОД ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ

(Представлено академиком Г. С. Ландсбергом 6 XI 1952)

Существование высвечивающего действия возбуждающего света у фосфоров, способных запасать большие световые суммы, установлено рядом опытов^(1,2), наиболее убедительными из которых являются опыты Крыловой* с фосфорами $Zn_2SiO_4 - Mn$ и $CaS - Bi$ и Моргенштерн с фосфором $CaS \cdot SrS - Ce, Sm$, в которых была показана зависимость предельных световых сумм от длины волны возбуждающего света, и Трапезниковой, наблюдавшей непосредственно вспышку максимально возбужденного фосфора $SrS - Eu, Sm$ при облучении его светом с меньшей возбуждающей способностью. Наличие подобной вспышки прямо доказывает, что возбуждающий свет, подобно инфракрасному, выбрасывает электроны с уровней захвата и, таким образом, проявляет высвечивающее действие.

В предыдущей работе со щелочноземельными фосфорами,⁽³⁾ активированными редкоземельными элементами было показано, что как в инфракрасной области спектра и части видимой, так и в более коротковолновой области в результате возбуждения появляется дополнительное поглощение, пропорциональное запасенной световой сумме n , т. е. числу электронов, находящихся на уровнях захвата, или, что то же, числу ионизованных центров свечения.

Наличие такого дополнительного поглощения в коротковолновой области спектра указывает на то, что часть энергии возбуждающего света расходуется непосредственно на освобождение электронов с уровней захвата, а также, быть может, на перебрасывание электронов из заполненной зоны на свободные уровни ионизованных центров свечения. Наряду с этим не исключена возможность того, что высвечивающее действие может происходить и другим путем, когда световая энергия сначала поглощается основным веществом, а затем передается электронам, находящимся на уровнях захвата.

В обоих этих случаях в возбужденном фосфоре возникают дополнительные потери — непроизводительный расход поглощенной световой энергии на выбрасывание электронов с уровней захвата. Можно показать, что эти дополнительные потери должны быть значительны.

Рассмотрим равновесное состояние фосфора, наступающее при длительном возбуждении. В равновесном состоянии число рекомбинирующих электронов равно числу возникающих вновь при фотоионизации. Если в равновесном состоянии в единицу времени возникает $\times E$ электронов, где E — интенсивность возбуждающего света, \times — некоторая постоянная, то столько же электронов должно вступать в рекомбина-

* Результаты исследований Крыловой приведены в работе⁽²⁾.

цию. При этом из-за того, что доля заполненных глубоких уровней, так же как и доля ионизованных центров, мала ⁽⁴⁾, каждый свободный электрон имеет большую вероятность повторного захвата, чем вероятность рекомбинации. Поэтому для того, чтобы рекомбинировало κE электронов, число свободных должно быть во много раз больше, для чего необходимо, чтобы дополнительно происходило освобождение большого числа электронов с уровней захвата. При достаточно большой интенсивности возбуждающего света, когда можно пренебречь вероятностью термического освобождения электрона с уровня захвата по сравнению с оптическим, этот процесс будет идти главным образом за счет световой энергии.

Из этого следует, что у возбужденных фосфоров дополнительные потери световой энергии по причине высвечивающего действия возбуждающего света могут быть очень большими, в результате чего выход свечения должен заметно снизиться.

В целях проверки влияния высвечивающего действия возбуждающего света на выход свечения были произведены измерения выхода для двух фосфоров: $\text{CaS} \cdot \text{SrS} - \text{Ce}$, Sm и $\text{SrS} - \text{Eu}$, Sm при возбуждении их монохроматическим светом в широком диапазоне длин волн — от 250 до 500—600 м μ .

Измерения проводились в двух крайних случаях: при стационарном возбуждении, когда фосфор содержит наибольшую световую сумму, и в начале возбуждения (нестационарное состояние), когда световая сумма, а следовательно, и высвечивающее действие возбуждающего света минимальны. Поскольку измерения выхода свечения в нестационарных условиях еще никем не производились, необходимо остановиться на этом вопросе несколько подробнее.

Как известно, энергетический выход свечения ρ_λ определяется отношением излученной энергии Q_λ к поглощенной $Q_{\lambdaп}$:

$$\rho_\lambda = Q_\lambda / Q_{\lambdaп}. \quad (1)$$

В стационарных условиях величины $Q_{\lambdaп}$ и Q_λ можно представить в виде произведений

$$Q_{\lambdaп} = I_{\lambdaп} \vartheta, \quad Q_\lambda = I_\lambda \vartheta, \quad (2)$$

где $I_{\lambdaп}$ и I_λ — соответственно, мощности (интенсивности) излучений поглощаемого и излучаемого; ϑ — время. Поэтому соотношение (1) при помощи (2) можно представить в виде

$$\rho_\lambda = I_\lambda / I_{\lambdaп}. \quad (3)$$

Таким образом, в стационарных условиях для вычисления ρ_λ достаточно знать для какого-нибудь момента времени лишь значения $I_{\lambdaп}$ и I_λ и притом только в относительной мере.

Задача усложняется при нестационарном возбуждении не только потому, что величины $I_{\lambdaп}$ и I_λ меняются с течением времени ϑ , но и по причине конечной длительности люминесценции. В самом деле, даже если в исходном состоянии ($\vartheta = 0$) фосфор полностью высвечен, то вместо простых формул (2) имеем более сложные (в общем случае не имеем основания считать $I_{\lambdaп}$ неизменным, поскольку поглощательная способность фосфора может меняться по мере его возбуждения):

$$Q_{\lambdaп} = \int_0^{\vartheta} I_{\lambdaп} d\vartheta, \quad Q_\lambda = \int_0^{\infty} I_\lambda d\vartheta. \quad (4)$$

Второй интеграл необходимо брать от 0 до ∞ из-за конечной длительности люминесценции. В случае фосфоров она может длиться от $\sim 10^{-8}$ сек. ⁽⁵⁾ до, как хорошо известно, нескольких суток, месяцев и более ⁽⁶⁾.

Однако, если ограничиться начальными стадиями возбуждения, то практически $I_{\lambda n} = \text{const.}$, что несколько упрощает задачу, и тогда из (1) и (4) получаем, что

$$\rho_{\lambda} = \frac{\int_0^{\infty} I_{\lambda} d\vartheta}{I_{\lambda n} \vartheta}. \quad (5)$$

Интеграл $\int_0^{\infty} I_{\lambda} d\vartheta$ можно представить в виде суммы двух интегралов:

$$\int_0^{\infty} I_{\lambda} d\vartheta = \int_0^{\vartheta} I_{\lambda} d\vartheta + \int_{\vartheta}^{\infty} I_{\lambda} d\vartheta. \quad (6)$$

Так как второй интеграл есть не что иное как запасенная в фосфоре световая сумма n_{ϑ} , то из (6) следует, что

$$\int_0^{\infty} I_{\lambda} d\vartheta = \int_0^{\vartheta} I_{\lambda} d\vartheta + n_{\vartheta}. \quad (7)$$

Измерения выхода производились по методу Антонова-Романовского и Эпштейна (7).

В нашей работе для измерения выхода применялся металлический шар диаметром в 40 мм, на внутреннюю поверхность которого нанесен довольно толстый слой фосфора ($\alpha \sim 0,5$ мм). В шаре было сделано три отверстия диаметром в 4 мм: одно для впуска возбуждающего света, другое (в шаре, которым пользовались Антонов-Романовский и Эпштейн, это отверстие отсутствовало) — для инфракрасного, при помощи которого фосфор высвечивался, и третье — для наблюдения выходящего излучения.

Из-за относительной малости отверстий в шаре долей выходящего через них возбуждающего света можно было пренебречь. Поэтому при расчете абсолютного энергетического выхода ρ_{λ} применялась упрощенная формула (7)

$$\rho_{\lambda} = \frac{v_{\lambda_0}}{v_{\varphi}} \frac{B_{\varphi}}{B'_{\lambda_0}} \frac{E_{\lambda_0}}{E_{0\lambda}}, \quad (8)$$

где v_{φ} — средний коэффициент видности света люминесценции; v_{λ_0} — коэффициент видности монохроматического света, близкого по цвету к свету люминесценции; B_{φ} и B'_{λ_0} — соответственно, яркости внутренней поверхности шара при возбуждении светом данной длины волны люминесценции (λ) и при освещении светом сравнения (λ_0), измерения которых производились фотометром; E_{λ_0} и $E_{0\lambda}$ — соответственно, плотности падающего в шар измеряемого термоэлементом излучения длин волн λ_0 и λ .

При нестационарном возбуждении нами вместо (8), в соответствии со сказанным выше, была использована формула*

$$\rho_{\lambda} = \frac{v_{\lambda_0}}{v_{\varphi}} \frac{\int_0^{\infty} B_{\varphi} d\vartheta}{B'_{\lambda_0} \vartheta} \frac{E_{\lambda_0}}{E_{0\lambda}}, \quad \text{где} \quad \int_0^{\infty} B_{\varphi} d\vartheta = \int_0^{\vartheta} B_{\varphi} d\vartheta + \int_{\vartheta}^{\infty} B_{\varphi} d\vartheta. \quad (9)$$

Абсолютный квантовый выход определялся по формуле

$$\rho'_{\lambda} = \rho_{\lambda} \frac{\lambda_{\varphi}}{\lambda}, \quad (10)$$

где λ_{φ} — средняя длина волны полосы люминесценции.

* Следует отметить, что интеграл $\int_{\vartheta}^{\infty} B_{\varphi} d\vartheta$, представляющий запасенную световую сумму n_{ϑ} , был определен при помощи высвечивания n_{ϑ} инфракрасным светом.

Результаты измерения квантового выхода люминесценции ρ'_λ в функции длины волны λ возбуждающего света для фосфоров SrS·CaS — Ce, Sm и SrS — Eu, Sm представлены, соответственно, на рис. 1 и 2. Точки *a* относятся к максимально возбужденным (стационарным) состояниям, *б* — к минимально возбужденным (начальным).

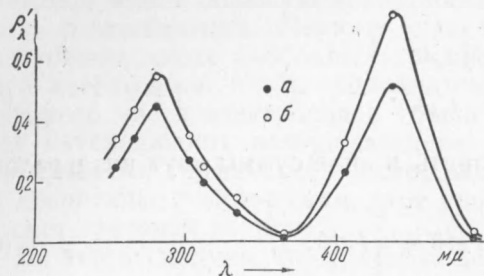


Рис. 1

Из рис. 1 и 2 следует, что выход свечения в слабо возбужденном состоянии в $\sim 1^{1/4}$ —2 раза больше, чем в сильно возбужденном. Таким образом, в соответствии с ожи-

данием доказано, что высвечивающее действие возбуждающего света снижает выход свечения по мере накопления электронов на уровнях захвата.

Если такое заключение верно, то при стационарном возбуждении при одновременном действии инфракрасного света выход свечения фосфора должен быть больше, чем в отсутствие инфракрасного света.

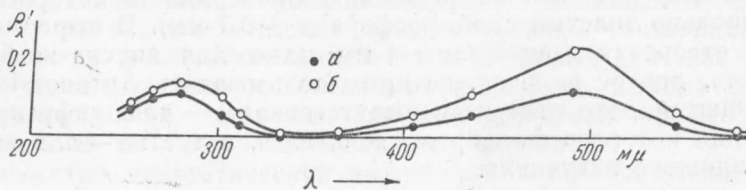


Рис. 2

Это следует из того, что инфракрасный свет, интенсивно выбрасывая электроны с уровней захвата, приводит к резкому уменьшению запасенной световой суммы, а следовательно, и к уменьшению высвечивающего действия возбуждающего света.

Опыт показал, что при стационарном возбуждении выход свечения фосфора SrS·CaS — Ce, Sm для длины волны $\lambda = 302$ м μ при включении источника инфракрасного света большой интенсивности возрастает примерно в 1,5 раза. Это значение относительного изменения выхода, в соответствии с ожиданием, близко к значению изменения выхода $\sim 1,3$ для этой же длины волны, полученному из абсолютных измерений выхода (см. рис. 1).

Приношу большую благодарность В. В. Антонову-Романовскому за руководство работой, Е. Е. Букке за помощь в работе и В. В. Щаенко за изготовление фосфоров.

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

Поступило
3 XI 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. В. Антонов-Романовский, ДАН, 36, 138 (1942); 39, 329 (1943); З. Л. Моргенштерн, ДАН, 58, 783 (1947); З. А. Трапезникова, ДАН, 58, 791 (1947). ² В. В. Антонов-Романовский, Изв. АН СССР, сер. физ., 13, 91 (1949). ³ Л. И. Аникина, В. В. Антонов-Романовский, ДАН, 68, 669 (1949). ⁴ В. В. Антонов-Романовский, Изв. АН СССР, сер. физ., 15, 637 (1951). ⁵ Л. И. Аникина, ЖЭТФ, 21, 310 (1951). ⁶ В. В. Петров, см. статью С. И. Бавилова «В. В. Петров — исследователь люминесценции» в кн. «Академик В. В. Петров», изд. АН СССР, 1940; Н. Е. Millson, Н. Е. Millson jr, JOSA, 40, 430 (1950). ⁷ В. В. Антонов-Романовский, М. И. Эпштейн, ДАН, 64, 483 (1949).