

Н. А. ТОЛСТОЙ

НЕКОТОРЫЕ ДЕТАЛИ КИНЕТИКИ СВЕЧЕНИЯ $ZnS - Cu$ -ФОСФОРОВ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 2 I 1954)

1. Законы релаксации начальных стадий свечения фосфоров типа $ZnS - Cu$ были установлены в ряде работ советских авторов (^{1,3}). Несмотря на то, что открытые закономерности носят общий характер и распространяются также и на явления фотопроводимости, окончательные воззрения на механизм, приводящий к кинетике установленного типа, еще не сложились. Рассмотрение формул, описывающих результаты опыта, показывает, что механизм, лежащий в основе фосфоресценции и фотопроводимости, не может (в стационарном состоянии и в начальных стадиях релаксации) быть описан какой-либо простой теорией (например, «простой» бимолекулярной или «простой» мономолекулярной теорией). Попытки ввести усложнения в простые теории могут быть оправданы только в том случае, если поводом к этим усложнениям служат какие-либо новые наблюдения, а не только желание привести теорию в согласие с экспериментом. Исходя из этих соображений, мы решили привлечь к рассмотрению механизма свечения фосфоров типа $ZnS - Cu$ некоторые экспериментальные данные, относящиеся к их поведению в особых условиях, рассчитанных на возможно большее упрощение этого механизма в надежде на появление более «чистых» закономерностей. В качестве таких условий упрощения опыта мы укажем на: 1) поведение фосфоров при высокой температуре (условие сильного тушения) и 2) поведение фосфоров в самых начальных стадиях релаксации, еще очень близких к стационарному состоянию (эти стадии делаются доступными исследованию в методе электрического дифференцирования (²)). Первому вопросу посвящена настоящая работа, второй будет рассмотрен в отдельной работе.

2. Напишем кинетическое уравнение, описывающее свечение при наличии тушения в самом общем виде:

$$\frac{dn}{dt} = -I - T + A, \quad (1)$$

где n — число электронов, находящихся в возбужденном состоянии; I и T — число излучательных и безызлучательных переходов в 1 сек. (свечение и тушение); A — число электронов, возбуждаемых светом в 1 сек. Пусть $A = \gamma E$ (одноступенчатое возбуждение), где E — интенсивность возбуждающего света, γ — коэффициент.

Пусть $I \ll T$ (сильное тушение). Тогда в качестве первого приближения ($I = 0$) получаем

$$\frac{dn}{dt} = -T + \gamma E. \quad (2)$$

Если положить $T = \beta n$ («мономолекулярность» тушения), то получаем для числа возбужденных электронов

$$n = \frac{\gamma E}{\beta} e^{-\beta t} \quad (\text{разгорание}); \quad (3)$$

$$n = \frac{\gamma E}{\beta} (1 - e^{-\beta t}) \quad (\text{затухание}); \quad (4)$$

$$n = \frac{\gamma E}{\beta} \quad (\text{стационарное состояние}). \quad (5)$$

Если положить $I = \beta n^2$ (бимолекулярный механизм свечения), то в качестве второго приближения получаем:

$$I = \frac{\alpha \gamma^2 E^2}{\beta^2} e^{-2\beta t} \quad (\text{затухание}); \quad (6)$$

$$I = \frac{\alpha \gamma^2 E^2}{\beta^2} (1 - e^{-\beta t})^2 \quad (\text{разгорание}); \quad (7)$$

$$I = \frac{\alpha \gamma^2 E^2}{\beta^2} \quad (\text{стационарное состояние}). \quad (8)$$

Интересно отметить, что при этих условиях $\int_0^{\infty} (I_0 - I) dt = 3 \int_0^{\infty} I dt$.

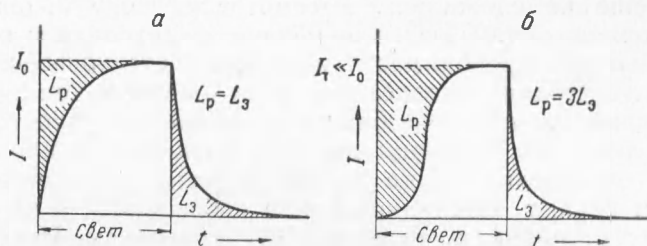


Рис. 1. а — без тушения, б — сильное тушение

Как известно, при отсутствии тушения площадь под кривой затухания $L_{зат}$ равна площади над кривой разгорания $L_{разг}$ (рис. 1 а), причем $L_{зат}$ имеет смысл светосуммы, высвечиваемой после прекращения возбуждения, а $L_{разг}$ — светосуммы, запаасаемой во время возбуждения. В случае сильного тушения (рис. 1 б) площадь $L_{разг}$ уже не имеет указанного смысла и

$$L_{разг} = 3L_{зат}. \quad (9)$$

Вышеприведенные формулы предсказывают следующие закономерности для свечения сильно потушенных фосфоров:

а) Форма кривых релаксации не должна зависеть от E и α , она определяется только вероятностью тушения β . Физический смысл этого результата заключается в том, что, например, в случае затухания убыль запасенной светосуммы определяется практически только тушением ее (формула (3)), а расход светосуммы на свечение пренебрежимо мал.

б) Форма кривых релаксации должна зависеть от температуры, поскольку $1/\tau = 2\beta = 2\beta(T)$ для затухания (6) и $1/\tau = \beta = \beta(T)$ для разгорания (7).

в) Стационарная яркость люминесценции пропорциональна квадрату интенсивности возбуждения. (Это — прямое следствие предположения о бимолекулярности свечения $I = \alpha n^2$.)

Опыты произведенные с рядом ZnS — Cu-фосфоров при помощи тауметра (3), показали, что при трех температурах, при которых све-

чение ослаблено примерно на два порядка по сравнению со свечением при комнатной температуре (при одной и той же E):

а) Форма кривой затухания перестает зависеть от E .

б) Величина τ в эксперименте затухания $I_0 e^{-t/\tau} = I_0 e^{-2\beta t}$ зависит от температуры, причем $1/\tau = 2\beta = e^{-u/kT}$, где u для исследовавшихся ZnS — Си-фосфоров с различной концентрацией меди имеет величину порядка нескольких десятых долей eV.

в) Стационарная яркость связана с E нелинейно и при достаточно высоких температурах приблизительно пропорциональна E^2 . (Напомним для сравнения, что при комнатной температуре, когда тушение мало или отсутствует: 1) форма кривых релаксации сильно зависит от E , сами кривые не выражаются формулами (6) и (7); б) стационарная яркость пропорциональна E .)

Вышеприведенные простые теоретические соображения (основанные на трех допущениях: мономолекулярность тушения ($T = \beta n$), бимолекулярность свечения ($I = \alpha n^2$) и одноступенчатость возбуждения ($A = \gamma E$)) полностью предсказывали бы результаты опыта, если бы не одно существенное обстоятельство: форма кривой разгорания при сильном тушении продолжает сильно зависеть от E . Если считать совпадение теории с опытом во всех прочих отношениях не случайным, то остается лишь сделать такой вывод: возбуждающий свет оказывает на температурно-потушенный фосфор дополнительное тушащее действие. Этот вывод в общем согласуется со взглядами, развивавшимися за последние годы В. В. Антоновым-Романовским⁽⁴⁾ о высвечивающем и тушащем действии возбуждающего света. Вывод о последнем в нашем случае отвечает вероятности тушения

$$\beta = \beta_0 + \beta_1(E), \quad (10)$$

причем в формуле (6) β должно иметь значение β_0 , а в формуле (7) — полное значение $\beta_0 + \beta_1(E)$; иначе говоря, в процессе затухания играет роль только температурное (и, в ряде случаев, концентрационное) тушение, а в процессе разгорания (и, стало быть, в стационарном состоянии), кроме того, тушение возбуждающим светом.

3. Обсудим, в какой мере допущения $T = \beta n$, $I = \alpha n^2$, $A = \gamma E$ являются необходимыми для интерпретации фактов. Что касается $T = \beta n$, оно, повидимому, не может вызвать сомнений. Допущения $I = \alpha n^2$ и $A = \gamma E$, как мы увидим, тесно связаны одно с другим.

1. Пусть имеет место $A = \gamma E$. Тогда опыт позволяет однозначно заключить, что $I = \alpha n^2$. Действительно, $I = \alpha n^2$ объясняет зависимость $I_0 \sim E^2$ при $I \ll T$. Но, может быть, α не константа, а такая функция от E , что стационарная зависимость получится нелинейной даже при допущении мономолекулярности свечения ($I = \alpha n$) вследствие зависимости от E как α , так и n ? (Предположение о существовании зависимости $\alpha(E)$, т. е. о высвечивающем действии возбуждающего света, вполне вероятно.)

Такое предположение о мономолекулярности свечения, однако, должно быть отброшено вследствие параболического хода кривой разгорания в начальных ее стадиях ($I \sim t^2$). В самом деле, рассмотрим состояние фосфора через короткое время после начала возбуждения. Тогда количество возбужденных электронов n при любых условиях пропорционально интенсивности возбуждения E и времени t , $n \sim Et$. При линейной связи яркости свечения со светосуммой (мономолекулярное свечение) получится $I \sim Et$. Для того чтобы получить параболическую связь I со временем t , необходимо с неизбежностью предположить, что $I \sim n^2$ (бимолекулярное свечение).

Отметим очевидную связь этого результата с результатами известных опытов В. В. Антонова-Романовского и В. Л. Левшина с мгно-

венным возбуждением фосфора. В их опытах устанавливалась квадратичная зависимость $I_{\text{мгнов}}$ от E при $t = \text{const}$ ($I_{\text{мгнов}} \sim E^2$), тауметр же устанавливает квадратичную зависимость $I_{\text{мгнов}}$ от t при $E = \text{const}$ ($I_{\text{мгнов}} \sim t^2$). Наше доказательство бимолекулярности отличается тем, что на него не влияет предположение о зависимости или независимости α от E .

Таким образом, вышеприведенные опыты и рассуждения доказывают, что если $A \sim \gamma E$, то (по крайней мере, в условиях сильного тушения): 1) механизм свечения ZnS — Cu-фосфоров — бимолекулярный; 2) возбуждающий свет оказывает тушащее действие.

II. Предположим, что $A \neq \gamma E$. Тогда, допуская возможность нелинейной связи между A и E (физически это означало бы неодноступенчатое возбуждение), нетрудно убедиться в том, что можно построить теорию, объясняющую ряд опытных фактов без допущения $I = \alpha n^2$. Гипотеза о неодноступенчатом (например, двухступенчатом) возбуждении имеет под собой некоторую почву. Так например, стационарная фотопроводимость $\Delta\sigma_0$ при этом должна возрастать быстрее, чем E , что действительно наблюдалось Лашкаревым в CdS и нами в CdS — Cu и, при некоторых условиях, в ZnS — Cu.

Вопроса о возможном конкретном механизме неодноступенчатого возбуждения в фосфорах типа ZnS — Cu мы здесь касаться не будем. Отметим лишь, что высвечивающие действие возбуждающего света, существование которого надежно доказано Антоновым-Романовским для ряда случаев, само, в сущности, является одним из видов неодноступенчатого возбуждения.

Поступило
25 XII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. А. Архангельская, А. М. Бонч-Бруевич, Н. А. Толстой, П. П. Феофилов, ЖЭТФ, **21**, 297 (1951). ² Н. А. Толстой, Изв. АН СССР, сер. физ., **15**, 712 (1951). ³ В. А. Архангельская, А. М. Бонч-Бруевич, Н. А. Толстой, там же, **15**, 695 (1951). ⁴ В. В. Антонов-Романовский, там же, **13**, 91 (1949).