*1951 г. Март* *Т. XLIII, вып. 3*

*УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК*

# СВЕЧЕНИЕ АКТИВИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛОВ

*В. Л. Левшин*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия светящиеся вещества приобрели исключительно важное значение в различных отраслях техники. Телевизоры, радиолокационные устройства, катодные осциллографы, электронный микроскоп и другие электронно-лучевые приборы немыслимы без светящихся экранов. Рентгеноскопия и современная светотехника широко используют люминесцентные вещества. Люминесцентные лампы представляют собою источники света совершенно нового типа, которые впервые дали возможность чрезвычайно экономично и удобно получать излучение любого спектрального состава, выбираемого в соответствии с требованиями техники. При получении белого света с помощью люминесцентных ламп расход электроэнергии снижается в 3—4 раза, при получении цветного излучения — в десятки раз. Переворот в технике освещения, производимый в настоящее время люминесцентными лампами, по масштабам и значению аналогичен перевороту, произведённому электрической лампой накаливания.

В Советском Союзе развитие работ в области люминесценции неразрывно связано с именем С. И. Вавилова, положившего начало систематическому изучению этого нового отдела физической оптики и возглавлявшего в течение более чем тридцати лет созданную им советскую школу физиков, изучающих вопросы люминесценции. Эта школа достигла выдающихся успехов, и в теоретическом отношении играет авангардную роль в мировой науке.

Настоящая статья посвящена рассмотрению свечения важнейшего в техническом отношении класса светящихся веществ — класса кристаллофосфоров. Однако прежде чем перейти к описанию свойств их свечения и существующих представлений о его кинетике, мы коротко остановимся на классификации явлений люминесценции, выясняющей положение кристаллофосфоров в общем комплексе люминесцентных веществ.

## 2. ОСНОВНЫЕ ВИДЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Ещё в 1934 году С. И. Вавилов[1], рассмотрев известные в то время случаи свечения, предложил разбить их на три класса: спонтанного, вынужденного и рекомбинационного свечения. К первому классу были отнесены: резонансное излучение, многие явления флуоресценции и квадрупольное излучение. Класс вынужденных свечений составили случаи люминесценции, возникающей при высвечивании возбуждённых центров, находящихся в метастабильном состоянии. Последнее возможно лишь после поглощения возбуждёнными центрами некоторой дополнительной энергии, которая выводит их из метастабильных состояний и переводит в обычное возбуждённое состояние с дальнейшим спонтанным переходом в нормальное невозбуждённое состояние. Третий класс составили рекомбинационные свечения, возникающие за счёт энергии, выделяющейся при воссоединении частиц, разобщённых в момент возбуждения.

Эти три вида свечения отличаются длительностью, законом затухания после прекращения возбуждения, зависимостью от температуры и рядом других признаков. Спонтанный процесс затухает со временем экспоненциально и мало зависит от температуры. Вынужденный процесс затухает также экспоненциально, однако сильно зависит от температуры. При рекомбинационном свечении, в простейшем случае, изменение интенсивности свечения происходит по гиперболическому закону; ослабление свечения протекает очень быстро на первых стадиях затухания и медленно — на далёких. Ход рекомбинационного свечения также сильно зависит от температуры. Характер затухания нередко может служить хорошим признаком для определения типа свечения.

Описанные виды свечения иногда осуществляются в чистом виде, однако в большинстве случаев соответствующие им процессы являются элементарными звеньями кинетики более сложных свечений, состоящих из нескольких этапов. Поэтому в качестве дальнейшего развития классификации может быть предложена[2] следующая схема.

Все свечения разделяются на два больших класса: свечение дискретных центров, т. е. центров, отделённых друг от друга и действующих независимо, и рекомбинационные свечения, возникновение которых связано с воссоединением разноимённо заряженных частиц, образовавшихся ранее из распавшихся при возбуждении более крупных частиц в разных частях возбуждаемого вещества.

Эти большие классы свечений разделяются далее на подклассы. Свечение дискретных центров может быть самостоятельным (спонтанным) или несамостоятельным (вынужденным). Рекомбинационные свечения могут возникать при

непосредственной рекомбинации или при рекомбинации после промежуточных пребываний в метастабильных состояниях. Заключительным этапом всех типов сложных свечений в громадном большинстве случаев является самостоятельное излучение возбуждённого центра.

Основное содержание статьи сводится к описанию свойств и кинетики рекомбинационных свечений в кристаллах. Вначале, однако, мы коротко остановимся на свечении кристаллов, обладающих свечением дискретных центров.

## 3. СВЕЧЕНИЕ ДИСКРЕТНЫХ ЦЕНТРОВ В КРИСТАЛЛАХ

Свечением этого типа обладает большое число неорганических и органических кристаллов, решётка которых состоит из частиц, относительно слабо связанных между собой, или включает хорошо изолированные излучательные центры, защищённые от действия внешнего молекулярного поля. Центрами свечения служат отдельные ионы, молекулы или комплексы молекул. В простейших случаях излучение возбуждённого центра происходит без воздействия окружающей среды.

Для выявления свечения дискретных центров могут служить следующие весьма характерные его свойства.

### а. Сохранение свечения при переходе вещества в другое агрегатное состояние

Так как свечение дискретных центров является результатом процессов, локализованных в изолированных центрах, то отделение последних друг от друга при растворении или при испарении вещества не должно существенно изменять и не изменяет свечения. Действительно, такие вещества, как бензол, антрацен и многие другие, светятся во всех агрегатных состояниях. Однако вещества, центры свечения которых распадаются при нагревании раньше, чем вещество перейдёт в газообразное состояние, люминесцируют только в твёрдом состоянии. К числу таких соединений принадлежат, например, платино-синеродистые соединения, обладающие люминесценцией в кристаллическом состоянии, но разлагающиеся при нагревании ещё до перехода в газообразное состояние.

### б. Связь спектров поглощения и излучения

Вследствие общности мест поглощения и излучения спектры поглощения и излучения веществ, дающих свечение дискретных центров, обнаруживают сходную структуру и закономерную связь. Наиболее ясно эта связь проявляется в тех случаях, когда спектр люминесценции является простым обращением спектра поглощения и имеет резонансный характер. Очень характерно также для свечения дискретных центров наблюдающееся у многих веществ возникновение зеркальной симметрии обоих спектров относительно неко-

торой частоты, соответствующей электронному переходу [3, 4] при изображении спектров излучения и поглощения в функции частот. Эта симметрия указывает на одинаковое строение нижней системы колебательных уровней невозбуждённого состояния центров свечения и верхней системы — возбужденного состояния [5]. Наблюдающееся в некоторых случаях закономерное искажение зеркальной симметрии соответствует закономерному изменению колебательных уровней верхней системы по отношению к колебательным уровням нижней системы. Зеркальная симметрия, или зеркальное подобие спектров поглощения и излучения, обнаруживается у бензола, нафталина, антрацена [3, 6, 7], у весьма многих ароматических полициклических соединений [8], у ряда красителей [3, 4], у полиенов [9], в спектрах ураниловых соединений [10], алмазов и т. д. [6, 7, 8, 9, 10]. Так как свечение дискретных центров, как указывалось выше, сохраняется, а часто и усиливается в растворах, то связь между спектрами иногда удобнее исследовать в растворах. На рис. 1 приведены зеркально-симметричные спектры поглощения (справа) и излучения (слева) водного раствора родамина 6G [4].

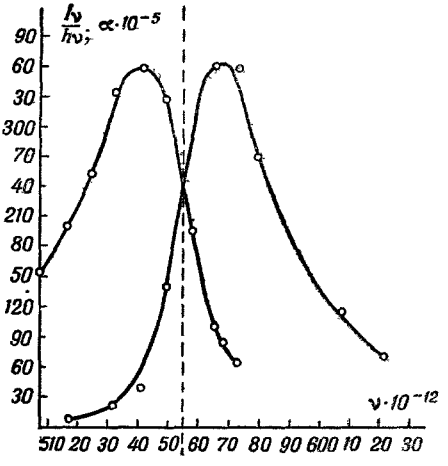



Рис. 1. Зеркальная симметрия спектров поглощения и излучения водных растворов родамина 6G. Кривая спектра излучения дает в относительной мере распределение квантов излучения по частотам.

### в. Длительность свечения и законы затухания

Самостоятельное высвечивание уже возбуждённых дискретных центров не требует для своего возникновения дополнительной энергии активации. Если соответствующий ему электронный переход относится к числу разрешенных, то свечение протекает в миллиардные доли секунды. Если переход запрещён, то наблюдается длительное свечение, продолжительность которого достигает иногда нескольких секунд. В отсутствие явлений тушения оба процесса протекают в соответствии с дифференциальным соотношением:

$$dn = -\alpha n\, dt, \qquad (1)$$

в котором $n$ — число возбуждённых центров, $\alpha$ — вероятность излучения; она не зависит ни от времени $t$, ни от числа возбуждённых центров $n$.

Соотношение (1) приводит к экспоненциальному закону затухания:

$$I = I_0 e^{-\frac{t}{\tau}}, \tag{2}$$

где $\tau = \frac{1}{\alpha}$ — средняя длительность свечения.

Долгое время существовало мнение, что $\tau$ зависит от вязкости среды, постепенно возрастая с увеличением вязкости и, в частности, при затвердевании вещества.

С. И. Вавилов и автор показали[11], что постепенного изменения длительности свечения при переходе вещества из жидкого

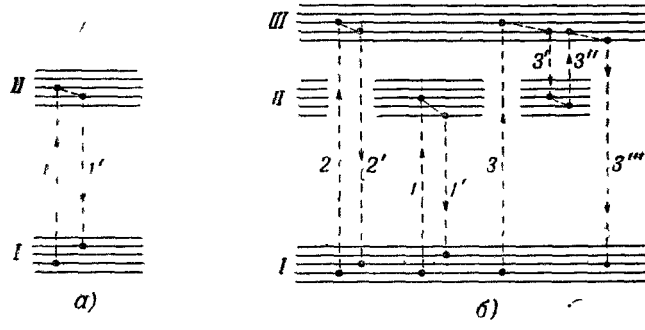



Рис. 2. Схема энергетических уровней у веществ, обладающих свечением дискретных центров.

состояния в твёрдое не существует. В затвердевших растворах и в кристаллах возможно одновременное существование двух и более свечений, сильно отличающихся по длительности. Таким образом, общее свечение $I$ затвердевших растворов или кристаллов может быть представлено суммой экспонент:

$$I = I_{01} e^{-\frac{t}{\tau_1}} + I_{02} e^{-\frac{t}{\tau_2}} + \ldots \tag{3}$$

Первое свечение $I_{01}$ затухает в миллиардные доли секунды ($\tau_1 \approx 3 \cdot 10^{-9}$ сек.), второе $I_{02}$ — в тысячные доли секунды, но иногда длится и несколько секунд ($\tau_2 \approx 1$ сек.).

Элементарная схема возникновения этих процессов приведена на рис. 2. Если процесс протекает лишь между двумя системами уровней $I$ и $II$, то поглощение света и возбуждение центра

соответствуют переходу *1* (рис. 2, *а*), а излучение — обратному переходу *1'*. Если рассматриваемые переходы разрешены, то вещество обладает сильным поглощением, а длительность пребывания центра в возбуждённом состоянии *II* ограничивается миллиардными долями секунды. Примером подобного свечения может служить свечение кристаллов антрацена. Если переходы *1* и *1'* запрещены, то поглощение ничтожно, а длительность свечения возрастает, доходя до нескольких секунд. Таково, например, свечение солей уранила ($\tau \approx 10^{-4}$ сек.), солей редких земель ($\tau \approx 10^{-2}$ сек.), твёрдого кислорода ($\tau \approx 18$ сек.).

Нередко, однако, процесс усложняется вследствие существования третьей системы уровней. Рассмотрим эту схему из трёх систем уровней. Предположим, что переход с уровней *I* на уровни *II* запрещён, а переход на уровни *III* разрешён. Все возможные переходы изображены на рис. 2, *б* стрелками. Вследствие запрета переходы *1* и *1'* маловероятны, и основное значение приобретают переходы *2* и *2'*, соответствующие сильному поглощению и кратковременному излучению. Переходы *3*, *3'*, *3''*, *3'''* соответствуют вынужденному излучению. В рассматриваемом случае заполнение метастабильных уровней *II* будет происходить в основном через систему уровней *III*. Переход *3''* требует затраты дополнительной энергии, которая доставляется возбуждённому центру извне путём подведения тепловой энергии среды или поглощения добавочного светового кванта. Вследствие этого переход *3''* сильно зависит от температуры среды; его вероятность определяется выражением:

$$w = ae^{-\frac{E}{kT}}, \tag{4}$$

где $E$ — разность энергий уровней *II* и *III*.

Подобное вынужденное свечение наблюдается у кристаллов хром-алюминатов ($Al_2O_3 \cdot Cr_2O_3$), у солей редких земель и в ряде других случаев. При низких температурах переход *3''* становится невозможным, и значительную роль в высвечивании приобретает переход *1'*.

Таким образом, в кристаллах рассматриваемого типа, обладающих тремя системами уровней, возможны три рода поглощения: сильное коротковолновое поглощение *2* (оно же *3*), очень слабое поглощение *1* и ещё более слабое поглощение *3''* ($h\nu_2 > h\nu_1 > h\nu_3$) и три рода излучения: коротковолновое кратковременное излучение *2'*, такое же коротковолновое вынужденное излучение *3'''*, длительность которого определяется вероятностью $w$ перехода *3''*, и длительное длинноволновое самостоятельное свечение *1'* ($h\nu_2' = h\nu_3''' > h\nu_1'$).

В приведённых рассуждениях не рассматривались процессы тушения и соответствующие им безизлучательные переходы ве-

щества из возбуждённого состояния в невозбуждённое, которые значительно усложняют картину свечения.

К классу свечения дискретных центров относятся все исследованные до настоящего времени случаи люминесценции органических кристаллов, люминесценция чистых вольфраматов и молибдатов, ураниловых солей, солей редкоземельных элементов, хромалюминатов, платино-синеродистых соединений и многих других неорганических веществ. Процессы свечения дискретных центров иногда развиваются в качестве одного из типов излучения и в кристаллофосфорах, к рассмотрению свечения которых мы сейчас переходим.

## 4. СВЕЧЕНИЕ АКТИВИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛОВ. СОСТАВ И СТРОЕНИЕ КРИСТАЛЛОФОСФОРОВ

Свечение дискретных центров принадлежит самому веществу кристаллов. Однако во многих случаях кристаллы приобретают способность светиться лишь в результате образования нарушений в кристаллической решётке. В таких кристаллах возникает свечение совершенно иного типа. Для образования нарушений решётки в кристаллы в большинстве случаев вводятся в ничтожном количестве специальные примеси, называемые активаторами; обусловленный присутствием активатора вид свечения мы будем называть свечением активированных кристаллов. Это свечение имеет сложный состав и состоит из нескольких отдельных свечений, каждое из которых имеет своеобразную кинетику. Мы рассмотрим отдельно различные свечения этого типа и их свойства, а также коротко опишем некоторые классы активированных кристаллов, называемых для краткости кристаллофосфорами.

Идеальная кристаллическая решётка обладает периодичностью и не создаёт условий для развития длительного свечения. Поглощение такой решёткой светового кванта не очень большой величины вызывает смещение электрона и образование вследствие этого в прежнем месте его расположения положительного заряда. Таким образом, в месте поглощения образуется особое состояние вещества, характеризуемое существованием взаимно связанных электрона и положительно заряженного места, часто называемого положительной «дыркой». Это состояние впервые было рассмотрено Френкелем[13] и названо им экситоном. Положение экситона нестабильно — в ненарушенной решётке он непрерывно перемещается; таким образом, энергия возбуждения переходит от одного места кристалла к другому.

Более или менее продолжительная локализация экситона может происходить лишь у мест нарушения решётки. Излучение сопровождается уничтожением экситона и, в простейшем случае, имеет частоту, равную частоте возбуждающего света. Подобные резонанс-

ные случаи возбуждения и излучения наблюдаются у кристаллофосфоров крайне редко при низких температурах.

Возбуждение кристаллофосфора, производимое световыми квантами достаточной величины, может сопровождаться полным уходом электрона с его прежнего места в решётке, в частности, в случае ионных кристаллов — от аниона решётки. Этот уход представляет собой внутренний фотоэлектрический эффект. Его возникновение можно представить следующим образом. При поглощении фотона электрон приобретает большую энергию и поднимается на высокий уровень возбуждения; однако высокие уровни возбуждения соседних ионов в кристалле накладываются друг на друга и образуют непрерывную полосу, распространяющуюся на весь кристалл. В энергетическом отношении эта полоса обладает значительной шириной, складываясь из непрерывного ряда огромного числа возможных энергетических уровней, число которых определяется числом взаимодействующих ионов решётки кристалла. Вследствие высокого энергетического расположения этих уровней они не содержат электронов; попавшие сюда возбуждённые электроны могут перемещаться по всему кристаллу; в электрическом поле их движение создаёт ток; поэтому система верхних незаполненных уровней называется полосой проводимости кристалла.

Скорость движения электронов в полосе проводимости определяется температурой кристалла и при свободном движении электрона должна бы измеряться десятками километров в секунду. Однако величина её сильно уменьшается вследствие того, что движущийся в полосе проводимости электрон вызывает поляризацию ионов, мимо которых он проходит; перемещение электрона в полосе проводимости сопровождается перемещением места поляризации, что замедляет движение электрона. Такая перемещающаяся система из электрона и поляризованного участка решётки была рассмотрена С. Пекаром и названа им поляроном[13]. Рекомбинация возбуждённого электрона с одним из ионов, образующихся при возбуждении вещества, также приводит к излучению, причём вследствие большой скорости движения электронов в полосе проводимости процесс рекомбинации протекает чрезвычайно быстро. Таким образом, идеальной кристаллической решётке присуще только кратковременное свечение. Между тем, на опыте у кристаллов очень часто наблюдается длительное свечение, которое является характерным свечением кристаллофосфоров.

Для возникновения длительного свечения необходимо нарушение периодичности электрического поля кристаллической решётки. Подобные нарушения могут возникнуть в любой кристаллической решётке. Они происходят вследствие неправильностей нагревания и охлаждения при кристаллизации, а также под действием рентгеновских и коротковолновых ультрафиолетовых лучей. В этих случаях некоторые из ионов кристалла получают или отдают

дополнительный заряд и превращаются в нейтральные атомы, становясь особыми местами решётки. Образовавшиеся нейтральные атомы могут служить центрами локализации электронов, т. е. теми местами, около которых электроны, движущиеся по полосе проводимости, могут останавливаться на более или менее продолжительное время, попадая в потенциальные ямы. Особыми местами решётки могут служить также её отдельные пустые узлы. Задерживаясь у мест локализации, электроны рекомбинируют позже. Таким образом, появление мест локализации электронов ведёт к возникновению длительного свечения кристаллофосфоров.

Свечение, возникающее при воссоединении электрона с ионом, обычно принадлежит тем же центрам, которые нарушают правильность кристаллической решётки. Эти центры играют, таким образом, и роль мест локализации и роль центров излучателя. Повидимому, локализация может происходить у невозбуждённых центров, свечение же происходит лишь при рекомбинации электронов с возбуждёнными центрами, т. е. с центрами, потерявшими отрицательный заряд.

Одним из наиболее исследованных случаев активации кристаллической решётки является образование нейтральных атомов цинка в решётке сернистого цинка. Появление атомов нейтрального цинка в решётке ZnS обусловливает возникновение синего свечения с длительностью порядка десятых долей секунды. Однако в громадном большинстве случаев активатор, изменяющий электрическое поле кристаллической решётки, является металлом, чужеродным решётке. В качестве активаторов обычно служат ионы тяжёлых металлов и редкоземельных элементов. Внутрь кристаллической решётки они внедряются путём прокаливания их солей с основным веществом решётки, например с сернистым цинком.

Существует два типа металлов-активаторов. Одни из них вводятся в решётку в ничтожных количествах, порядка $10^{-4}$ *г* на грамм шихты; к активаторам этого типа принадлежат Cu и Ag. Другие активаторы, наоборот, вводятся в кристалл в больших количествах и образуют с основным веществом смешанные кристаллы; такими активаторами являются Mg, Pb и Sn. При прокаливании, помимо активатора, к шихте большею частью добавляется плавень в виде одного или нескольких легкоплавких солей. Плавень служит для улучшения условий кристаллизации и для изменения оптических свойств фосфора. В качестве плавней применяются NaCl, $Na_2SO_4$, $CaF_2$ и другие. Состав фосфора записывается таким образом: на первом месте указывается основное вещество, на втором — активатор, на третьем — плавень (например, $CaS \cdot Bi \cdot CaF_2$).

В настоящее время есть все основания предполагать, что образующийся при прокаливании центр свечения имеет сложное строение. В его состав, помимо иона активатора, должны входить и другие компоненты. Это заключение вытекает из того

обстоятельства, что при применении, для приготовления фосфора, различных солей одного и того же активатора интенсивность свечения, а иногда и спектральный состав излучения, оказываются неодинаковыми. Точно так же природа плавня сильно влияет и на свойства свечения — на его продолжительность и на спектральный состав излучения.

Таким образом, представляется весьма вероятным, что в состав центра свечения входит не только ион металла, но также и анионы соли металла и плавня.

При применении нескольких активаторов образуются фосфоры, свойства которых не могут быть получены простым суммированием свойств одноактиваторных фосфоров. Во многих случаях приходится допустить образование комплексов из двух или нескольких активаторов. В особенности резко подобный процесс проявляется при активации фосфоров редкими землями.

Применение различных плавней существенно изменяет физико-химические свойства фосфоров, в частности, их твёрдость. При введении одних плавней фосфоры получаются чрезвычайно твёрдыми, при введении других — легко поддающимися измельчению.

Это свойство технически очень важно, так как фосфоры применяются в виде мелко дисперсного порошка.

Оптические и физико-химические свойства фосфоров зависят также от способа приготовления, от температуры и длительности прокаливания и от атмосферы, в которой производится прокаливание (окислительной, восстановительной, атмосферы нейтральных газов и т. п.). Повышение температуры и увеличение времени прокаливания вызывают увеличение размеров кристалла. Обычно применяются температуры прокаливания от 700 до 1400° С и длительности прокаливания от 15 до 30 минут. Различные фосфоры образуют в этих условиях кристалики разных размеров, от 1 $\mu$ до 100 $\mu$ в поперечнике.

Свечение кристаллов несомненно связано с образованием рассмотренных выше сложных центров и с обеспечением возможности передвижения электронов внутри кристаллической решётки. Поэтому внутренние сдвиги, разрушающие центры свечения и нарушающие правильность решётки, должны приводить к уничтожению свечения кристалла. Это явление действительно наблюдается и носит название гашения при раздроблении.

На рис. 3 приведена дебаеграмма кристалла ZnS·Cu-фосфора[14]. Сверху — дебаеграмма образца неразрушенного кристалла, снизу — образца, подвергшегося размолу в течение 80 мин. Короткие стрелки указывают линии структуры вурдита, длинные — отмечают линии структуры сфалерита. Лишь эти последние остаются после размола; таким образом, размол приводит к переходу вурдитовой структуры ZnS в сфалеритовую.

Но особенно важно, однако, не изменение кристаллической структуры (обе модификации дают свечение), а размытие колец интерференции и полное исчезновение колец высоких порядков у измельчённых кристаллов. Это размытие и исчезновение колец указывают на нарушение периодичности решётки, на появление внутренних сдвигов, с которыми и следует связать падение люминесцентной способности фосфора.

Явление гашения при раздроблении весьма распространено и в большей или меньшей степени наблюдается у всех кристаллофосфоров. Между тем при практическом использовании кристаллофосфоров приходится производить их сильное размельчение.

Для восстановления свечения фосфоров размельчённый порошок подвергают вторичному непродолжительному прокаливанию, которое называется регенерацией. Длительность регенерации обычно

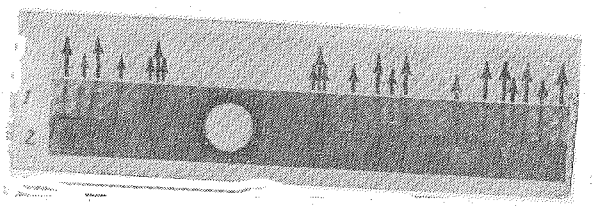


Рис. 3. Дебаеграмма ZnS·Cu-фосфора. Сверху — неразрушенный кристалл; снизу—размельчённый. Длинные стрелки отмечают структуру сфалерита, короткие — вурцита.

не превышает 5 мин. Нагревание производится до температур, на 200 — 300° С более низких, чем температуры первоначального прокаливания.

В качестве основного вещества для фосфоров особенно часто применяется сернистый цинк, силикат цинка, сернистые щелочные металлы и фосфаты щелочных металлов. В последнее время вошли в практику основания из смешанных кристаллов, например ZnS·CdS, CaS·SrS, $ZnBeSiO_4$ и т. д. Указанные изменения оснований обычно приводят к изменению спектрального состава излучения, постепенно сдвигая его в ту или другую сторону спектра. Кроме того, у кристаллофосфоров со смешанным основанием изменяются твёрдость, гигроскопичность, влагостойкость и другие физико-химические свойства. Подбирая соответственный состав и технологию приготовления кристаллофосфоров, удаётся получить вещества, удовлетворяющие весьма разнообразным техническим требованиям, достаточно стойкие к различным воздействиям, дающие свечение различной цветности и продолжительности.

## 5. О СПЕКТРАХ ПОГЛОЩЕНИЯ И ИЗЛУЧЕНИЯ КРИСТАЛЛОФОСФОРОВ

### а. Спектры поглощения

Получение количественных данных о поглощении кристаллофосфоров затруднительно вследствие малости отдельных кристаллов и сильного рассеяния света кристаллическими слоями. При прохождении света через такие слои основное ослабление проходящего светового потока происходит в результате рассеяния, а не поглощения. Лишь в последнее время количественные измерения поглощения стали проводиться на тончайших плёнках сублимат-фосфоров, а также на отдельных кристаликах с помощью специального микроскопа[15].

Поглощение складывается из поглощения основного вещества, поглощения решётки, деформированной внедрением активатора, и поглощения самого активатора.

Основным веществом для кристаллофосфоров служат обычно бесцветные соли, имеющие поглощение в средней и дальней ультрафиолетовой части спектра. Деформированные места решётки дают спектр поглощения, несколько сдвинутый в сторону длинных волн по сравнению со спектром чистого кристалла.

Введение активатора создаёт добавочное поглощение, обычно лежащее в ещё более длинноволновой части спектра и часто распространяющееся в видимую область. Так, например, основное поглощение сернистого цинка заканчивается около 330 mμ. Поглощение сернистого цинка, активированного марганцем, доходит до 370 mμ. Кроме того, при значительном содержании марганца достаточно резко проявляются полосы поглощения, лежащие в синей части спектра. Повидимому, у $ZnS \cdot Mn$-фосфоров следует отметить три области поглощения: до 330 mμ лежит область поглощения чистого сернистого цинка, от 330 до 360 mμ располагается область добавочного поглощения, соответствующая изменённой решётке кристаллофосфоров, в видимой же области расположены полосы поглощения самого марганца.

Возбуждение фосфора в одной из указанных трёх областей приводит к различному свечению. Так, например, возбуждение $ZnS \cdot Mn$ в первых двух областях даёт как кратковременное, так и длительное свечение, возбуждение же в видимой области вызывает только кратковременное свечение[17].

На рис. 4 изображены схематически области поглощения и излучения $Zn_2SiO_4$ — $Mn_2SiO_4$ (1% *мол.*)-фосфора. Пунктиром отделена область основного поглощения $Zn_2SiO_4$, простирающаяся примерно до 2700 Å. Разница в поглощении, определяемая расстоянием между сплошной и пунктирной кривой в области от 2100 до 3000 Å, обусловлена основным поглощением $Mn_2SiO_4$.

Поглощение между 3000 и 5000 Å, состоящее из отдельных полос, принадлежит $Mn^{++}$. Заштрихованная кривая—излучение $Mn^{17}$.

Фосфор, находящийся в возбуждённом состоянии, как показали новейшие опыты, имеет добавочное поглощение, сосредоточенное, главным образом, в инфракрасной области спектра. Это поглощение вызывается возбуждёнными электронами, локализован-

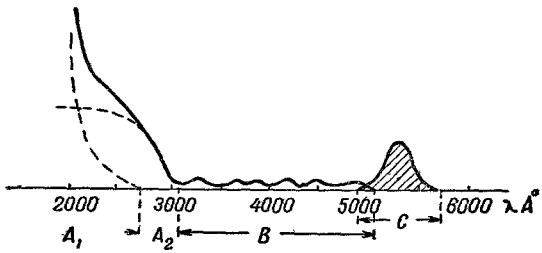



Рис. 4. Положение полос поглощения и излучения $Zn_2SiO_4 - MnSiO_4$ (1 % *моль*)-фосфора.

ными около различных мест нарушения решётки; оно несколько подробнее будет рассмотрено ниже.

### б. Спектры излучения

Спектры излучения кристаллофосфоров не похожи на спектры поглощения. В большинстве случаев они состоят из довольно широких полос порядка 100 mμ, имеющих симметричную форму. При выражении интенсивности свечения в функции частоты эти кривые очень часто хорошо укладываются в гаусову кривую ошибок. Получение кривых более сложного вида свидетельствует обычно о сложном составе излучения и о наложении друг на друга нескольких отдельных полос свечения. Их удаётся отделить друг от друга, исследуя затухание свечения и выделяя отдельные полосы светофильтрами. Различные спектральные участки таких сложных полос затухают обычно с различной скоростью.

Основной цвет свечения определяется активатором, причём каждому активатору принадлежит своя характерная полоса. Таковы зелёная полоса меди, голубая полоса серебра и оранжевая полоса марганца в ZnS-фосфорах.

Некоторые активаторы в одном и том же фосфоре могут давать две или три полосы излучения, каждая из которых отличается спектральным положением, температурными и другими свойствами. Так, например, Bi в щёлочноземельных фосфорах даёт две полосы излучения: одну фиолетовую, сильно развитую при ком-

натной температуре, и другую, красную, появляющуюся при низкой температуре. Mn также даёт две полосы излучения: оранжевую, оптимальное свечение которой достигается при температуре около 100° С, и тёмнокрасную, получающую полное развитие при низких температурах.

Указанная специфичность полос для разных активаторов — тяжёлых металлов — делает весьма вероятным заключение, что активатор и является центром излучения; оно получает полное подтверждение при рассмотрении свечения фосфоров, активированных редкоземельными элементами. Эти фосфоры дают линейчатые спектры излучения. Спектры состоят из многих линий, характерных для трёхвалентных ионов соответственных редких земель. Таким образом, в данном случае оказывается совершенно очевидным, что излучателем является ион редкой земли. Поскольку все остальные свойства фосфоров, активированных редкоземельными элементами, полностью совпадают со свойствами фосфоров, активированных тяжёлыми металлами, постольку заключение, сделанное для фосфоров с редкими землями, с полным правом можно перенести и на фосфоры, активированные тяжёлыми металлами, обладающие широкими полосами спекторов излучения. На рис. 5 приведены спектры фосфоров, активированных самарием. В различных основаниях возникают различные линии самария.

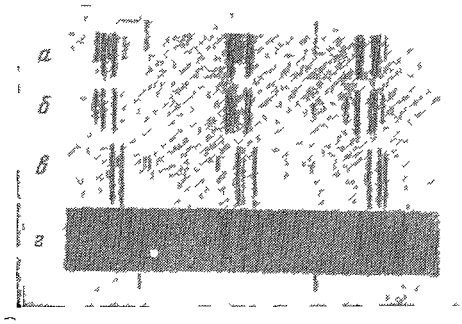



Рис. 5. Свечение ионов Sm: *а* — при + 25° С, *б*, *в* и *г* при — 150° С. Основания: *а* и *б* — MgS, *в* — CaS, *г* — $La_2(SO_4)_3$.

Полосы излучения различных фосфоров не одинаково устойчивы по отношению к внешним влияниям и, прежде всего, к влиянию электрического поля кристаллической решётки. Хорошо защищённые электроны оболочек $4f$ у редкоземельных элементов, а также у переходных металлов дают устойчивые спектры излучения, положения которых почти не изменяются при изменении основания. Так, например, влияние основания на свечение трёхвалентного иона самария сказывается на изменении относительной интенсивности различных линий и приводит к появлению новых линий или исчезновению прежних, но почти не смещает линий по шкале частот.

Значительной устойчивостью обладает также оранжевая полоса марганца. Однако изменение основания может вызвать появление

другой полосы Mn. Так, в силикатах марганец даёт не оранжевое излучение (~5850 Å), а зелёное (~5200 Å).

Полосы свечения меди и серебра сильно изменяют своё положение в зависимости от основания. Так, при последовательном изменении соотношения ZnS и CdS в смешанных ZnS·CdS-кристаллах, по мере увеличения содержания CdS, полоса меди перемещается от зелёной к тёмнооранжевой части спектра, а полоса серебра смещается от синей части спектра к зелёной. Пример действия основания на излучение активатора приведён на рис. 6. Здесь изображены спектры излучения и поглощения $CaSiO_3 \cdot Pb$ и спектр излучения $CaWO_4 \cdot Pb$-фосфоров. Излучения обоих фосфоров лежат в совершенно различных частях спектра.

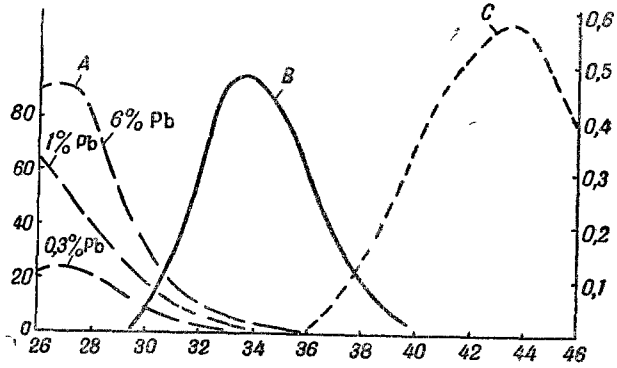



Рис. 6. Спектр поглощения (*A*) и излучения (*B*) $CaSiO_3 \cdot Pb$ и спектр излучения (*C*) $CaWO_4 \cdot Pb$, возбуждённый линией 2537Å.

Приведённые выше данные о спектрах поглощения и излучения указывают на их существенное различие. Эти спектры отличаются по форме и никак не связаны по положению. Отсутствие связи обоих спектров вполне естественно, поскольку главное поглощение сосредоточивается в основной или в деформированной решётке, излучение же происходит на активаторе и, следовательно, определяется свойствами активатора. Лишь в том случае, если поглощение производится самим активатором, можно ожидать некоторого соответствия обоих спектров. Подобные случаи наблюдаются иногда при активировании редкими землями, когда возникают резонансные полосы поглощения и излучения. Отсутствием связи между спектрами поглощения и излучения свечение кристаллофосфоров резко отличается от свечения дискретных центров.

Следует отметить ещё одну существенную особенность спектров поглощения и излучения кристаллофосфоров. Как указывалось, поглощение кристаллофосфоров в основном лежит в средней и да-

лёкой ультрафиолетовой части спектра. Излучение же сосредоточено в видимой части спектра. Вследствие этого при оптическом возбуждении приходится применять кванты большой величины, за счёт которых возникают небольшие кванты видимого свечения. Таким образом, оптическое возбуждение кристаллофосфоров сопряжено с большими стоксовскими потерями энергии. Так, например, при возбуждении полосы 5200 Å цинк-силиката с помощью резонансной линии ртути 2537 Å стоксовские потери составляют свыше 50%. При возбуждении оранжевого свечения марганца со средней длиной волны $\lambda=585$ mμ, ртутной линией с $\lambda=366$ mμ стоксовские потери составляют около 40%.

Спектры поглощения и спектры излучения кристаллофосфоров редко накладываются друг на друга. Таким образом, в большинстве случаев вторичное поглощение отсутствует. Однако при применении толстых слоёв фосфора иногда можно наблюдать слабую реабсорбцию света люминесценции. Такая реабсорбция происходит у цинк-сульфидных фосфоров и у некоторых щёлочноземельных фосфоров и практически полностью отсутствует у цинк-силикатов и вольфраматов.

### в. О колебательной структуре в спектрах поглощения и излучения кристаллофосфоров

Частоты спектров излучения дискретных центров составляются из частот электронного перехода и частот колебаний и вращений ядер. Этот аддитивный характер спектров проявляется в существовании структуры, грубой, соответствующей колебательным процессам, и тонкой, соответствующей процессам вращения. Эта структура, размывающаяся при высоких температурах и в сильных электрических молекулярных полях, обычно хорошо проявляется при достаточно низких температурах или при исследовании поглощения и свечения разреженных газов.

Спектры поглощения и излучения кристаллофосфоров, как правило, размыты. Этому способствуют сильные электрические поля, в которых находятся центры излучения. Лишь в хорошо защищённых атомах редкоземельных элементов и в переходных элементах спектры приобретают линейчатую или узкополосатую структуру. В этих случаях удаётся установить присутствие линий, частоты которых складываются из частоты электронного перехода и колебательных частот кристаллической решётки.

Наличие колебательных структур обнаружено у хромалюминатов ($Al_2O_3 \cdot Cr_2O_3$) и у родственных им соединений, в одном из типов длительного свечения каменной соли, в свечении алмазов, а также в свечении активированных окислов металлов второй группы: CaO, ZnO и др. при низких температурах. На рис. 7 приво-

дится, как пример спектра с колебательной структурой, спектр CaO[18], загрязнёного небольшой примесью Bi.

Элементы структуры в спектрах поглощения были обнаружены В. М. Кудрявцевой, Ф. И. Вергунас и П. С. Литвиновой[19] при исследовании поглощения плёнок окиси цинка. Указанные сравнительно немногочисленные случаи выявления колебательной структуры с несомненностью доказывают, однако, наложение колебательных спектров на спектры электронных переходов. Это нало-

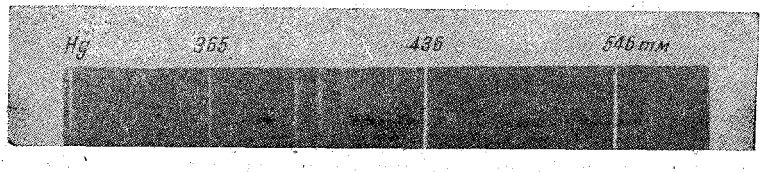



Рис. 7. Колебательная структура в спектрах свечения CaO в присутствии малой примеси Bi (Bi:Ca = $10^{-4}$).

жение в большинстве случаев полностью маскируется чрезвычайным уширением полос излучения, происходящим под действием внутренних электрических полей кристалла.

## 5. СВЕЧЕНИЯ РАЗЛИЧНОЙ ДЛИТЕЛЬНОСТИ. НАРАСТАНИЕ И ЗАТУХАНИЕ СВЕЧЕНИЯ КРИСТАЛЛОФОСФОРОВ

### а. Кратковременные и длительные свечения

Сложные кристаллофосфоры с несколькими активаторами могут обладать большим числом спектрально различных полос излучения; эти фосфоры мы, однако, рассматривать пока не будем. Но и у фосфоров с одним активатором состав свечения сложен. Характерным свойством кристаллофосфоров является одновременное существование у большинства из них по крайней мере двух свечений одинакового спектрального состава, но различной длительности: одно свечение кратковременно и полностью заканчивается в сотые доли секунды, а часто и ещё скорее, второе же обладает значительной длительностью — оно иногда продолжается в течение часа и более. У некоторых фосфоров обнаруживается не одно, а несколько кратковременных свечений.

Соотношение между интенсивностью кратковременного и длительного свечений зависит от способа возбуждения и, прежде всего, от интенсивности возбуждения. По мере увеличения интенсивности возбуждения длительное свечение стремится к насыщению; таким образом его яркость не может превзойти некоторой предельной

величины, причём эта предельная яркость невысока. В то же время яркость кратковременного свечения фосфора при увеличении интенсивности возбуждения растёт практически безгранично и в некоторых случаях, например при возбуждении катодным пучком, достигает яркости кратера вольтовой дуги.

Существует несколько типов мгновенного свечения, отличающихся по природе и по кинетике. Одним из видов кратковременного свечения является свечение, возникающее в результате непосредственного возбуждения ионов активатора. Свойства такого свечения определяются общими законами свечения дискретных центров с учётом тех специфических особенностей, которые создаёт окружающая центр излучения кристаллическая среда. Однако гораздо чаще кратковременное свечение, как и длительное, имеет рекомбинационный характер, т. е. является свечением ионов, возбуждаемых в момент рекомбинации свободных электронов и ионизованных центров.

Существование кратковременного и длительного свечений фосфоров указывает на существование двух различных процессов рекомбинации возбуждённых электронов. При рассмотрении свечения реальных фосфоров в простейшем случае встречаются три формы развития процессов свечения, изображённые на рис. 8. Непрерывная кривая на рис. 8а изображает развитие и спадание свечения при наличии одного свечения (взят случай экспоненциального процесса). Рис. 8б соответствует независимому развитию мгновенного и кратковременного процессов. Мгновенное свечение достигает полной интенсивности непосредственно после начала возбуждения; это отражено на рис. 8б тем, что яркость свечения сразу после начала возбуждения достигает величины $a$; длительное свечение нарастает постепенно. По прекращении возбуждения происходит спад мгновенного свечения, столь же быстрый, как и нарастание при начале возбуждения, и медленное ослабление длительного свечения. На рис. 8в изображено развитие свечения при наличии связанных между собой длительного и кратковременного свечений. Здесь интенсивность обоих свечений лишь постепенно, по мере развития длительного свечения, достигает своей окончательной величины, но по прекращении возбуждения кратковременное свечение затухает тотчас же, а длительное свечение затухает медленно. В момент прекращения возбуждения наблюдается резкое падение яркости свечения, вызванное прекращением кратковременного свечения.

Исследование развития всех видов свечения от начала возбуждения до его прекращения и затухания свечений после прекращения возбуждения чрезвычайно важно для уяснения всей кинетики процессов свечения кристаллофосфоров, а также и для многих практических целей. Поэтому на данном вопросе мы остановимся несколько подробнее.

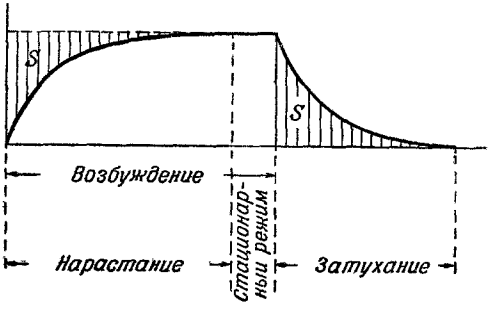



Рис. 8а. Нарастание и затухание свечения при длительном возбуждении (случай экспоненциального закона затухания).

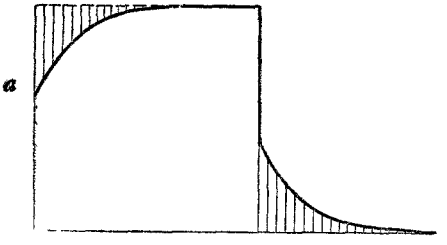



Рис. 8б. Нарастание и затухание общего свечения фосфора при одновременном существовании независимых друг от друга кратковременного и длительного свечений.

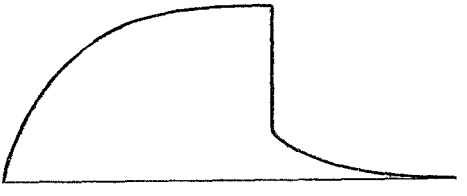


Рис. 8в. Нарастание и затухание общего свечения фосфора при одновременном существовании связанных между собой кратковременного и длительного свечений.

### б. О законах нарастания и затухания свечений

Простейшим случаем затухания является затухание по экспоненциальному закону (2). Из дифференциального соотношения (1) видно, что в этом случае все возбуждённые центры свечения $n$ имеют одинаковую вероятность высветиться, причём вероятность их высвечивания не зависит от времени. В случае экспоненциального затухания нарастание свечения после начала возбуждения происходит также экспоненциально:

$$I = I_0\left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right). \qquad (5)$$

Здесь $I_0$ — яркость свечения при $t = \infty$, т. е. после установления стационарного состояния при данной интенсивности возбуждения. Выражение (5) написано для случая слабого возбуждения, при котором в возбуждённом состоянии одновременно находится лишь незначительная доля всех центров. При таких малых интенсивностях возбуждения длительность установления стационарного состояния свечения не зависит от интенсивности возбуждения.

Если возбуждение прекратить, то затухание будет протекать в соответствии с формулой (2), причём время $t$ должно отсчитываться от момента прекращения возбуждения; $I_0$, входящее в формулу (2), будет равно той интенсивности, которой достигнет свечение к моменту прекращения возбуждения. На рис. 8а изображён ход нарастания этого свечения при возбуждении и затухание его по прекращении возбуждения. Заштрихованные площади равны. Заштрихованная площадь $S$ указывает величину лучистой энергии, аккумулированной фосфором при возбуждении.

При сильных возбуждениях, приводящих за время, меньшее $\tau$, в возбуждённое состояние бо́льшую часть центров свечения, может достигаться насыщение люминофора, т. е. его максимальное возбуждение, при котором в возбуждённом состоянии одновременно оказываются практически все центры свечения. Такое состояние должно достигаться за время, меньшее $\tau$, чтобы возбуждённая система центров не успевала вновь высветиться. Скорость нарастания свечения в этом случае определяется интенсивностью возбуждения; установление стационарного режима, соответствующего максимальному возбуждению фосфора, произойдёт тем скорее, чем интенсивное возбуждение и, во всяком случае, за время, значительно меньшее $\tau$.

У кристаллофосфоров экспоненциальный закон должен иметь место при непосредственном возбуждении центров свечения, что наблюдается сравнительно редко. Кроме того, экспоненциальный закон затухания возникает и в тех случаях рекомбинационного свечения, когда число взаимодействующих центров одного рода

значительно превосходит число центров другого рода, например при рекомбинации небольшого числа свободных электронов из полосы проводимости с большим числом ионизованных центров решётки. В этом случае дифференциальное уравнение кинетики процесса имеет вид:

$$dn = -pNn\,dt, \tag{6}$$

где $p$ — вероятность рекомбинации, $n$ — число электронов, а $N$ — число ионов, остающееся в течение затухания практически постоянным, так как оно много больше $n$. Из (6) следует:

$$n = n_0 e^{-pNt}. \tag{7}$$

Оба рассмотренных случая свечения кристаллофосфоров, при которых возможно возникновение экспоненциальных процессов, относятся к кратковременным свечениям. Длительные свечения никогда не дают простого экспоненциального хода.

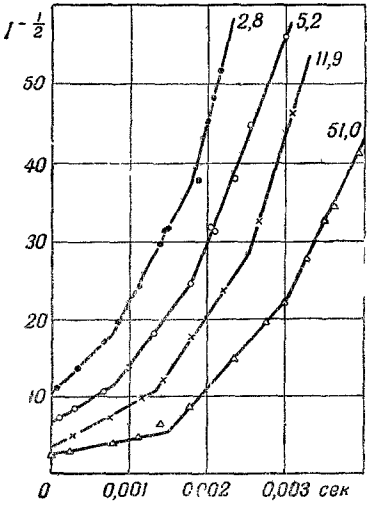



Рис. 9а. Затухание ураниловых солей в координатах $I^{-1/2}$, $t$.

Важность исследования законов затухания для установления типа кинетики свечения может быть иллюстрирована следующим примером. Исходя из предвзятой точки зрения о рекомбинационном характере свечения ураниловых солей, Никольс и Хоус[20] дали графическое изображение своих экспериментальных результатов, изображая $I^{-1/2}$ в функции времени (рис. 9а). Из наличия изломов на их кривых они сделали заключение о существовании целого ряда рекомбинационных процессов, одновременно протекающих во время затухания свечения. Пересчёт данных Никольса и Хоуса по экспоненциальной формуле (2), произведённый в работе С. И. Вавилова и автора, совершенно изменил картину[21]. На рис. 9б приводится ход затухания в координатах $\lg I$ и $t$. Затухание во всех случаях оказалось экспоненциальным; процесс свечения должен быть отнесён к типу свечения дискретных центров.

Вопрос о кинетике свечения типичных кристаллофосфоров долгое время был не ясен. В конце 60-х годов прошлого столетия Э. Беккерель[22] исследовал свечение некоторых кристаллофос-

форов и пришёл к следующей эмпирической формуле затухания:

$$i^m(t+c) = \text{const}, \tag{8}$$

где $i$ — интенсивность свечения, $t$ — время, протекшее после прекращения возбуждения, $c$ и $m$ — постоянные.

Эта гиперболическая зависимость между временем и интенсивностью свечения свидетельствует о рекомбинационном характере процесса. Однако старые опыты Э. Беккереля, проведённые с веществами неопределённого состава, содержавшими различные примеси, не могли считаться окончательными для суждения о кинетике процесса.

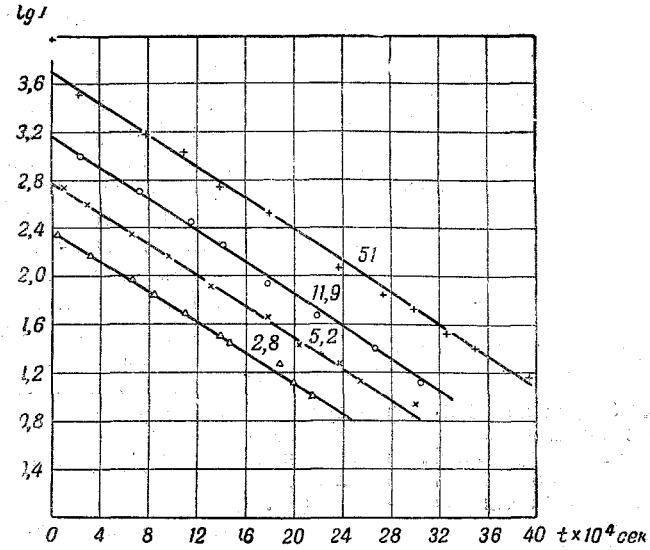



Рис. 9б. Затухание ураниловых солей в координатах lg $I$, $t$. Рисунок доказывает экспоненциальный ход затухания.

Более поздние многочисленные исследования кристаллофосфоров, производившиеся П. Ленардом и его школой[23] на протяжении более чем 30 лет (1894—1928 гг.), привели их к представлению о существовании внутри кристаллофосфоров «центров свечения» — особых изолированных друг от друга образований, содержащих иногда сотни тысяч ионов. Следует сразу же оговориться, что, несмотря на общность наименования, центры свечения Ленарда ничем не сходны с центрами свечения современной теории люминесценции.

Изолированный характер центров Ленарда естественно приводил к представлению о независимости их свечений, а отсюда и к требованию экспоненциальности затухания. Наблюдавшийся

на опыте сложный ход затухания объяснялся школой Ленарда существованием в кристаллофосфоре центров различных размеров и наложением друг на друга экспоненциальных процессов различной длительности. Теория Ленарда не давала, однако, количественного описания свечений и во многом казалась искусственной. Поэтому проверка её положений представлялась необходимой.

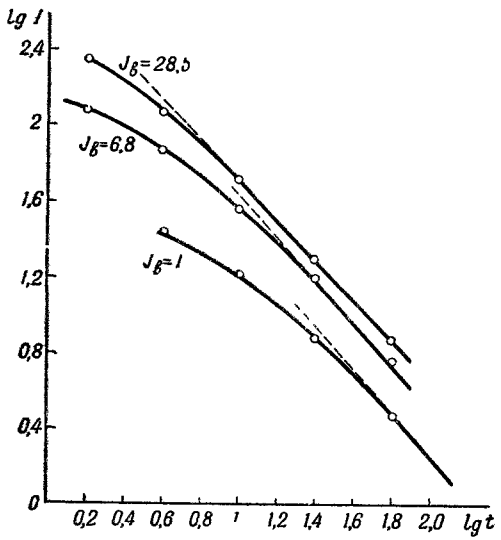



Рис. 10. Затухание CaS·Bi-фосфора при различных интенсивностях возбуждающего света $J_B$ и температуре 52° С. Сплошные кривые вычерчены по экспериментальным данным, точки вычислены по формуле (10).

Вследствие важности исследования законов затухания для установления кинетики свечения В. В. Антоновым-Романовским и автором был предпринят ряд исследований затухания различных типов кристаллофосфоров [24, 25, 26 и др.].

Проведённые исследования показали, что, начиная с некоторого момента по прекращении возбуждения, затухание свечения хорошо выражается эмпирическим соотношением

$$I = At^{-\alpha}, \qquad (9)$$

где $A$ — яркость свечения при $t = 1$, $\alpha$ — постоянная, характеризующая быстроту спадения яркости.

Формула (9) даёт преувеличенные значения яркости свечения для очень малых значений $t$; при $t \to 0$ $I \to \infty$.

Практически полное совпадение с опытом может быть получено при применении формулы

$$I = A(a + t)^{-\alpha}, \qquad (10)$$

которая является небольшим видоизменением формулы Беккереля. Как было недавно показано Л. А. Винокуровым, Е. Г. Барановой и автором[27], постоянные $\alpha$ и $a$ этой формулы при соответствующем способе их определения характеризуют: $\alpha$ — быстроту спадания яркости на далёких стадиях затухания, $a$ — длительность начального интервала, на протяжении которого затухание проте-

кает медленнее, чем следует из формулы (9). Чем меньше этот интервал, тем меньше значение $a$.

На рис. 10 изображены в двойном логарифмическом масштабе экспериментальные кривые затухания CaS·Bi-фосфора. Нанесённые на них точки вычислены по формуле (10).

В логарифмических координатах формула (9) даёт линейную зависимость между $\lg I$ и $\lg t$:

$$\lg I = \lg A - \alpha \lg t. \tag{11}$$

Линейный ход наступает тем позже, чем слабее возбуждение и чем толще слой фосфора*).

Полученный гиперболический ход затухания свидетельствовал о рекомбинационном характере процессов свечения кристаллофосфоров.

Это заключение было подтверждено и рядом других опытов, некоторые из которых будут описаны ниже. В настоящее время принадлежность свечения кристаллофосфоров к типу рекомбинационных свечений может считаться твёрдо установленной.

Следует, однако, заметить, что простейшая рекомбинационная схема непосредственного воссоединения разделяющихся при возбуждении частиц не удовлетворяет опытным данным. Дифференциальное уравнение, соответствующее такому процессу, имеет вид:

$$dn = -pn^2 dt, \tag{12}$$

где $p$ — вероятность рекомбинации, $n$ — число возбуждённых электронов и равное ему число ионов. Из уравнения (12) следует:

$$\left.\begin{aligned} n &= \frac{n_0}{1 + pn_0 t}, \\ I &\approx -\frac{dn}{dt} = \frac{pn^2}{(1 + pn_0 t)^2}. \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

Затухание, следующее гиперболической зависимости второго порядка, на опыте наблюдается очень редко. Кроме того, соотношение (13) предусматривает существование лишь одного процесса, между тем, как указывалось выше, у кристаллофосфоров в большинстве случаев наблюдается два свечения: длительное и кратковременное.

---

*) Эти обстоятельства связаны: первое — с большим числом повторных локализаций возбуждённых электронов до их рекомбинации, второе — со вторичными явлениями: неодинаковым возбуждением слоёв различной глубины и частичным поглощением люминесценции, выходящей наружу из глубоких слоёв фосфора.

## 6. ИССЛЕДОВАНИЕ УРОВНЕЙ ЛОКАЛИЗАЦИИ И ХАРАКТЕР ЛОКАЛИЗАЦИИ

### а. Яркость свечения, как функция аккумулированной фосфором световой суммы

Интенсивность свечения фосфоров определяется числом рекомбинаций возбуждённых электронов с ионизованными центрами в секунду. Эта величина зависит, очевидно, от числа возбуждённых электронов и от вероятности их рекомбинаций. Если допустить, что вероятность рекомбинации для любой пары соединяющихся частиц одинакова, то состояние кристаллофосфора всецело определяется плотностью имеющихся в решётке ионизованных центров и возбуждённых электронов. Каждому определённому состоянию кристаллофосфора должна соответствовать определённая интенсивность свечения вне зависимости от того, каким путём кристаллофосфор был приведён в данное состояние. Отсюда вытекает попытка выразить интенсивность свечения в функции световой суммы — величины, пропорциональной числу возбуждённых электронов, заключённых в фосфоре. На основе этих представлений были сделаны и теоретические расчёты (см. ниже). Однако, как показали экспериментальные исследования автора[28], а также Л. А. Винокурова, Е. Г. Барановой и автора[27], дело здесь значительно сложнее. Интенсивность свечения возбуждённого фосфора действительно может быть выражена через величину плотности возбуждённых электронов и приближённо описывается эмпирической формулой:

$$I = BS^n, \tag{14}$$

где $S$ — световая сумма, $B$ и $n$—постоянные; однако интенсивность свечения зависит не только от величины световой суммы, но и от способа возбуждения. У одного и того же фосфора при разных методах возбуждения постоянная $B$ может быть различной. Это значит, что вероятность рекомбинации электронов с ионизованными центрами при разных способах возбуждения оказывается различной, т. е. различные способы возбуждения приводят электроны в различные состояния возбуждения. При этом, повидимому, изменяются их места локализации, вероятности их освобождения из мест локализации и их пути к местам рекомбинации.

### б. Прочность локализации возбуждённых электронов

Существование кратковременного и длительного свечения фосфоров указывает на существование двух различных процессов рекомбинации возбуждённых электронов. Существование длительного свечения фосфоров показывает, что многие из электронов,

выделившихся в момент возбуждения, остаются в кристаллической решётке в возбуждённом состоянии в течение очень долгого времени, которое в отдельных случаях измеряется месяцами и очень часто измеряется часами. Как указывалось выше, это объясняется попаданием части электронов в потенциальные ямы большей или меньшей глубины, из которых самостоятельно они не могут освободиться. Освобождение электронов из мест локализации обычно осуществляется тепловым движением; освобождение будет тем менее вероятно, чем глубже потенциальная яма и чем ниже температура тела.

Глубина уровней локализации у различных фосфоров естественно различна. У фосфоров, дающих развитое длительное свечение при комнатной температуре, она равна $\approx 0{,}5$ *эв*.

Опыт показывает, что различные полосы свечения у одного и того же фосфора, а также полосы свечения различных фосфоров обладают различной температурной устойчивостью. Одни из них высвечиваются уже при весьма низких температурах, например при температуре жидкого воздуха, другие — при комнатной температуре, третьи развиваются лишь при высоких температурах. Первые полосы называются «холодными», им соответствуют малые глубины уровней локализации, вторые — «нормальными», им соответствуют бо́льшие глубины уровней локализации, и третьи — «горячими», им соответствуют очень глубокие уровни локализации.

Для выяснения кинетики свечения кристаллофосфора очень существенно знать, какими уровнями локализации он обладает, как заполняются электронами эти уровни локализации и какими составными частями фосфора они образуются. Одним из важных способов решения этого вопроса является исследование так называемых кривых температурного высвечивания.

### в. Кривые температурного высвечивания

Обычное высвечивание возбуждённого фосфора происходит при постепенном освобождении электронов тепловым движением с их мест локализации. Очевидно, что понижение температуры должно вызывать уменьшение числа освобождаемых электронов и соответственно уменьшать яркость свечения. Вместе с тем длительность свечения возрастает, так как растягивается время освобождения электронов. Можно понизить температуру фосфора столь сильно, что локализованные электроны вообще не будут освобождаться и фосфор перестанет давать длительное свечение. Такой фосфор будет называться замороженным.

Фосфор, находящийся при очень низкой температуре, сохраняет, однако, способность поглощать энергию; при этом одна часть возбуждаемых электронов тотчас же рекомбинирует, давая

мгновенное свечение. Вторая же часть прочно локализуется. Эта вторая часть электронов может локализоваться на уровнях различной энергетической глубины, освобождение с которой будет происходить при различных температурах. Если такой фосфор, возбуждённый при очень низкой температуре, начать нагревать, равномерно поднимая его температуру, то сначала будут освобождаться электроны с самых мелких уровней, затем может наступить интервал температур, где свечение ослабнет, так как в этот момент мелкие уровни будут уже освобождены, а для освобождения электронов с более глубоких уровней температура будет ещё недостаточной. Затем, при дальнейшем повышении температуры, снова начнут освобождаться электроны со второй системы более глубоких уровней; далее наступит освобождение электронов с третьей системы уровней, ещё более глубоких, и т. д. Для графического описания явления по оси абсцисс откладывают температуру, а по оси ординат—интенсивность свечения; при этом получаются кривые, обладающие максимумами при определённых, характерных для данного фосфора, температурах. Эти кривые называются кривыми температурного высвечивания. Максимумы на кривой температурного высвечивания указывают на существование уровней локализации разной глубины, а температуры, соответствующие этим максимумам, характеризуют глубину уровней локализации. Метод исследования глубины локальных уровней с помощью кривых температурного высвечивания применялся многими авторами и особенно М. Л. Кацем[29]. На рис. 11 изображена кривая с тремя хорошо выраженными максимумами. Данный фосфор обладает тремя отдельными системами локальных уровней, соответствующих температурам.

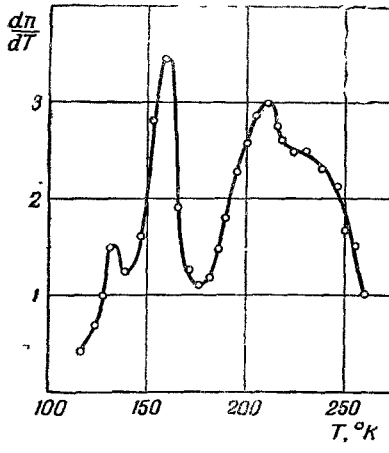



Рис. 11. Кривая температурного высвечивания KBr-фосфора в видимой части спектра.

Можно было бы предполагать, что полностью возбуждённый фосфор содержит электроны на всех возможных уровнях локализации. Для заполнения всех уровней локализации нам следовало бы возбуждать фосфор при низкой температуре, так как при случае возбуждения фосфора при высокой температуре мелкие уровни локализации будут высвечиваться уже в момент возбуждения, и накопление электронов будет происходить лишь на глубоких уровнях.

Опыт показывает, что заполнение уровней локализации происходит сложнее. Ни при каких условиях возбуждения нельзя заполнить всех уровней. При низких температурах, действительно, заполняются мелкие уровни, но зато не удаётся полностью заполнить глубокие уровни. Наоборот, при высоких температурах мелкие уровни, как и следовало ожидать, освобождаются уже в момент возбуждения и по окончании возбуждения остаются почти свободными, зато глубокие заполняются в большей степени, чем при низких температурах. Поэтому кривые температурного высвечивания одного и того же фосфора, возбуждённого при

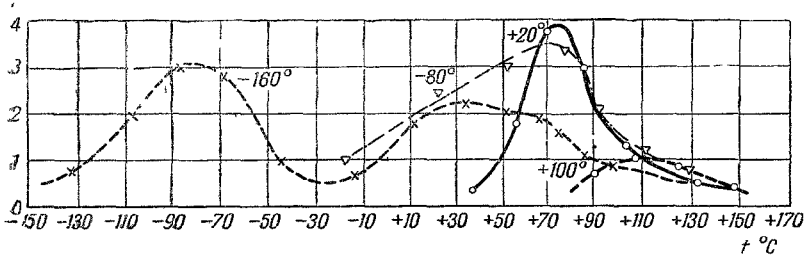



Рис. 12. Изменение кривой температурного высвечивания при возбуждении при различных температурах. Температуры возбуждения указаны на рисунке.

разных температурах, деформируются так, как изображено на рис. 12. У фосфора, возбуждённого при низких температурах, на кривой высвечивания имеются сильные максимумы при низких температурах и слабые при высоких. У фосфора, возбуждённого при высоких температурах, нет излучения при низких температурах и имеются сильные максимумы излучения при высоких температурах [31].

Кривые температурного высвечивания оказались полезными и для решения вопроса о природе локализации. Опыт показал, что фосфоры, активированные двумя активаторами, дают совершенно иные кривые температурного высвечивания, чем фосфоры, активированные одним активатором. На рис. 13 изображены кривые температурного высвечивания SrS·Sm-, SrS·Eu- и SrS·Eu, Sm-фосфоров [31].

Мы видим, что кривая фосфора, активированного одним Eu, имеет максимум при ~90° C; кривая фосфора, активированного одним самарием Sm, имеет максимум примерно при 125° C; фосфор же, активированный Eu и Sm вместе, имеет максимум температурного высвечивания при 170° C, т. е. при температуре более высокой, чем каждый из предыдущих фосфоров, активированный одним активатором. Это заставляет нас сделать два заключения:

1. Кривая температурного высвечивания связана с активатором, а следовательно, ионы активатора и окружающее их пространство деформированной кристаллической решётки и являются местом локализации.

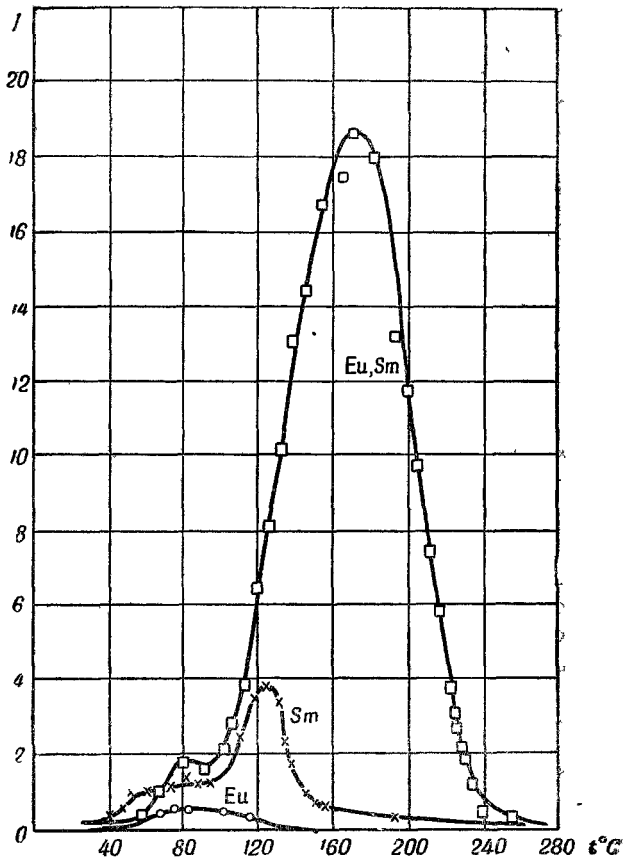



Рис. 13. Кривые температурного высвечивания SrS·Eu, SrS·Sm и SrS·Eu,Sm-фосфоров.

2. Отличия кривой температурного высвечивания SrS·Eu,Sm-фосфора от кривых, принадлежащих фосфорам, активированным компонентами сложного активатора — европием и самарием по отдельности, служат одним из убедительных доказательств того, что в этом сложном фосфоре центр свечения состоит не из единичных ионов Eu и Sm, а из некоторого комплексного соединения обоих ионов,

## 7. ОПТИЧЕСКОЕ ВЫСВЕЧИВАНИЕ

### а. Явление оптической вспышки

В предыдущем разделе мы рассмотрели затухание свечения, вызванное постепенным освобождением локализованных электронов с помощью теплового движения. Однако в ряде случаев осво-

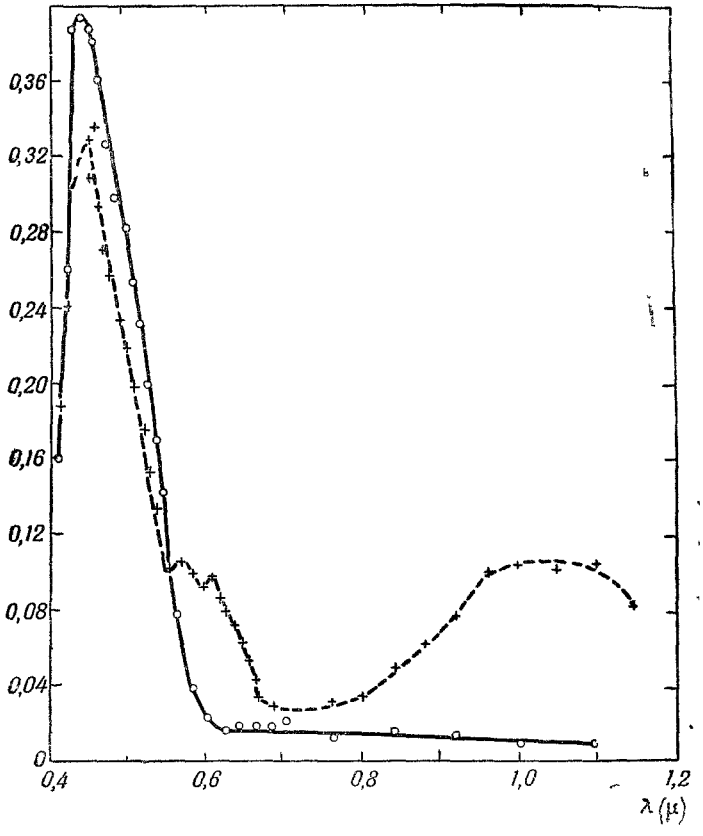



Рис. 14. Спектр поглощения SrS·Eu,Sm-фосфора (Eu—30, Sm—100). По ординатам отложены относительные значения коэффициента поглощения. Сплошные кривые соответствуют невозбуждённому состоянию фосфора, пунктирная — возбуждённому.

бождение локализованных электронов может происходить и с помощью облучения фосфоров длинноволновыми лучами, в частности инфракрасными лучами. Опыт показывает, что возбуждённый фосфор обладает некоторым дополнительным поглощением в инфракрасной области. На рис. 14 изображены спектры

поглощения SrS·Ce,Sm-фосфора в возбуждённом и невозбуждённом состояниях [56].

Как видно из рис. 14, возбуждённый фосфор обладает дополнительным поглощением в окрестности 0,6 и 1,1 μ. Оно обусловлено возбуждёнными электронами, локализованными около особых мест решётки. Под действием поглощённых световых лучей локализованные электроны выбрасываются с уровней локализации в полосу проводимости и начинают рекомбинировать. Это создаёт вспышку свечения, которая называется оптической вспышкой.

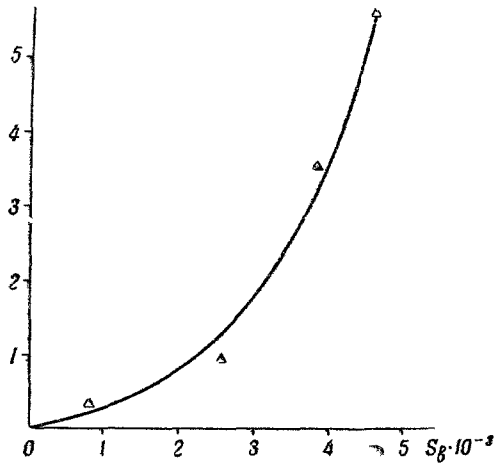



Рис. 15. Зависимость яркости оптической вспышки $I$ от величины аккумулированной фосфором световой суммы $S_в$.

Особенно резко явление оптической вспышки проявляется на фосфорах с очень глубокими уровнями локализации, которые при комнатной температуре не могут высвечиваться. Эти возбуждённые, но не светящиеся фосфоры дают яркое свечение при облучении их инфракрасными лучами.

К числу таких фосфоров принадлежат рассматриваемые ниже щёлочноземельные фосфоры, активированные бинарными комбинациями редких земель.

Опыты показали, что яркость вспышки пропорциональна интенсивности облучения инфракрасными лучами и квадрату световой суммы, аккумулированной фосфором на глубоких уровнях локализации (рис. 15) [28, 30]. Под непрерывным действием высвечивающих лучей затухание идёт по гиперболическому закону [30], что соответствует закону теплового затухания свечения (рис. 16).

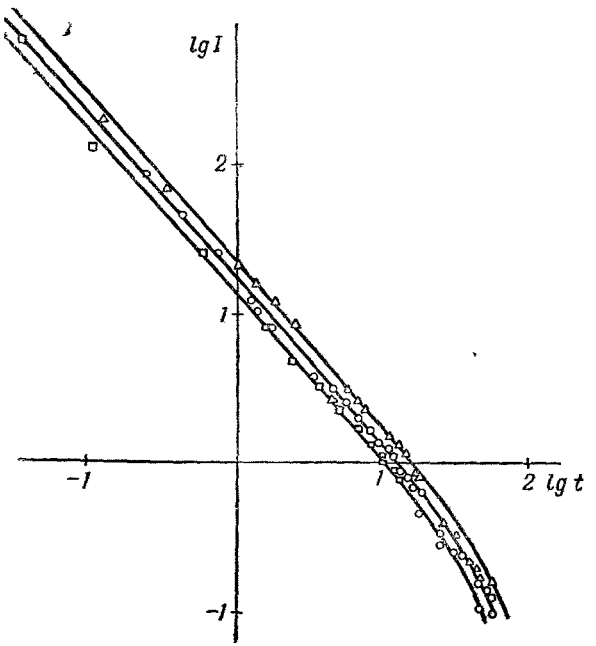



Рис. 16. Затухание оптической вспышки CaS·SrS·CeSm-фосфора. Верхняя кривая соответствует высвечиванию, начатому через 30 мин. после возбуждения, средняя — через 3 часа, нижняя — через 120 час.

### б. Высвечивающее действие возбуждающих лучей

Освобождение электронов с уровней локализации может производиться лучами весьма различных длин волн. Каждый фосфор обладает характерным спектром поглощения, соответствующим оптическому высвечиванию. Существуют некоторые фосфоры, которые высвечиваются под действием самих возбуждающих лучей. В этом случае возбуждающий свет, с одной стороны, производит выделение электронов, а с другой стороны, эти электроны, после их локализации, могут освобождаться с уровней локализации лучами той же длины волны, какой производилось возбуждение. У фосфоров описанного типа возбуждающие лучи, освобождая от электронов глубокие уровни локализации, ограничивают аккумуляционную способность фосфора[32]. В слабой степени это явление наблюдается у многих веществ, в сильной степени — лишь у немногих.

### в. Световые суммы термического и оптического высвечивания

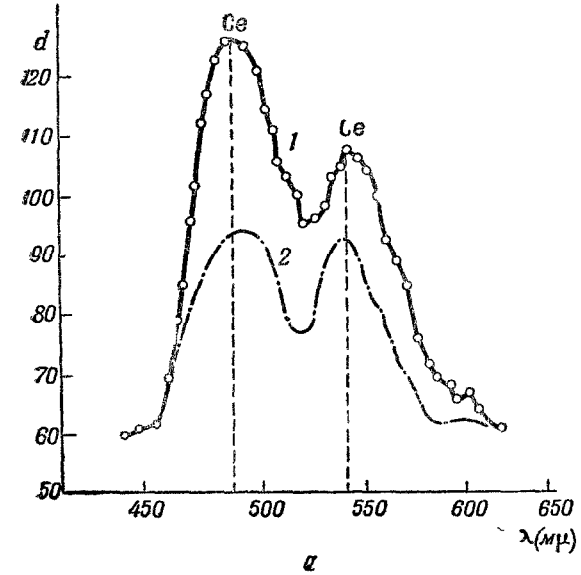
Опыт показывает, что возбуждённый фосфор может быть переведён в невозбуждённое состояние как нагреванием, т. е. термическим путём, так и с помощью облучения инфракрасными лучами, т. е. оптическим путём. Однако эти два способа высвечивания фосфора существенно отличаются друг от друга в двух отношениях.

1. Спектральный состав излучения при оптическом и термическом высвечивании нередко оказывается различным[31]. На рис. 17, *а* и *б* представлены спектры излучения SrS·Ce, Sm, La-фосфора. Рис. 17, *а* даёт спектр излучения при оптическом высвечивании, рис. 17, *б* — при термическом высвечивании. Как видно из рис. 17, *б*, при термическом высвечивании спектр состоит из отдельных полос, принадлежащих самарию. На рис. 17, *а* спектр состоит из одной широкой полосы, лежащей в синей части спектра; эта полоса излучения принадлежит церию.

2. Количество света, излучаемого фосфором до полного высвечивания, при оптическом и термическом высвечивании оказывается неодинаковым. Это количество света, выраженное числом излучаемых квантов, называется квантовой световой суммой.

Световые суммы оптического и термического высвечивания могут отличаться в несколько раз[30, 33, 34]. При отсутствии оптического тушения, о котором речь будет ниже, оптическая световая сумма обычно больше, чем термическая (рис. 18).

Из сказанного следует, что различие методов освобождения локализованных электронов приводит к различию хода рекомби-



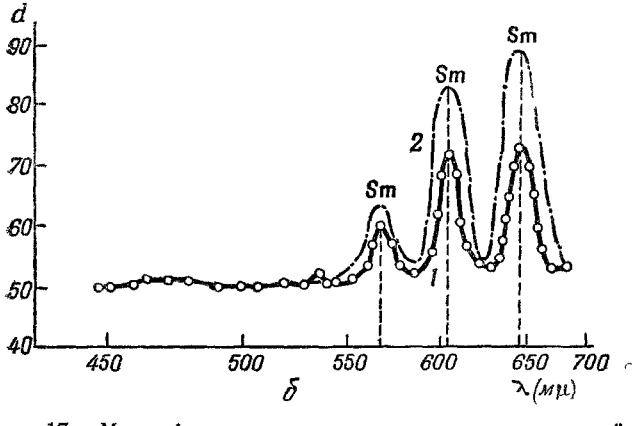




Рис. 17. Микрофотограммы спектров: *а* — оптической вспышки SrS·Ce,SmLa-фосфора (*1* — при 20° С; *2* — при 110° С); *б* — термического высвечивания SrS·Ce,Sm,La-фосфора (*1* — в области от 0 130° С; *2* — от 110 до 190 °С).

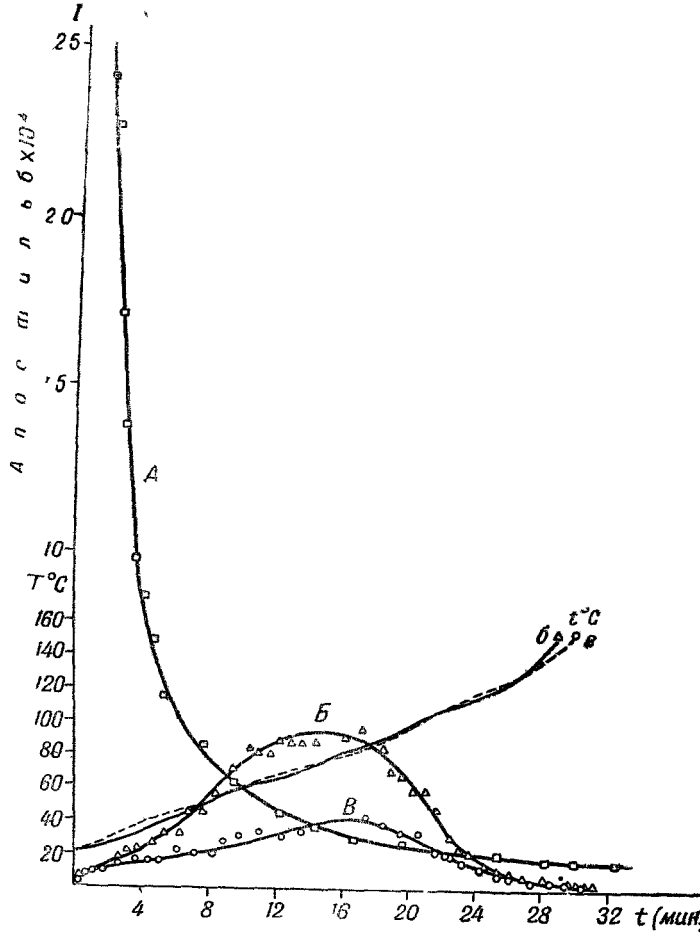



Рис. 18. Сравнение световых сумм оптической вспышки и фосфоресценции. Величины световых сумм определяются площадями между осью времени и кривыми оптического высвечивания (*А*) или термического высвечивания (*Б* и *В*). *В* — термическое высвечивание после того, как фосфор наполовину был высвечен оптическим путём. Кривые *б* и *в* дают ход изменения температуры в течение опытов *Б* и *В*.

нации, которая сопровождается в первом случае возбуждением ионов церия, во втором — возбуждением ионов самария. Повидимому, вся кинетика процесса — самое перемещение электронов по кристаллу — в этих двух случаях освобождения локализованных электронов неодинакова.

## 8. О ВЫХОДЕ СВЕЧЕНИЯ И ЯВЛЕНИЯХ ГАШЕНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

### а. Определение выхода свечения кристаллофосфоров

Понятия энергетического выхода $\mathcal{B}_э$ люминесценции, как отношения энергии излучаемого света $\varepsilon_л$ к энергии поглощённого света $\varepsilon_п$:

$$\mathcal{B}_э = \frac{\varepsilon_л}{\varepsilon_п}, \tag{15}$$

или квантового выхода $\mathcal{B}_к$, как отношения числа излучаемых квантов $N_л$ к числу поглощённых квантов $N_п$:

$$\mathcal{B}_к = \frac{N_л}{N_п}, \tag{16}$$

введены в учение о люминесценции С. И. Вавиловым[35]. Это — важнейшие величины, характеризующие способность вещества превращать поглощаемую энергию в свет люминесценции (вместо обычного, не всегда удобного, обозначения выхода буквами $\eta$ или $\rho$, мы приняли здесь обозначение буквой $\mathcal{B}$). С. И. Вавилов определил абсолютное значение выхода для ряда растворов люминесцентных веществ и установил закон, носящий его имя: в области больших частот квантовый выход постоянен, а энергетический выход возрастает пропорционально длине волны возбуждающего света; при дальнейшем увеличении длины волны возбуждающего света в области частоты максимума спектра люминесценции происходит быстрое падение выхода, значение которого понижается до нуля; в промежуточной области на некотором интервале частот выход остаётся постоянным.

Для установления величины выхода приходится определять величину поглощённой энергии. Это определение для кристаллофосфоров трудно выполнимо, так как последние представляют собой порошки, сильно рассеивающие свет. При непосредственном облучении поверхности, покрытой фосфором, большая часть падающего света не поглощается, а рассеивается, и сколько-нибудь точное определение количества поглощённой энергии становится невозможным. Поэтому в громадном большинстве

случаев при изучении влияния различных факторов на свечение кристаллофосфоров ограничиваются относительным измерением яркости. Удовлетворительные измерения абсолютных величин выхода были произведены лишь несколько раз. Из них мы можем отметить измерения выхода цинк-сульфитных и силикатных фосфоров, произведенные В. В. Антоновым-Романовским и С. М. Эпштейном [37].

Метод Антонова-Романовского и Эпштейна состоял в исследовании свечения фосфора, нанесённого на внутреннюю поверхность шара, имевшего два отверстия (рис. 19). Через одно из отверстий свет направлялся внутрь шара, через второе отверстие производилось наблюдение. Первоначально в шар направлялся пучок возбуждающего света. Он частично поглощался при его первом падении на фосфор непосредственно против отверстия, частично же рассеивался и, поглощаясь в других местах внутренней поверхности шара, возбуждал в них фосфор. Свет люминесценции, возбуждённой внутри шара, после многократных отражений выходил наружу. Интенсивность возбуждающего света, входившего в шар через первое отверстие, и света люминесценции, выходившего наружу через второе отверстие, измерялась термоэлементом. Для внесения поправки на поглощение люминесценции, происходившее в шаре при многократных отражениях, внутрь шара отдельно направлялся поток видимого света того же спектрального состава, как и свет люминесценции, и определялся поток света, выходившего из второго отверстия. Очевидно, что энергетический выход свечения в первом приближении равен:

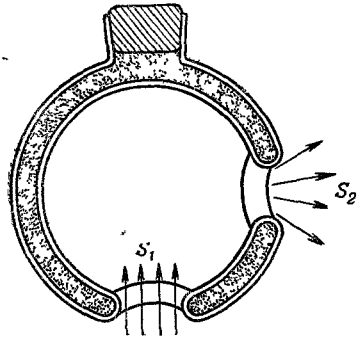


Рис. 19. Шар с фосфором для определения абсолютной величины выхода.

$$\mathcal{B}_э = \frac{I_л}{J_в} \frac{J_{ло}}{J_л}, \tag{17}$$

где $I_л$ — интенсивность света люминесценции, выходившего из шара, $J_в$ — интенсивность возбуждающего света, попадавшего в шар, $J_{ло}$ — интенсивность падавшего в шар видимого света, спектрально близкого к свету люминесценции и $J_л$ — интенсивность видимого света, выходившего из шара. Описанным способом для $ZnS \cdot Cu$ и $Zn_2SiO_4 \cdot Mn$-фосфоров было найдено максимальное значение энергетического выхода $\mathcal{B}_э \approx 0{,}6$. Таким образом, при фотовозбуждении квантовый выход может быть близким к единице. Однако, как указывалось уже выше, величина квантов люминесценции зна-

чительно меньше величины квантов возбуждающего света, вследствие чего даже при квантовом выходе, равном единице, энергетический выход свечения почти всегда значительно меньше единицы. Стоксовские потери нередко составляют более 50%.

При корпускулярном возбуждении энергетический выход люминесценции обычно невелик; так, по не очень точным данным, энергетический выход свечения при катодном возбуждении измеряется немногими процентами. При возбуждении α-лучами энергетический выход равен около 4%. Значительно меньше энергетический выход при возбуждении γ-лучами. В этом последнем случае яркость свечения фосфоров чрезвычайно мала, что является следствием не только малого выхода люминесценции, но также и большой проницательной способности γ-излучения, вследствие чего лишь незначительная доля γ-квантов поглощается даже толстыми слоями фосфора.

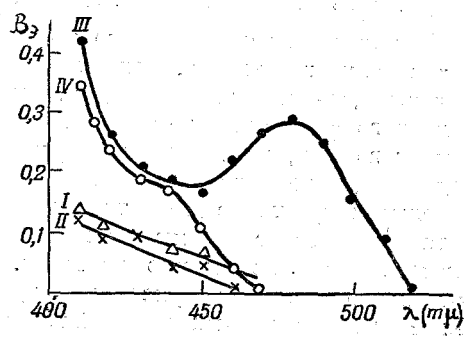



Рис. 20. Относительный энергетический выход люминесценции кристаллофосфоров: *I*—ZnS·Cu $10^{-4}$, Co; *II*—ZnS · Cu $10^{-5}$, Co; *III* — ZnS·CdS 0,25; *IV* — ZnS·Cu $10^{-4}$.

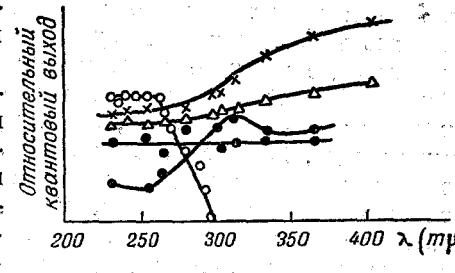



Рис. 21. Квантовый выход люминесценции кристаллофосфоров: *I*—силикат цинка; *II*—ZnS, сильное возбуждение; *III*—ZnS, слабое возбуждение; *IV* — ZnS·CdS, сильное возбуждение; *V*—ZnS CdS, слабое возбуждение.

Из других методов определения выхода свечения следует указать изящный метод определения выхода при возбуждении в длинноволновой части полосы поглощения, предложенный С. И. Вавиловым и осуществлённый М. Н. Аленцевым[40]. Главным затруднением измерений света люминесценции при возбуждении её длинноволновыми лучами является смешение её лучей с лучами видимого света того же спектрального диапазона. В методе С. И. Вавилова это затруднение обходится тем, что на светящийся фосфор направляется интенсивный поток инфракрасных лучей, тушащий люминесценцию. Тогда разность первоначальной яркости фосфора и яркости при одновременном действии инфракрасных лучей даёт яркость свечения люминесценции. С помощью этого метода М. Н. Аленцев под руководством С. И. Вавилова исследовал зависимость

относительного энергетического выхода от длины волны возбуждающего света. Полученные им кривые изображены на рис. 20. На рис. 21 приводятся измеренные М. Н. Аленцевым кривые зависимости квантового выхода некоторых люминофоров от длины волны возбуждающего света при ультрафиолетовом возбуждении.

### б. Зависимость выхода от состава фосфора

Выход свечения естественно зависит от состава фосфора и методов его приготовления. Для получения ярко светящегося фосфора, обладающего хорошим выходом, необходимо соблюдение определённого соотношения между количествами его составных частей: основного вещества, активатора и плавня, а также применение надлежащей технологии приготовления фосфора. Роль и влияние отдельных факторов теоретически ещё недостаточно выяснена, хотя практические приёмы и рецептура приготовления для многих классов фосфоров хорошо известны. Оптимальные условия приготовления типичных кристаллофосфоров были указаны в § 4. Ниже мы остановимся на влиянии случайных примесей и малых добавок.

### в. Влияние посторонних примесей

Давно было замечено, что яркое свечение фосфоров получается лишь в случае высокой чистоты исходных препаратов. Отсюда было сделано естественное заключение, что многие вещества, внедряясь в фосфор в виде случайных ничтожных примесей, производят гасящее действие и уменьшают выход люминесценции. Дальнейшими опытами было выяснено, что гасящее действие производят ионы тяжёлых металлов, особенно железа, никеля, кобальта, платины и др. Многие из этих гасителей люминесценции, которые называются *люминесцентными ядами*, сами могут служить активаторами. Таким образом, гасящее действие сводится здесь к взаимодействию ионов тяжёлых металлов, каждый из которых в подходящих условиях сам может давать излучение.

Некоторые из этих металлов оказывают очень сильное действие. Так, например, железо, взятое в количестве $10^{-6}$ грамма на грамм основного вещества, оказывает уже сильное тушащее действие.

Особенно интересно взаимодействие ионов цинка и марганца в ZnS·Mn-фосфорах [55]. Известно, что чистый сернистый цинк даёт голубое свечение, вызванное присутствием нейтральных атомов цинка. Прибавление небольших количеств марганца — $10^{-4}$ грамма на грамм основного вещества — вызывает чрезвычайно сильное ослабление голубого свечения цинка. Свечение самого марганца при таких его концентрациях ещё почти незаметно. Марганец действует, как яд, по отношению к свечению цинка. При больших концентрациях марганец ещё с большей силой гасит свечение цинка;

однако вместе с тем, взамен свечения цинка, возникает довольно яркое свечение марганца, которое становится единственным при больших концентрациях марганца. Здесь марганец выступает уже в качестве конкурента цинка по использованию энергии, поглощённой кристаллической решёткой. Он отбирает её у решётки значительно интенсивнее, чем цинк, поэтому при слабых возбуждениях светит почти исключительно марганец и общее излучение имеет оранжевый цвет. При возрастании интенсивности возбуждения все центры свечения марганца постепенно приходят в возбуждение и яркость марганцевого свечения стремится к насыщению. С этого момента энергия, поглощаемая кристаллической решёткой, начинает интенсивно передаваться на цинк, голубое свечение которого быстро возрастает. Такое взаимодействие цинка и марганца изображено на рис. 22, где по оси абсцисс отложены интенсивности возбуждения, а по оси ординат — интенсивности свечения: цинка — кривая *I* и марганца — кривая *II*.

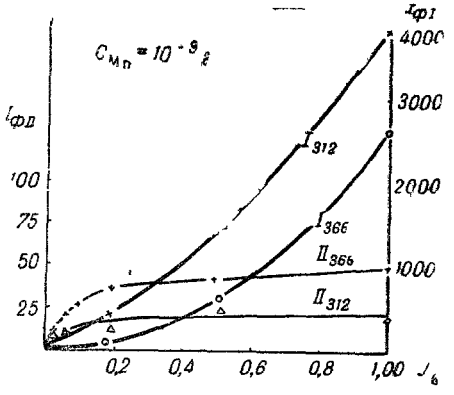



Рис. 22. Взаимодействие центров свечения цинка и марганца в ZnS·Mn-фосфоре: *I* — кривые свечения цинка, *II* — кривые марганца. Возбуждение линиями Hg с $\lambda = 312$ и 366 mμ.

Вопрос о том, действуют ли эти ионы активаторов друг на друга через посредство ячеек кристаллической решётки основного вещества, будучи распределены в кристаллофосфорах статистически равномерно и независимо друг от друга по всему объёму кристалла, или образуют химически связанные комплексы, в полном объёме ещё не решён. Могут быть, однако, отмечены случаи, когда ионы тяжёлых металлов следует считать непосредственно связанными друг с другом и образующими комплексные соединения. Подобные образования комплексов происходят в фосфорах с двойными и тройными активаторами из редких земель[31].

### г. Температурное гашение

Выход свечения кристаллофосфоров сильно зависит от температуры. Мы видели выше, что каждая полоса свечения развивается наиболее интенсивно в определённом температурном интервале. При температурах ниже оптимальной происходит замораживание части выделяющихся электронов. При температурах выше оптимальной излучение уменьшается вследствие возникновения

температурного гашения. Причина этого явления в настоящее время ещё недостаточно выяснена. Во всяком случае для возникновения температурного гашения нужна некоторая дополнительная энергия, подводимая к электрону. Таким образом, возможны два процесса освобождения электрона с локального уровня. Если электрон получает дополнительную энергию $\Delta\varepsilon_1$, то, освободившись, он переходит в полосу проводимости, после чего наступает излучение. Если же электрон получает энергию $\Delta\varepsilon_2$, то возникает явление гашения. Таким образом, выход свечения определяется отношением

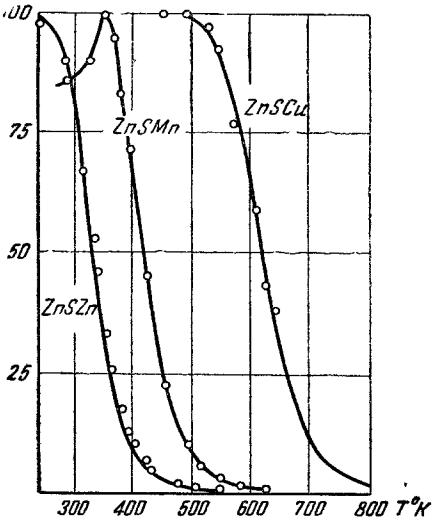



Рис. 23. Кривые температурного гашения цинк-сульфидных фосфоров.

$$\mathcal{B} = \frac{A}{A+B} \text{ и}$$

$$\mathcal{B} = \frac{1}{1+Ce^{-\frac{\Delta(\varepsilon_2-\varepsilon_1)}{kT}}}. \quad (18)$$

Здесь $A$ и $B$ — числа, выражающие соответственно вероятности оптического высвечивания и гашения. Соотношение (18) проверялось в нескольких случаях и оказалось хорошо согласующимся с опытом. Так, В. А. Ястребов проверял его для гашения цинк-сульфидных фосфоров (рис. 23)[41], В. Е. Лошкарёв[42] — для случая гашения инфракрасного свечения закиси меди и Ф. И. Вергунас и Ф. Ф. Гаврилов[43] — для случая гашения свечения окиси цинка.

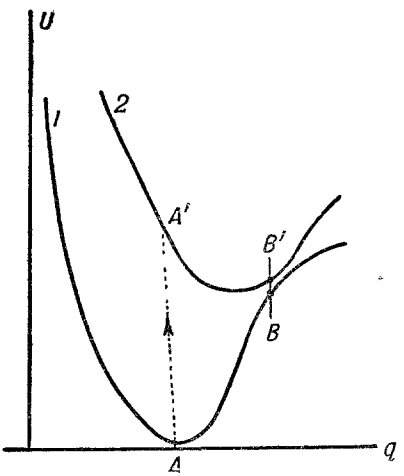



Рис. 24. Возможное расположение потенциальных кривых возбуждённого и невозбуждённого фосфора, поясняющее возникновение температурного гашения.

Зейтц и Мотт[44] для пояснения этого явления предлагают использовать специальное расположение потенциальных кривых,

возбуждённого и невозбуждённого состояния (рис. 24). Правые ветви этих кривых пересекаются, что даёт возможность электрону, находящемуся на верхней потенциальной кривой, при интенсивных колебаниях ядер без излучения перейти на нижнюю потенциальную кривую. Подобная схема, заимствованная из теории свечения молекул, возможна в случае кристаллофосфоров лишь в том случае, если тушение производится на локализованных электронах, причём локализация осуществляется вблизи ионизованных центров, так что безизлучательный переход на нижнюю потенциальную кривую соответствует рекомбинации без оптического возбуждения соответствующего иона.

Заметим, что другое объяснение гашения непосредственными соударениями возбуждённого электрона с окружающими частицами и передачей этим последним энергии возбуждения встречает трудности, так как величина энергии возбуждения очень велика, порядка 50 $kT$ и больше. Передача такой большой энергии в единичном акте соударения теоретически невероятна, она может происходить лишь при одновременном соударении с очень многими частицами. Э. И. Адирович указал возможность устранить эту трудность. В его теории передача электронной энергии кристаллу происходит не в единичном акте, а постепенно[50].

### д. Оптическое гашение

Подобно тому как температурному высвечиванию соответствует оптическое высвечивание, так и температурному гашению соответствует оптическое гашение. Поглощение возбуждённым фосфором добавочного светового кванта может приводить не только к освобождению электронов с их мест локализации с последующим излучательным переходом, но и к переходам электронов, не сопровождаемым излучением. Это явление оптического гашения известно давно. С качественной стороны оно исследовалось неоднократно. Особенно сильно явление развито у фосфоров группы сернистого цинка. Подробное количественное исследование оптического гашения CaS·Ni и главным образом ZnS·Cu и ZnS·CdS·Cu-фосфоров было выполнено В. В. Антоновым-Романовским и автором[45]. Было показано, что величина эффекта гашения определяется экспозицией $\theta = Jt$ — произведением интенсивности действующего света $J$ на длительность действия $t$. При заданной экспозиции величина гасящего действия является функцией длины волны гасящих лучей.

В некоторых случаях одними и теми же лучами можно вызвать как вспышку свечения, т. е. ускоренное высвечивание фосфора излучательным путём, так и гашение фосфора, т. е. высвечивание фосфора безизлучательным путём. Как и вспышка свечения, явление гашения может быть применено для фотографических целей. Примеры подобного использования этого явления даны ниже.

## 9. СВЕЧЕНИЕ КРИСТАЛЛОФОСФОРОВ И ФОТОПРОВОДИМОСТЬ

Рекомбинационная теория свечения кристаллофосфоров предполагает выделение электронов в момент возбуждения, т. е. наличие внутреннего фотоэффекта. Появление фотоэлектронов внутри кристаллов должно вызывать изменение их фотопроводимости и диэлектрической постоянной. Выделение электронов при возбуждении может также обнаруживаться в виде внешнего фотоэффекта в момент возбуждения, причём при измерении длины волны возбуждающих лучей должен наблюдаться параллелизм в развитии фотоэффекта и свечения под действием лучей каждой определённой длины волны. Наконец, наложение электрического поля большой величины на возбуждённый фосфор должно вызывать перемещение электрических зарядов и, в частности, освобождение локализованных электронов, т. е. приводить к вспышке свечения.

Все указанные явления действительно наблюдались различными авторами: так Шмидт[46] наблюдал сильные вспышки свечения при наложении электрического поля на затухающий CdS·Mn-фосфор.

В последнее время действие электрического поля на свечение цинк-сульфидных фосфоров подробно изучал Дестрио[47].

Изменение электропроводности фосфоров в момент их облучения наблюдалось многими авторами. Можно считать установленным, что типичные кристаллофосфоры относятся к полупроводникам и имеют электропроводность, в десятки тысяч раз большую, чем электропроводность люминофоров, обладающих свечением типа дискретных центров. В последнее время вопросами связи между электропроводностью и люминесценцией занимались В. Е. Лошкарёв[42], Д. В. Гуревич и Н. А. Толстой и П. П. Феофилов[48]. Они исследовали явления фотопроводимости сернистого кадмия и установили, что кинетика изменения световой суммы фосфоресценции в широкой области совпадает с кинетикой фотопроводимости. Число возбуждённых электронов, определяющих величину световой суммы, оказалось пропорциональным числу возбуждённых электронов, определяющих фотопроводимость, а закон изменения световой суммы с точностью до постоянных совпал с законом изменения фотопроводимости. См. также[49].

## 10. СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О КИНЕТИКЕ СВЕЧЕНИЯ

### а. Общая схема кинетики свечения кристаллофосфоров

Выше были описаны разнообразные явления свечения кристаллофосфоров. Их чрезвычайная сложность, а также сложность строения самих кристаллофосфоров не позволили до настоящего времени построить количественную теорию явления; имеется лишь

общая схематическая картина кинетики свечения, которая оказывается полезной при уяснении сущности наблюдаемых на опыте явлений. В настоящем разделе суммируются рассмотренные ранее экспериментальные факты и отдельные, высказывавшиеся в процессе их описания теоретические положения, и на основе их производится описание современных представлений о кинетике свечения.

При попытках построения теории явления необходимо учитывать следующие указанные выше главнейшие свойства свечения кристаллофосфоров: 1. Одновременное существование нескольких свечений с одинаковым спектральным составом, но с совершенно различной длительностью: кратковременные процессы, длящиеся миллионные или тысячные доли секунды, и длительные процессы, длящиеся часами. 2. Возможность одновременного существования свечений различного спектрального состава. 3. Сложный гиперболический ход затухания свечения. 4. Существование глубокой связи между явлениями свечения и фотопроводимости. 5. Возможность возбуждения свечения частотами, принадлежащими различным областям поглощения, причём спектры поглощения в большинстве случаев не связаны ни по форме, ни по положению со спектрами излучения.

Первые попытки теоретического разъяснения явления строились на представлении о существовании внутри фосфора нескольких сортов центров свечения — длительных и кратковременных, — каждый из которых давал свечение, затухающее экспоненциально, но сумма таких экспонент подбиралась в соответствии со сложным законом затухания длительного свечения. Обычно этого удавалось дистигать наложением 3—4 экспонент. Описанная картина явлений не могла сохраниться, как в силу существования электропроводности кристаллофосфоров, непосредственно связанной с возбуждением, так и в силу противоречивости представления о строении центров, которые описывались как некоторые изолированные места фосфора, содержащие огромное число (иногда сотни тысяч) ионов решётки. Совершенно очевидно, что при таком строении центров не было никаких оснований ограничиваться двумя или тремя сортами центров, а следовало предположить существование практически непрерывного ряда центров, отличающихся по своей величине.

Существенно иные представления лежат в основе рекомбинационной теории процесса. Выделение электрона в момент возбуждения внутри кристаллической решётки объясняет связь свечения кристаллофосфоров с явлениями фотопроводимости. Однако простейшая схема рекомбинационного процесса, сводящаяся к рассмотрению сопровождающейся излучением непосредственной рекомбинации возбуждённых электронов и ионов, оказывается недостаточной. Как мы видели выше, эта схема для закона

затухания даёт гиперболу второго порядка, которая не может объяснить одновременное существование длительного и кратковременного процессов и в громадном большинстве случаев не выражает истинного хода затухания свечения.

Поэтому современная рекомбинационная теория допускает существование двух видов рекомбинации возбуждённых электронов. В первом рекомбинация происходит непосредственно и протекает поэтому быстро, во втором — до момента рекомбинации происходит один или несколько захватов электронов особыми местами кристаллической решётки, откуда электроны могут освобождаться лишь при воздействии извне.

Внутренние состояния кристаллофосфора рассматриваются в свете современной теории твёрдого тела. Принимается, что глубокие энергетические уровни частиц, образующих кристаллическую решётку, заполнены электронами и располагаются у каждой частицы отдельно; высокие же уровни отдельных ионов сливаются между собой и простираются на весь кристалл. Довольно значительная ширина образующихся таким образом зон возможных энергетических состояний увеличивается по мере возрастания номера зоны. Ширина зоны обусловлена расщеплением отдельных уровней под влиянием сильного внутреннего поля кристалла, а также в результате квантовомеханического взаимодействия ионов кристалла.

Часть нижних зон, лежащих ближе к ионам кристалла, оказывается заполненной электронами. Над последней заполненной зоной расположен ряд зон, принадлежащих различным катионам. Энергетическое расстояние между последней заполненной зоной и первой пустой столь значительно, что электроны из заполненной зоны могут подниматься в незаполненную только в результате оптического возбуждения. Электрон, попавший в пустую зону, может передвигаться по всему кристаллу. Эти движения электрона весьма быстро приводят его к рекомбинации с одним из ионов кристалла или к встрече с особым местом решётки. Рекомбинация вызывает свечение, которое состоит, повидимому, в возбуждении одного из ионов кристалла и в дальнейшем в его излучении; эта непосредственная рекомбинация объясняет возникновение мгновенного свечения. При встречах с особыми местами кристаллической решётки электрон локализуется, что ведёт к задержке рекомбинации и объясняет возникновение длительного свечения. Особыми местами решётки являются места значительных её деформаций. Последние вызываются прежде всего внедрением атомов активатора; таким образом, атомы активатора, образующие центры свечения, являются в то же время местами, поблизости которых происходит локализация электронов. Структура центров свечения в настоящее время мало исследована, однако она совершенно не похожа на предполагавшуюся ранее структуру центров. В состав центра све-

чения, повидимому, входит атом или ион активатора и ближайший прилегающий к нему объём кристалла, деформированный включением иона активатора. Возможно также, что в состав центра входят анионы плавня, так как опыт показывает, что спектр свечения существенно зависит от плавня.

Наиболее вероятно, что излучение возникает не в самый момент рекомбинации, а несколько позже; рекомбинация производит возбуждение иона активатора, которое происходит за счёт

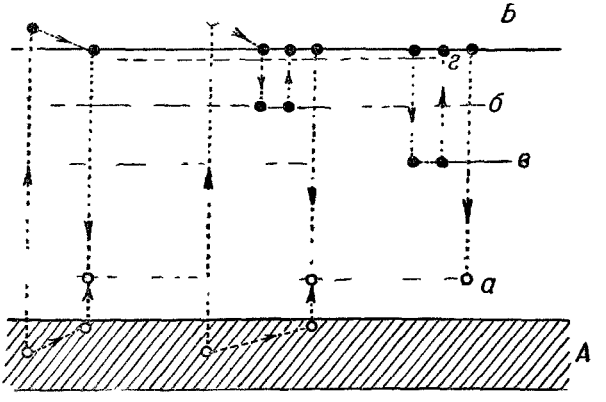



Рис. 25. Схема кинетики процессов кратковременного и длительного свечений и оптического гашения кристаллофосфоров.

энергии рекомбинирующихся частиц. В дальнейшем наступает высвечивание возбуждённого иона.

Описанная кинетика свечения может быть представлена одной из следующих схем[2, 28]. На рис. 25 изображена верхняя заполненная зона *А* и самая нижняя из незаполненных зон *Б*. Отдельными чёрточками *а*, *б*, *в*, *г* указаны энергетические уровни деформированных мест решётки, создаваемых различными включениями и, прежде всего, присутствием активатора. Уровни *а* расположены недалеко от зоны *А* и легко обмениваются в ней электронами. При наличии свободного места в зоне *А* электрон легко может спуститься с уровня *а* и заполнить его свободное место. С другой стороны, электроны из зоны проводимости при движении по этой зоне могут попадать в потенциальные ямы, соответствующие уровням *б*, *в*, *г*. Возвращение электронов в зону проводимости происходит при поглощении ими добавочной энергии. С точки зрения описываемой схемы свечение протекает следующим образом: при возбуждении лучами, относящимися к области поглощения основного вещества кристаллофосфора, освобождённый при поглощении светового

кванта электрон переносится из зоны *А* в зону *Б*. Образовавшийся в зоне *А* положительный заряд постепенно перемещается к верхней границе этой зоны путём последовательного замещения образовавшегося положительно заряженного места электронами, расположенными выше, в зоне *А*. Положительный заряд, находящийся на поверхности зоны *А*, рекомбинирует с электроном, спускающимся с уровня *а*. Этот спуск равносилен подъёму положительного заряда, изображённого кружком. Таким образом, в результате описанной диффузии положительного заряда активатор получает положительный заряд.

Рассмотренный процесс относится к тому случаю, когда поглощение производится основным веществом. Если же поглощение производится самим активатором, то положительный заряд образуется сразу же в результате поглощения и переноса электрона от атома активатора в зону проводимости.

Рассмотрим теперь движение отрицательного заряда, освобождённого поглощением света. Этот заряд перемещается в зоне проводимости, и дальнейшая судьба его может быть различной. Он может или непосредственно рекомбинировать из зоны проводимости с одним из ионизованных центров, находящимся на уровне *а*, что ведёт к возникновению мгновенного свечения, или спуститься на очень мелкие уровни *г*, откуда тотчас же тепловым движением выбрасывается назад в зону проводимости, или опуститься на более глубокие уровни *б* и *в*. Падение электрона на уровни *г* несколько замедляет высвечивание, однако этот процесс также кратковременен; падение электронов на уровни *б* вызывает сильное замедление процесса высвечивания; при попадании электрона на очень глубокие уровни *в* он может освободиться лишь в результате поглощения фотона или сильного нагревания фосфора. Электроны, возвращающиеся в зону проводимости с уровней локализации и рекомбинирующие с ионами, дают длительное свечение.

Описанная картина, несомненно, сильно схематизирована. Здесь взяты лишь типичные сорта уровней локализации. В реальной обстановке может иметься несколько сортов активаторов, может быть несколько зон проводимости и сильный разброс глубин каждой из систем уровней. Всё это крайне осложняет процесс свечения.

### б. Расчёт кинетики свечения для случая идеализированной схемы кристаллофосфора

Несмотря на явно упрощённый характер описанной выше схемы свечения кристаллофосфоров, проведение в соответствии с нею количественных расчётов кинетики свечения представляет непреодолимые трудности. Дальнейшие упрощения схемы заключаются

в допущении существования одной системы уровней локализации, обладающих определённым значением глубины.

Система дифференциальных уравнений, соответствующая и этой схеме, всё же ещё столь сложна, что до последнего времени в общем виде оставалась нерешённой. Э. И. Адирович[50] ввёл физически оправданные допущения и получил решение задачи, достаточно точное в рамках данной упрощённой схемы. Приводим систему уравнений кинетики свечения и её решение, предложенное Э. И. Адировичем. Обозначим через $N$ число электронов в зоне проводимости, $\nu$ — число электронов на уровнях локализации, $\nu_1$ — полное число уровней локализации, $n$—число ионизованных центров, $A_1$ — вероятность рекомбинации электрона с ионом при единичной концентрации тех и других, $A_2$ — вероятность локализации электрона из зоны проводимости на одном из уровней. Тогда, рассматривая отдельно баланс электронов в зоне проводимости, на уровнях локализации и изменения числа ионизованных центров, находим следующую систему трёх дифференциальных уравнений:

$$\left.\begin{aligned} \frac{dN}{dt} &= p\nu - A_2 N(\nu_1 - \nu) - A_1 N n_1, \\ \frac{d\nu}{dt} &= -p\nu + A_2 N(\nu_1 - \nu), \\ \frac{dn}{dt} &= -A_1 N n. \end{aligned}\right\} \qquad (19)$$

Первое уравнение учитывает то обстоятельство, что изменение числа электронов $dN$ в зоне проводимости равно разности числа электронов, поступающих в зону проводимости с уровней локализации ($p\nu\, dt$) и чисел локализующихся и рекомбинирующих электронов $-A_2 N(\nu_1 - \nu)\, dt$ и $-A_1 N n\, dt$.

Второе уравнение указывает на то, что изменение числа электронов на уровнях локализации равно разности чисел локализующихся электронов $A_2 N(\nu_1 - \nu)\, dt$ и электронов, уходящих с уровней локализации в зону проводимости $-p\nu\, dt$. Наконец, величина $dn$ определяет изменённые числа ионизованных центров. Физически обоснованным является здесь предположение о малости величин $N$ и $\frac{dN}{dt}$. Если $\frac{dN}{dt}$ близко к нулю, то первое уравнение системы (19) даёт возможность найти выражение $N$ через $\nu$ и $n$; далее, подставив это выражение $N$ во второе уравнение системы и зная, что $n = \nu + N \cong \nu$, мы без труда приходим к следующему выражению:

$$(1-\gamma)\lg\frac{n_0}{n} + \gamma\nu_1\left(\frac{1}{n} - \frac{1}{n_0}\right) = pt, \qquad (20)$$

дающему в неявном виде зависимость числа локализованных электронов от времени. Здесь $\gamma = \frac{A_2}{A_1}$.

Выражение (20) при $\gamma = 1$ даёт для $I$ гиперболический закон затухания второго порядка. При $\gamma \neq 1$ ход изменений $I$, рассчитанный по уравнению (20), совпадает с ходом, рассчитанным по формуле Беккереля, на сравнительно широком интервале изменения интенсивности свечения.

### в. О кинетике высвечивания фосфоров с глубокими уровнями локализации

Затухание свечения оптической вспышки, происходящее при длительном действии на фосфор высвечивающих лучей, протекает очень сходно с естественным затуханием. Это вполне понятно, так как в обоих случаях происходит освобождение уровней локализации под действием некоторого постоянного фактора, в данном случае светового потока высвечивающих лучей.

Различие заключается в том, что при оптическом высвечивании глубоких уровней приходится рассматривать не одну, а по крайней мере две системы локальных уровней. Мелкие уровни, заполняясь электронами, служат источниками фосфоресценции. Глубокие же уровни высвечиваются только под действием оптических лучей. Рассмотрение вопроса, произведённое автором[28], показало, что кинетика процесса может быть описана четырьмя дифференциальными уравнениями. Однако экспериментальные исследования привели к заключению, что заполнение глубоких и мелких уровней происходит с одинаковой вероятностью (по крайней мере у класса щёлочноземельных фосфоров, активированных редкими землями). Благодаря этому система четырёх дифференциальных уравнений может быть сведена к системе трёх дифференциальных уравнений. Решение их приводит к выражению:

$$\frac{\nu_0}{\gamma} \ln \frac{\nu_0}{\nu_0 - \nu} + \frac{\gamma - 1}{\gamma} \nu = Jt, \tag{21}$$

где $J$ — интенсивность возбуждающих лучей. Уравнение (21) даёт закон нарастания числа локализованных электронов на глубоких уровнях во время возбуждения фосфора. При $\gamma=1$ выражение (21) переходит в экспоненциальную зависимость:

$$\nu = \nu_0 \left(1 - e^{-\frac{Jt}{\nu_0}}\right), \tag{22}$$

которая, однако, лишь приблизительно описывает нарастание световых сумм вспышки. Практически полное совпадение эксперимен-

тальных результатов с вычислением даёт формула:

$$\nu \cong \frac{\nu_0 Jtx}{1+Jtx}, \qquad (23)$$

где $x$ — масштабный множитель. Формула (23) получена на основании добавочных предположений и потому имеет полуэмпирический характер. Степень точности формулы характеризуется рис. 26, где сплошная кривая даёт ход функции (23), а значками показаны

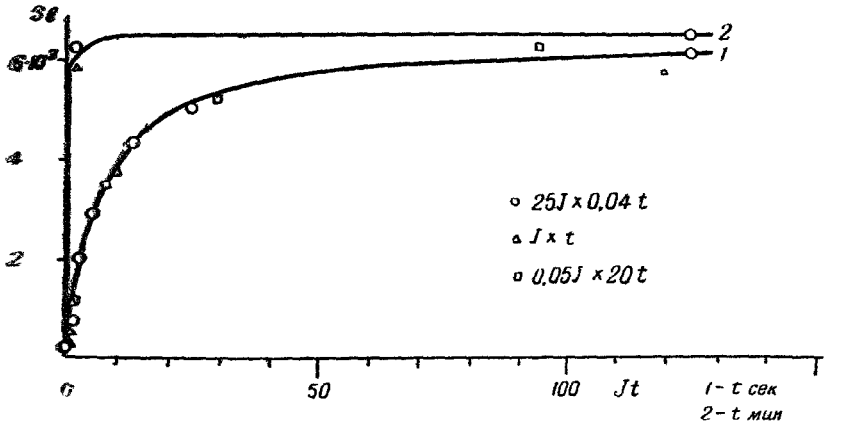



Рис. 26. Нарастание запаса электронов на глубоких уровнях в процессе возбуждения фосфора.

экспериментальные данные. Из тех же дифференциальных соотношений получается качественно правильная картина и для высвечивания вспышечных фосфоров: пропорциональность интенсивности вспышки квадрату аккумулированной фосфором световой суммы, т. е. квадрату числа электронов, локализованных на глубоких уровнях, ход затухания свечения под действием высвечивающих лучей, а также объяснение описываемого ниже явления вторичных фосфоресценций.

## 11. О НЕКОТОРЫХ КЛАССАХ КРИСТАЛЛОФОСФОРОВ

В одной статье нет возможности дать сколько-нибудь полный обзор огромного разнообразия существующих типов кристаллофосфоров и их технических применений. Поэтому мы ограничимся лишь двумя примерами.

### а. Гасящиеся и вспышечные фосфоры

Выше было кратко описано гасящее и высвечивающее действие оптических лучей на уже возбуждённый фосфор.

Под действием световых лучей, главным образом видимых и близких инфракрасных, происходит освобождение возбуждённых

электронов с глубоких уровней локализации, причём в одних случаях освобождённые электроны рекомбинируют без излучения (гасящиеся фосфоры), в других с излучением (вспышечные фосфоры). Изучение этих фосфоров представляет исключительный интерес, так как своеобразие явлений гашения и вспышки позволяет глубоко исследовать кинетику свечения, устанавливать свойства и природу центров свечения и мест локализации. Исследование этих явлений началось в Советском Союзе по инициативе С. И. Вавилова.

В 1934 г. В. В. Антоновым-Романовским и автором были произведены подробные исследования явления оптического гашения на цинк-сульфидных и цинк-кадмий-сульфидных люминофорах. Эти исследования установили основной закон гасящего действия — пропорцио-

Рис. 27. Пример фотокопирования с помощью гасящегося люминофора.

нальность гасящего действия экспозиции гасящих лучей и зависимость чувствительности фосфора от характера его возбуждения. Было найдено, что гасящее действие уменьшается по мере затухания фосфора; при этом за меру гашения принималось выражение $\frac{\Delta S}{S}$, где $S$ — величина аккумулированной фосфором световой энергии, а $\Delta S$ — её изменение под действием высвечивающих лучей. Кривые чувствительности фосфоров к гасящим лучам различной длины волны характерны для светящихся веществ с определённым составом; они обладают одним или двумя максимумами, расположенными в видимой и близкой инфракрасной части спектра.

По идее С. И. Вавилова явление оптического гашения было использовано для упрощённого метода фотокопирования, при котором

устраняется фотографический негативный процесс. Изображение копируемого объекта, сильно освещаемого лучами, гасящими люминесценцию, проектируется на возбуждённый люминесцирующий экран, на котором в местах наибольшего освещения получаются тёмные пятна. Полученное таким образом на экране негативное изображение объекта контактным печатанием переносится на светочувствительную бумагу. Места наибольшего потемнения экрана дают наименьшее почернение бумаги, вследствие чего на бумаге возникает позитивное изображение. Этот метод был разработан Л. А. Винокуровым[51]. Он ведёт к экономии фотографического материала и к значительному ускорению фотокопирования. На рис. 27 воспроизведена фотокопия заглавия отдела книги С. И. Вавилова «Микроструктура света», полученная описанным методом.

### б. Вспышечные фосфоры

Работы со вспышечными фосфорами явились естественным развитием работ с гасящимися фосфорами ([30, 31] и др.). В Советском Союзе они проводились также под общим руководством С. И. Вавилова. Параллельно в США в иной последовательности были произведены аналогичные исследования, приведшие к близким результатам[34, 52, 53].

Многие из сведений, полученных в последние годы при исследовании вспышечных фосфоров, были уже описаны выше. Особенно хорошо явление вспышки выражено у щёлочноземельных фосфоров, активированных комбинацией редких земель, например церием и самарием или европием и самарием. Цвет вспышки определяется одним из активаторов пары. В указанных случаях, в первой паре — церием (зелёное свечение), во второй — европием (оранжевое свечение). Однако яркость вспышки зависит от присутствия второго активатора самария. В его отсутствие фосфоры дают слабую вспышку.

Таким образом, самарий обеспечивает развитие вспышки, почему он и был назван нами активатором вспышки[30]. Как указывалось выше, активаторы этих сложных фосфоров размещаются поблизости друг от друга и образуют комплексные центры. При возбуждении этих фосфоров заполнение глубоких и мелких уровней производится одновременно с равной скоростью, однако световые суммы, запасаемые на глубоких уровнях локализации, гораздо больше, чем световые суммы, запасаемые на мелких[28].

Весьма замечательным фактом является необходимость известной тепловой активации для оптического возбуждения электронов. Самое сильное облучение не может вызвать полного высвечивания фосфора, имеющего низкую температуру. Для высвечивания нужно его нагревание. Это тем более замечательно, что величины оптических

квантов сами по себе совершенно достаточны для освобождения электронов с уровней локализации.

Необходимость предварительной тепловой активации с несомненностью указывает на двухступенчатый характер высвечивания. На рис. 28 изображён ход уменьшения яркости вспышки SrS·Ce,Sm,La-фосфора при понижении температуры [31].

Опыты показывают, что высвечивающее действие является функцией длины волны. Кривая квантового выхода свечения вспышки обычно имеет два максимума: один в инфракрасной и другой —

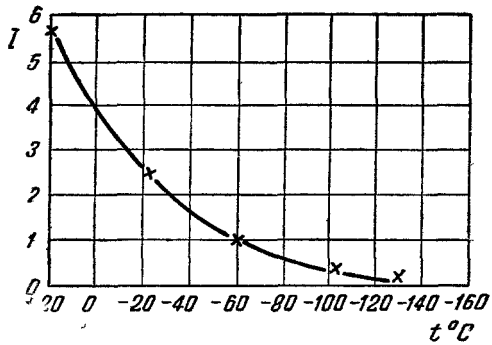



Рис. 28. Изменение величины оптической вспышки при изменении температуры у SrS·Ce,Sm,La-фосфоров.

в видимой части спектра. Положение максимумов выхода не зависит от основного вещества фосфора, а зависит лишь от второго активатора. Таким образом, поглощение связывается с атомами активатора вспышки; в описанных выше фосфорах — с самарием.

Абсолютная величина квантового выхода вспышки, т. е. числа квантов люминесценции, отнесённого к числу квантов поглощённых высвечивающих лучей, довольно высока и достигает $^1/_3$. Это показывает, что электрон, освобождаемый при поглощении высвечивающего кванта, в большинстве случаев сразу рекомбинирует, а не претерпевает многочисленных повторных локализаций, так как в этом последнем случае квантовый выход был бы значительно меньше единицы [2].

Однако некоторая часть электронов, выделившихся с глубоких уровней локализации, всё же претерпевает повторную локализацию на мелких уровнях. Это даёт начало явлению вторичных фосфоресценций, наглядно показывающему существование локальных уровней различной глубины. Вторичная фосфоресценция становится заметной при импульсном воздействии высвечивающих лучей на возбуждённый фосфор с уже затухшей фосфоресценцией. После прекращения импульса и безинерционной вспышки видна длительная

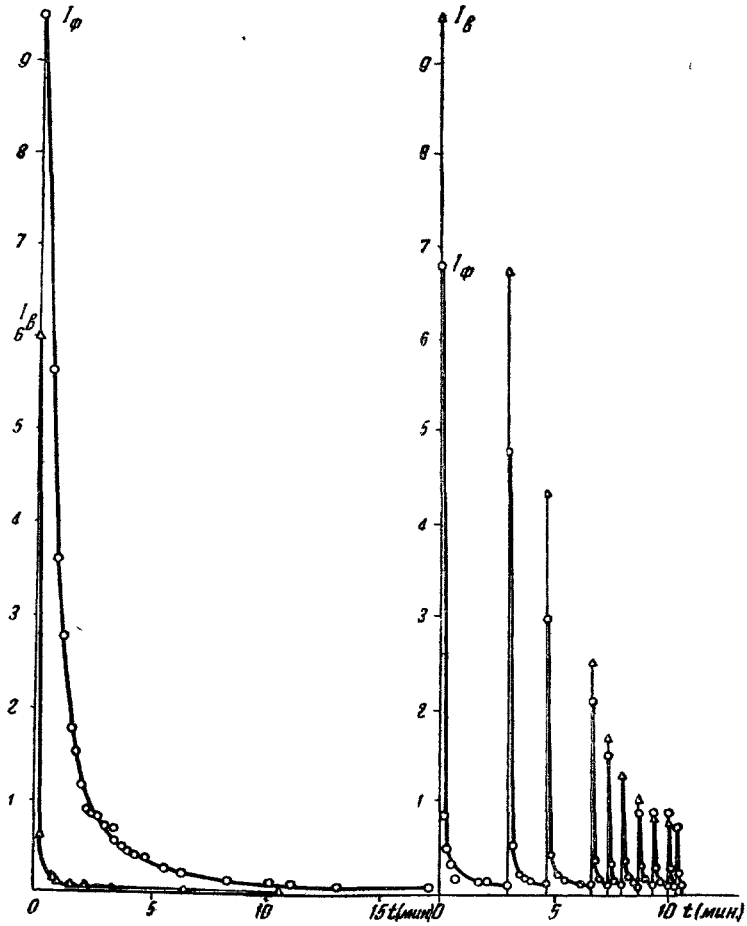
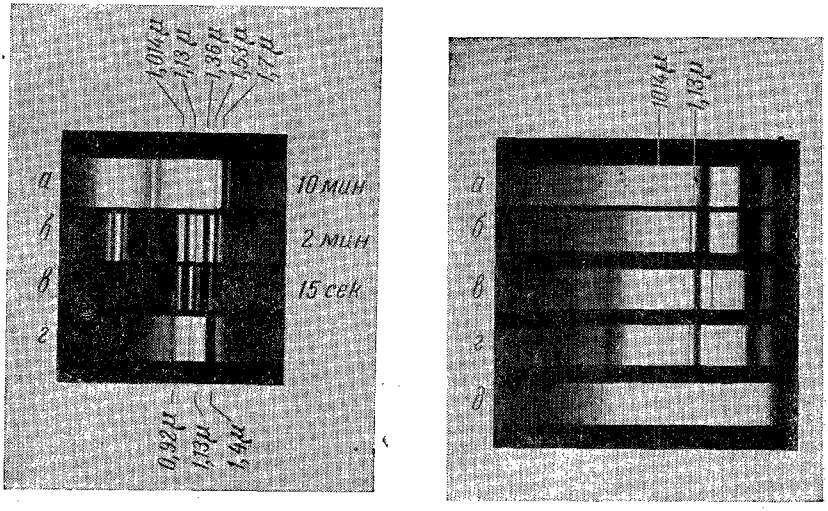



Рис. 29. Явления вторичных фосфоресценций. Слева кривая нормальной фосфоресценции $I_ф$ и кривая оптического высвечивания $I_в$, последняя в масштабе 0,1; справа стрелками в масштабе 0,1 указаны секундные вспышки. Рядом с ними кривые дают затухание вторичных фосфоресценций.

вторичная фосфоресценция. Её естественное объяснение состоит в том, что часть электронов, перенесённых импульсом высвечивающих лучей в полосу проводимости, вновь опускается на мелкие уровни локализации, откуда в дальнейшем освобождается уже тепловым путём. Это явление может быть повторено многократно. Рис. 29 изображает один из таких опытов. Здесь длинными стрелками указаны интенсивности вспышки в момент действия инфракрасных лучей на SrS·Ce,Sm,La-фосфор. Длительность импульса равна одной секунде. Дальнейшие кривые затухания описывают свечение вторичных фосфоресценций. В случае, изображённом на рис. 29, процесс повторялся десять раз [28].




*а* *б*

Рис. 30. Спектры излучения ртутной лампы (*а*) при различном времени экспозиции и спектры поглощения дифенилполиенов (*б*), снятые с помощью вспышечных фосфоров.

Явления вспышек могут применяться для исследования спектров в инфракрасной области. Для этого разложенный свет исследуемого источника направляется на пластинку из люминесцентного вещества, к которой непосредственно прижата фотографическая пластинка. В тех местах фосфора, на которые падает инфракрасное излучение, возникает свечение, которое и фиксируется фотографической пластинкой. Этот способ даёт возможность фотографическим путём изучать инфракрасную область спектра до 1,7 μ. На рис. 30 приведены спектры, полученные таким путём З. Л. Моргенштерн [54].

### в. Ламповые фосфоры

Ещё свыше 20 лет назад, будучи профессором Высшего технического училища, С. И. Вавилов начал опыты по использованию ультрафиолетового излучения газосветных источников света для получения видимого света.

В дальнейшем эти опыты развились в круг широких исследований, производившихся под общим руководством С. И. Вавилова в ряде институтов (Физич. ин-т АН СССР, ВЭИ, ГОИ), которые, независимо от аналогичных работ, проводившихся за рубежом, привели к созданию люминесцентных ламп.

Люминесцентные лампы в их современном виде представляют собою газоразрядную трубку, наполненную парами ртути при низком давлении. Под влиянием возбуждения электронным потоком ртутные пары излучают резонансные линии 2537 и 1849,5 Å. Эти последние поглощаются слоем кристаллофосфоров, нанесённых на внутренние стенки трубок, причём их энергия преобразуется в видимое излучение. Светоотдача ламп зависит от их мощности и достигает 60 *лм/вт* (вместо 16 *лм/вт* у лучших ламп накаливания).

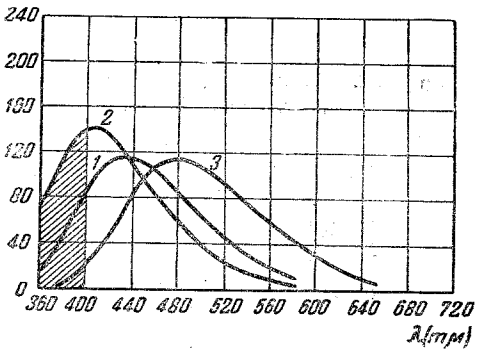



Рис. 31. Спектры вольфраматов.

Спектральный состав излучения ламп в зависимости от технических требований может имитировать рассеянный свет неба, прямой свет солнца или видимую часть спектра лампы накаливания и т. д. Изготовляются люминесцентные лампы дневного, белого и тёплобелого света. Для декоративных целей служат цветные лампы, покрытые фосфорами, дающими излучение лишь в одной спектральной области. Для точного воспроизведения требуемого спектрального состава производят или смешение различных люминофоров с таким расчётом, чтобы их суммарное свечение давало нужный световой эффект, или вырабатывают один фосфор с несколькими активаторами. В качестве отдельных компонентов люминесцентных смесей применяются вольфраматы и цинк-бериллий-силикаты. На рис. 31 представлены спектры различных вольфраматов. Наибольшее значение для ламп имеет вольфрамат магния, дающий широкий спектр излучения с максимумом в голубой части спектра. В качестве жёлто-оранжевого компонента свечения принимается свечение, даваемое цинк-бериллий-силикатом. Спектральный состав свечения этих фос-

форов изменяется в зависимости от относительного содержания бериллия и марганца, перемещаясь по мере увеличения того и другого в оранжевую часть спектра. На рис. 32 представлены спектры различных цинк-бериллий - силикатов, применяемых в лампах. Для получения зелёного свечения в особенности выгоден цинк-силикат, активированный марганцем, дающий свечение с максимумом у 520 mμ.

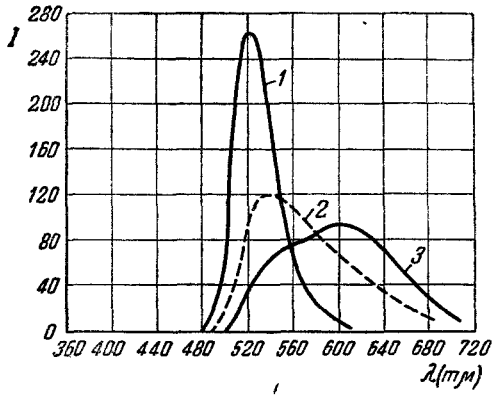



Рис. 32. Спектры цинк-бериллий-силикатов *1* — 0% Be, *2* — 6,5% Be, *3* — 17,2% Be.

Высокая светоотдача может быть достигнута и при нанесении на стенки лампы однокомпонентных люминофоров, обладающих двумя активаторами, комбинация свечения которых и обеспечивает нужный состав излучения. Из этих люминофоров технически наиболее разработан галлофосфат.

На рис. 33 приводятся спектры излучения различных люминесцентных ламп, применяемых для воспроизведения состава различных видов дневного света. Прямоугольниками указано излучение видимых линий ртути, частично проходящее через слой люминесцентного порошка, покрывающего стенки лампы.

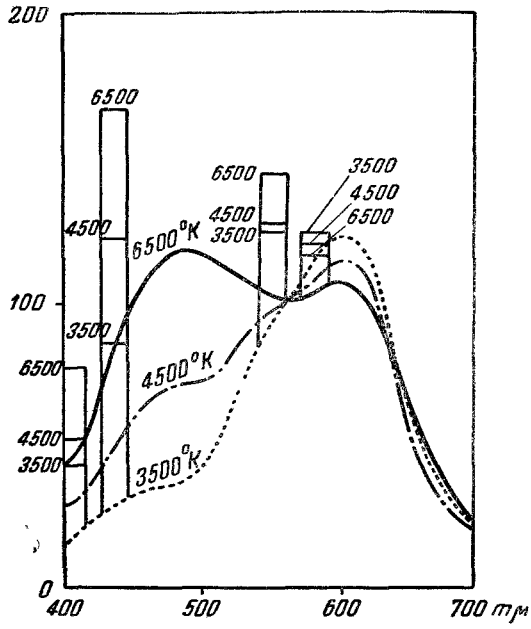



Рис. 33. Спектральный состав излучения различных люминесцентных ламп.

Огромные преимущества люминесцентного освещения: его экономичность, контролируемость состава излучения, большой срок

службы лампы, взрывобезопасность и др. обеспечили ему быстрый успех и широкое распространение.

В настоящее время люминесцентные лампы применяются в шахтах, на станциях метро, на текстильных фабриках, в картинных галереях и т. д. В ближайшем будущем они получат массовое распространение.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА


1. С. И. Вавилов, Zeits. d. Sowjetunion **5**, 369 (1934).
2. В. Л. Левшин, Изв. АН СССР, сер. физ. **9**, 355 (1945).
3. В. Л. Левшин, ЖФХ **2**, 641 (1931).
4. В. Л. Левшин, ЖФХ **6**, 11, 991 (1935).
5. В. Л. Левшин, ЖФХ **9**, 1 (1937).
6. И. В. Обреимов, А. Ф. Прихотько и Г. Шабалдас, ЖЭТФ **6**, 1063 (1936).
7. И. В. Обреимов и Г. Шабалдас, Journ. of Physics USSR **7**, 168 (1943).
8. Э. В. Шпольский, А. А. Ильина и В. В. Базилевич, Изв. АН СССР, сер. физ. **12**, 519 (1948); ДАН **62**, 2 (1948).
9. K. W. Hausser, R. Kuhn, E. Kuhn u. G. Seitz, Zeits. phys. Chem. B. 29, 417, 391 (1935).
10. В. Л. Левшин, Изв. АН СССР, сер. физ. **2**, 185 (1937).
11. С. И. Вавилов и В. Л. Левшин, Zeits. f. Physik **35**, 920 (1926).
12. Я. И. Френкель, Zeits. d. Sowjetunion **9**, 158 (1936).
13. С. Пекар, ЖЭТФ **17**, 368 (1947).
14. В. Л. Левшин и И. В. Вейц, ЖЭТФ **20**, 411 (1950).
15. Е. М. Брумберг и Ф. М. Пеккерман, Изв. АН СССР, сер. физ. **13**, 218 (1949).
16. F. Kröger, Luminescence in Solids, containing manganese, Amsterdam, 1940.
17. F. Kröger, Some aspects of the luminescence of solids.
18. J. Ewles, Proc. Roy. Soc. of Lond., Ser. A **167**, 34 (1938).
19. В. М. Кудрявцева, Ф. И. Вергунас и П. С. Литвинова, Изв. АН СССР, сер. физ. **9**, 403 (1945).
20. E. Nichols a. H. Howes, Fluorescence of the uranyl Salts, Washington, 1919.
21. С. И. Вавилов и В. Л. Левшин, Zeits. f. Physik **48**, 397 (1928).
22. E. Becquerel, La lumière, стр. 278 и 295, т. 1, Paris, 1867.
23. P. Lenard u. R. Tomaschek, Handbuch d. Experim. Physik **23**.
24. В. Л. Левшин и В. В. Антонов-Романовский, ЖЭТФ **4**, 1022 (1934).
25. В. Л. Левшин, ЖФХ **6**, 1277 (1935).
26. В. В. Антонов-Романовский, Труды ФИАН, 1,35 (1937).
27. Л. А. Винокуров, В. Л. Левшин и Е. Г. Баранова, ЖЭТФ, **21**, № 2—3 (1951).
28. В. Л. Левшин, ЖЭТФ **18**, 149 (1948).
29. М. Л. Кац, Изв. АН СССР **13**, 199 (1949).
30. В. Л. Левшин, В. В. Антонов-Романовский, З. Л. Моргенштерн, З. А. Трапезникова, ЖЭТФ **17**, 949 (1947).
31. В. В. Антонов-Романовский, В. Л. Левшин, З. Л. Моргенштерн, З. А. Трапезникова, Изв. АН СССР **13**, 75 (1949).
32. В. В. Антонов-Романовский, Изв. АН СССР **13**, 75 (1949).

33. З. Л. Моргенштерн, ДАН **54**, 791 (1946).
34. R. T. Ellikson, J. Opt. Soc. Am. **36**, 264 (1946).
35. С. И. Вавилов, Zeits. f. Physik **22**, 266 (1924).
36. С. И. Вавилов, Zeits. f. Physik **42**, 311 (1927).
37. В. В. Антонов-Романовский и С. М. Эпштейн, ДАН (1947).
38. А. В. Москвин, Катодолюминесценция, т. 1, Гостехиздат, 1949 г.; Изв. АН СССР, сер. физ. **9**, 429 (1945).
39. Т. М. Тимофеев, Изв. АН СССР сер. физ. **13**, 135 (1949).
40. М. Н. Аленцев, Труды ФИАН **5** (1950).
41. В. А. Ястребов, Труды ФИАН **3**, вып. 2, 182 (1946).
42. В. Е. Лошкарёв и К. М. Косоногова, ДАН **54**, 2, 125 (1946).
43. Ф. И. Вергунас и Ф. Ф. Гаврилов, Изв. Сиб. физ.-техн. ин-та **24**, 196 (1947).
44. Ф. Зейтц и Н. Мотт; Н. Мотт и Р. Герни, Электронные процессы в ионных кристаллах, ИЛ, Москва, 1950.
45. В. Л. Левшин и В. В. Антонов-Романовский, ЖЭТФ **4**, 1032 (1934).
46. R. Tomaschek, Handbuch d. phys. Optik, 1928.
47. Destriau, Journ. d. Physigue **4**, 32 (1943); Phil. Mag. **190** (1948).
48. Д. В. Гуревич, Н. А. Толстой и П. П. Феофилов, ДАН **71**, 29 (1950); **72**, 473 (1950).
49. Ф. И. Вергунас, Изв. Томск. унив. **24**, 185 (1947).
50. Э. И. Адирович, Изв. АН СССР сер. физ. **10**, 467 (1946). Труды ФИАН **5**, 387 (1950); некоторые вопросы теории люминесценции кристаллов, Гостехиздат, 1951 г.
51. Л. А. Винокуров, ЖЭТФ **21**, № 2—3 (1951).
52. Fonda, J. Opt. Soc. Am. **36**, 382 (1946).
53. B. O'Brien, J. Opt. Soc. Am. **36**, 351, 369 (1946).
54. З. Л. Моргенштерн, ДАН **74**, 493 (1950).
55. В. Л. Левшин, ЖЭТФ **17**, 675 (1947); Изв. АН СССР, сер. физ. **12**, 297 (1948).
56. F. Urbach, H. Hemmendinger a. D. Pearlman, Preparation and Characteristics of Solid Luminescent Materials, 274, 1948 г.

---

Редактор *Г. В. Розенберг* Техн. редактор *Р. П. Остроумова.*

Подписано к печати 31/III—1951 г. Бумага 60×92/16=5,063 бум. л. — 10 печ. л. +вклейка 11,02 уч.-изд. л. 43 820 тип. зн. в печ. л. Т02313 Тираж 4500 экз. Цена книги 10 р. Заказ № 80.

13-я типография Главполиграфиздата при Совете Министров СССР. Москва, Гарднеровский пер., 1а