

К ВОПРОСУ О ВОЗМОЖНОСТИ ТЕРМИЧЕСКОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ КАНДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КРИСТАЛЛОФОСФОРОВ

В. А. СОКОЛОВ

(Представлено профессором доктором А. А. Воробьевым)

Способность к кандолюминесценции связывается обычно с чистыми металлическими окислами и сульфидами белого цвета. Однако еще Никольсом и его сотрудниками [1] были испытаны (качественно) на высокотемпературное возбуждение в пламени некоторые препараты Ленарда и Клатта, представлявшие собой специально приготовленные для целей люминесценции кристаллофосфоры (с активатором). При этом было установлено, что ряд таких люминофоров дает при высоких температурах свечение, похожее по цвету на фото- или катодолюминесценцию этих же препаратов.

Высвечивающее действие термического нагревания на уже возбужденные кристаллофосфоры в случае обычных типов люминесценции общеизвестно. Однако вопрос о возможности возбуждения люминесцирующих центров за счет передачи от кристаллической решетки энергии, запасенной при нагревании, до сих пор почти не обсуждался. Нам представляется, что в принципе подобное возбуждение вполне возможно. Действительно, за последнее время все чаще раздаются голоса о том, что даже в случае фотолюминесценции кристаллическая решетка играет важную роль в передаче энергии к центрам люминесценции.

Известны прямые доказательства того, что в ряде случаев большая часть энергии возбуждающего света поглощается решеткой основного вещества и затем передается активатору [2]. Что касается таких видов люминесценции, которые возбуждаются катодной бомбардировкой или действием других корпускулярных излучений, то в этих случаях роль решетки основного вещества в передаче энергии центрам активатора кристаллофосфора выступает еще более отчетливо. В современных трудах по люминесценции кристаллов многие авторы уже с неизбежностью приходят к выводу о том, что в люминесцентных процессах кристалл в целом выступает как система, возмущающая центры свечения [3].

Поскольку это так, то любым способом запасенная кристаллической решеткой энергия может быть передана центрам свечения данного кристалла. В принципе, следовательно, может быть передана при определенных условиях и энергия, запасенная решеткой в результате термического возбуждения, что ни в коей мере не противоречит и теоретическим соображениям.

Нагревая некоторые кристаллофосфоры до высокой температуры, например, в пламени бунзеновской горелки, действительно, как и в опытах Никольса, можно наблюдать свечение, напоминающее по цвету люминесценцию этих же веществ. Причем тот же эффект можно получить как при непосредственном нагревании пламенем, так и изолированно от последнего (например, при нагревании в кварцевой трубке), что говорит о чисто термической природе эффекта. При этом в некоторых случаях подобный эффект проявляется весьма отчетливо. Это относится прежде всего к ZnS—Mn — фосфору. Как известно, сернистый цинк дает температурное свечение светло-зеленого оттенка. Однако тот же сернистый цинк, активированный марганцем в количестве 0,01 %, то есть ZnS—Mn — фосфор, показывает при температурном возбуждении ярко-оранжевое свечение, характерное для фотолюминесценции этого люминофора. Что же касается зеленого цвета, характерного для температурного свечения чистого ZnS , то даже и намек на него в данном случае обнаружить на глаз невозможно, несмотря на то, что сернистый цинк входит в данный кристаллофосфор в количестве 99,99 %. У других кристаллофосфоров, хотя и менее отчетливо, но также можно заметить на глаз при их температурном свечении оттенки цветов, соответствующие фотолюминесценции этих же фосфоров. Причем, чем ближе к ультрафиолетовой части лежит спектр люминесценции данного кристаллофосфора, тем труднее возбудить такое же свечение его термическим путем.

В свете постановки вопроса о термическом возбуждении центров люминесценции представляло бы интерес сравнение спектров температурного свечения и спектров фотолюминесценции тех же фосфоров.

Нами были получены параллельно те и другие спектры некоторых фосфоров и проведено подобное сравнение их друг с другом. Спектры фотолюминесценции возбуждались ультрафиолетовым светом ртутной дуги, отфильтрованным с помощью увиолевого стекла. Спектры температурного свечения получались или путем непосредственного возбуждения фосфора в пламени светильного газа, или при нагревании тем же пламенем прозрачной кварцевой трубки с заключенным внутри нее исследуемым люминофором. Как уже отмечалось, характер температурного свечения фосфора в том и другом случае был одинаковым. Фотографировались спектры с помощью стеклянного спектрографа ИСП-51. Фотометрирование снимков производилось на микрофотометре МФ-2.

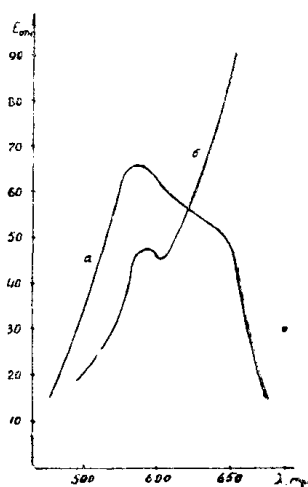
На фиг. 1 изображены полученные нами спектр фотолюминесценции (а) и спектр температурного свечения (б) ZnS—Mn — фосфора. Легко видеть, что, во-первых, оба спектра в значительной мере перекрывают друг друга, а, во-вторых, в области температурного спектра, соответствующей примерно наибольшей интенсивности фотолюминесценции фосфора, отчетливо наметился побочный максимум, появление которого и обязано термическому возбуждению центров люминесценции кристаллофосфора.

На фиг. 2 приведены спектры фотолюминесценции и температурного свечения ZnS , CdS—Cu — фосфора. В этом случае побочный максимум на кривой температурного свечения (б), соответствующий возбуждению люминесцирующих центров, обозначился также совершенно отчетливо. Кривая (а), как и в предыдущем случае, представляет собой спектр фотолюминесценции фосфора.

Примерно подобная же картина наблюдается и у ZnS—Cu — фосфора с той лишь разницей, что побочный максимум на кривой температурного свечения сдвинут несколько правее по отношению к основному максимуму фотолюминесценции этого же люминофора.

Фосфоры с голубой люминесценцией термически возбуждаются с большим трудом. Так, у ZnS—Ag — фосфора голубое свечение, харак-

терное для его фотолюминесценции, в случае термического возбуждения визуально не обнаруживается явным образом и лишь при сравнительно высоких температурах (выше 1500°C) возбуждающего пламени на кривой теплового излучения фосфора в коротковолновой части видимого спектра намечается слегка побочный максимум голубого свечения.



Фиг. 1

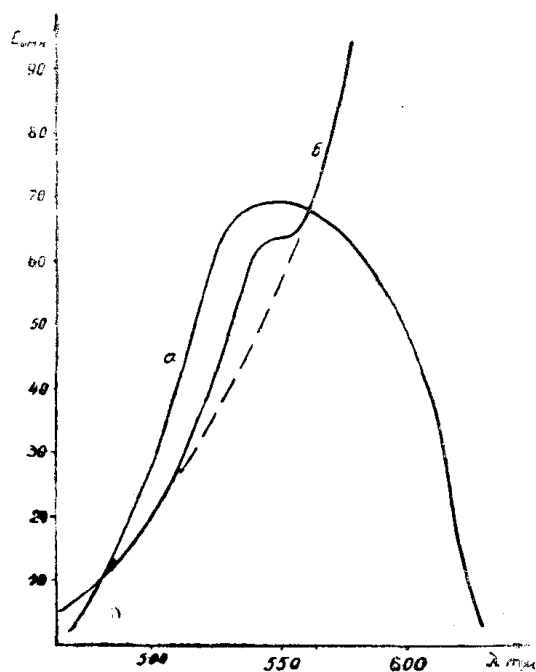
Более трудная возбудимость коротковолновой части радиации легко объясняется на основе энергетических соображений, однако и в этих случаях термическое возбуждение люминесцентной составляющей фосфора

вполне возможно, с той лишь разницей, что для этого требуются более высокие температуры.

Все это говорит о том, что термическим путем запасенная решеткой энергия может быть передана люминесцирующим центрам таким образом, что в результате этого они становятся источником излучения тех же квантов, которые испускаются, например, и при фотолюминесценции данного кристаллофосфора.

Как уже упоминалось, наблюдаемое на глаз возбуждение кристаллофосфоров в горячих пламенах расценивалось в школе Никольса как качественное доказательство наличия кандолюминесценции у этих препаратов. Наши опыты по исследованию спектров температурного излучения кристаллофосфоров, казалось бы, могли служить до некоторой степени

уже и количественным доказательством этого. Однако чисто термическое возбуждение истинной люминесценции в корне противоречило бы II началу термодинамики. Действительно, ведь люминесценция—это из-



Фиг. 2

быток над тепловым излучением тела при данной температуре. Поэтому, если бы существовало какое-либо тело, способное при нагревании теплопроводностью давать люминесценцию¹⁾, то обмен излучением между ним и нормально излучающим телом привел бы к осуществлению вечного двигателя второго рода. Таким образом, считаясь с фактом термического возбуждения люминесцентных центров кристаллофосфора, мы все же должны считать возникающую при этом радиацию компонентой равновесного теплового излучения.

Как известно, четкое и исчерпывающее определение люминесценции было дано С. И. Вавиловым [4] на основе уточнения идеи Видемана о противопоставлении люминесценции тепловому излучению. Однако исходя из этого противопоставления, С. И. Вавилов вместе с тем подчеркивал, что оно основано лишь на термодинамическом признаке, но не на принципе различия элементарных актов, которые могут быть и одинаковыми в том и другом случае. Тепловое излучение с необходимостью включает в себя как вынужденные, так и собственные, т. е. люминесцентные, акты излучения, но взаимные влияния элементарных процессов в условиях теплового равновесия таковы, что индивидуальные свойства частиц стираются и проявляются общие термодинамические свойства коллектива.

Следовательно, и в случае термического нагревания в принципе мы имеем право применить к кристаллофосфору полупроводниковую модель возбуждения активатора (переброс электрона за счет тепловых колебаний решетки в зону проводимости и последующая рекомбинация с ионизованным центром), но только должны помнить, что возникающая при этом компонента излучения будет представлять собой лишь составляющую равновесной тепловой радиации, которая не должна превышать в этой области спектра интенсивность излучения абсолютно черного тела.

Если это так, то наблюдаемые нами побочные максимумы на кривых температурного излучения кристаллофосфоров должны возникать в полном соответствии с законом Кирхгофа.

М. Н. Аленцев [5] обратил наше внимание на то, что эти максимумы вполне могут быть объяснены на основе закона Кирхгофа, если учесть правило Стокса-Ломмеля. Действительно, согласно этому правилу спектры поглощения и спектры фотолюминесценции кристаллофосфора перекрывают друг друга так, как это указано на фиг. 3. Следовательно, в области фотолюминесценции, с которой мы сравнивали спектр температурного излучения, имеется дополнительное поглощение, которое может простирается даже несколько дальше максимума люминесценции. Согласно закону Кирхгофа, излучательная способность тела E равна его поглощательной способности A в данной области спектра и при данной температуре, умноженной на излучательную способность абсолютно черного тела ϵ_0 в тех же условиях.

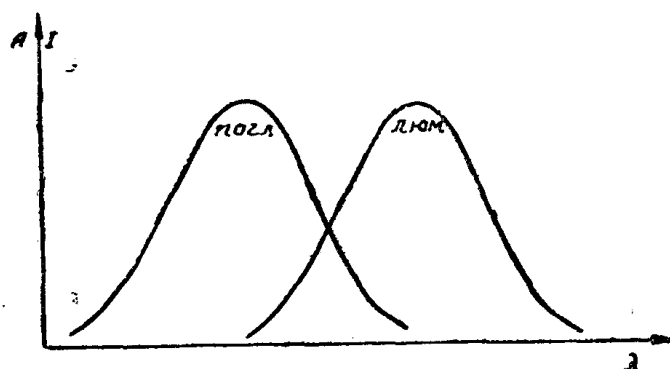
Если учесть характер поглощения кристаллофосфора согласно фиг. 3, а также и то, что функция ϵ_0 растет значительно быстрее, чем A , то появление побочного максимума на кривой температурного излучения кристаллофосфора в области, соответствующей его фотолюминесценции, оказывается закономерным.

Резюмируя все вышесказанное, можно сказать следующее.

Термическое возбуждение кристаллофосфоров возможно. За это говорят как теоретические соображения, так и непосредственно осуществ-

¹⁾ В данном случае исключается термолюминесценция, которая вызывается нагреванием лишь при условии предварительного возбуждения фосфора какими-либо другими агентами.

ленные опыты. Однако возникающая при этом компонента свечения, соответствующая фотолюминесценции кристаллофосфора, представляет собой лишь составляющую теплового излучения, возникающую в соответствии с законом Кирхгофа. Таким образом, наблюдаемая при высоких температурах так называемая кандолуминесценция кристаллофосфоров не



Фиг. 3

является истинной люминесценцией и объясняется лишь особенностями теплового излучения. Существование люминесценции в общепринятом ее понимании в случае чисто термического возбуждения вещества противоречило бы второму началу термодинамики.

ЛИТЕРАТУРА

1. Nichols E. L., Howes H. L. and Wilber D. T., Катодолуминесценция и люминесценция раскаленных тел, Вашингтон, 1928.
2. Моргенштерн З. Л. ДАН СССР, т. 105, 250, 1955.
3. Адирович Э. И. Некоторые вопросы теории люминесценции кристаллов, М—Л, 1951.
4. Вавилов С. И. Люминесценция и ее длительность. Юбил. сборник АН СССР, посвященный 30-летию Октябрьской социалистической революции, стр. 377, М—Л, 1947.
5. Аленцев М. Н. Выступление в дискуссии по докладу В. А. Соколова «О кандолуминесценции кристаллофосфоров». Изв. АН СССР, сер. физ., т. 21, 528, 1957.

Стр.	Строка	Напечатано	Следует читать
3	11 стр.	10^{16}	10^{-6}
9	9 св.	$5 \cdot 10^{-9}$ сек	$5 \cdot 10^{-9}$ сек
11	1 св.	$2 \div 3 \cdot 10_8$ — сек	$2 \div 3 \cdot 10^{-8}$ сек
29	6 стр.	10^{-6} см/сек	10^6 см/сек
29	2 стр.	большой	большин
30	3 св.	10^{-6} сек	10^{-6} сек
32	6 стр.	спаянности	спайности
33	17 св.	10^{-8} сек	10^{-8} сек
34	3 св.	10^{-6} сек	10^{-6} сек
34	4,5 св.	$10^{-4} - 10^{-1}$ сек	$10^{-4} - 10^{-1}$ сек
34	19 св.	10^{-8} и 10^{-6} см/сек	10^{-8} сек и 10^6 см/сек
56	форм. 9	В конце фигурной скобки следует — 1.	
65	3 стр.	формулу	форму
91	5 св.	1350 ом и $R_T = 30$ ком	$R_T = 1350$ ом $R_T = 30$ ком
107	6 св.	$\tau = 10^{-6}$ сек	$\tau = 10^{-6}$ сек
109	16 стр.	образцов	микротвердости образцов
111	4 стр.	E	$E_{пр}$
112	рис. 9, 5 св.	поле однородное	поле неоднородное
116	12 стр.	Винчелла	Винчелл
123	7 св.	спаянность	спайность
128	32 св.	40 мол %	90 мол %
170	1 св.	ангенса	тангенс
217	15 стр.	При введении примесей типа внедрения	При введении примесей в твердые растворы типа внедрения
218	24 св.	Измерялась зависимость	Определялась зависимость
219	8 св.	хлористый рубидий	бромистый калий
219	22 стр.	хранения из монокристаллов	хранения монокристаллов
220	фиг. 2	В точке начала координат слева по оси lg z следует поставить — 12	
228	1 св.	выражение	выражение
228	5 св.	огда	тогда
228	6 св.	арфора	фарфора
228	7 св.	каркасном	в каркасном
228	8 св.	етальной	детальной
228	16 св.	гатушек	катушек
228	форм. 3	C_g	C_g
242	2 стр.	Из фиг. 1	Из диаграммы плавкости
244	11—12 стр.	рентгенограммы смещения	рентгенограммы сплава смещения
251	24 св.	с ионизованным	с ионизированным
301	7 стр.	монизирующих	ионизирующих
302	18 стр.	-процентного	50-процентного
306	9 стр.	95% монокристалла	95% плотности монокристалла
325	24 стр.	группы	II группы
332	6 стр.	$10^7 - 10^8$ ом/сек	$10^7 - 10^8$ см/сек
343	1 стр.	„438—1“	„ИЗВ—1“
394	8 стр.	Co	Co