

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КАНДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ

В. А. СОКОЛОВ

Введение

Представление о кандолюминесценции, как известно, связано с необычайными особенностями свечения ряда веществ (главным образом — окислов), проявляющимися в случае термического возбуждения и, особенно, при воздействии на эти вещества высокотемпературных пламен. Несмотря на довольно длительное практическое применение этого явления в XIX в. для получения ярких источников света оно долго не получало какого-либо теоретического объяснения. Появившиеся же затем в результате зарубежных работ по кандолюминесценции различные утверждения, гипотезы и теории оказались запутанными и противоречивыми [1, 2].

В этом свете имеют большое значение оригинальные исследования по кандолюминесценции, выполненные в 1945—48 гг. под руководством В. М. Кудрявцевой. В ряде интересных работ В. М. Кудрявцевой и ее сотрудников было убедительно показано, что особенности температурного свечения некоторых окислов, которые связывались с кандолюминесценцией, легко объясняются на основе законов теплового излучения и обусловлены лишь характером поглощения этих веществ [3, 4, 5].

Работы В. М. Кудрявцевой относятся к чисто термическому свечению веществ, при нагревании их теплопроводностью (вне пламени). Автором в 1947 году были начаты исследования свечения окислов под действием пламени, поскольку этому виду возбуждения кандолюминесценции школой Никольса отводилась исключительная роль [1, 2]. Путем применения критерия Вавилова—Видемана было показано, что при высоких температурах особенности свечения ряда окислов в пламенах также обусловлены лишь их тепловым излучением и не связаны с какими-либо видами истинной люминесценции [6, 7, 8, 9].

Успех работ В. М. Кудрявцевой и упомянутых исследований свечения окислов в пламенах привел к преждевременным выводам об отсутствии кандолюминесценции во всех без исключения случаях [8]. Однако более внимательное изучение действия пламени на некоторые окислы и особенно на практически применяемые кристаллофосфоры показало, что при определенных условиях пламя выступает в качестве агента, возбуждающего истинную люминесценцию. К настоящему времени

неопровержимо доказано, что подобная люминесценция действительно может возникнуть под влиянием пламени, но только при сравнительно низких температурах.

Обзор работ по высокотемпературной «кандолюминесценции», являющейся лишь разновидностью теплового излучения, был ранее опубликован нами на страницах журнала «Успехи физических наук» [8]. Настоящая статья посвящена обзору последних работ по низкотемпературной кандолюминесценции, которая связывается с истинной люминесценцией в смысле определения Вавилова—Видемана.

1. Существование кандолюминесценции под действием пламени

Наблюдения над действием пламени на кристаллофосфоры показали, что соприкосновение некоторых из них с пламенем вызывает вспышку свечения, напоминающую по цвету люминесценцию этих фосфоров под влиянием обычных агентов возбуждения (ультрафиолет, катодная бомбардировка и т. д.). Однако подобное свечение находящегося в пламени фосфора чаще всего быстро уменьшается в яркости, а затем гаснет совсем. Дальнейшее же действие пламени приводит к красному калению, а впоследствии — к яркому температурному свечению образца.

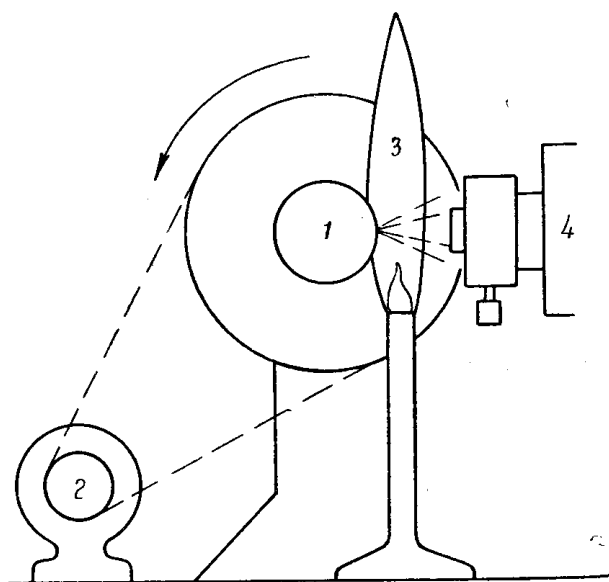


Рис. 1.

Наполненный охлаждающей смесью латунный цилиндр 1 (рис. 1) приводился в медленное вращение с помощью электромоторчика 2. Нанесенный на внешнюю поверхность цилиндра до этого высвеченный и невозбужденный фосфор, касаясь бесцветного пламени бунзеновской горелки, длительное время (пока действовало охлаждение) обнаруживал яркую люминесценцию, спектр которой можно было фотографировать с помощью спектрографа 4. Описанный способ всегда позволял поддерживать температуру фосфора в пламени ниже температуры тушения, которая в зависимости от фосфора может быть весьма различной.

Сравнение полученных таким способом спектров люминесценции фосфоров под действием пламени со спектрами обычной люминесценции этих фосфоров, например, под влиянием ультрафиолета или катодного возбуждения, показало их полную тождественность. На рис. 2 приведены спектр люминесценции ZnS , CdS — Cu -фосфора под действием пла-

Естественно было предположить, что исчезновение вызываемой пламенем люминесценции фосфора связано с прогреванием его до температуры гашения люминесценции. Поэтому, чтобы длительное время наблюдать и исследовать люминесценцию фосфора в пламени, необходимо было осуществить такие условия, которые позволили бы, несмотря на действие пламени, поддерживать температуру фосфора ниже температуры тушения люминесценции. Эту задачу удалось решить автору путем следующего несложного эксперимента [1].

мени светильного тока газа (кривая 1) и спектры люминесценции того же люминофора при возбуждении ультрафиолетом (кривая 2) и катодной бомбардировкой (кривая 3) [11]. Чтобы показать, что полученный вышеописанным способом спектр свечения фосфора в пламени не связан с термическим накаливанием частиц люминофора под влиянием пламени, на том же рис. приведен отдельно снятый спектр температурного свечения того же фосфора (кривая 4), полученный без применения охлаждения, когда действие пламени приводит к значительному разогреву фосфора, к тушению люминесценции и видимому температурному свечению его частиц. Легко видеть, что в данной области длин волн этот спектр представляет собой привычную кривую теплового излучения, никак не связанную с представленным на том же рис. спектрами люминесценции.

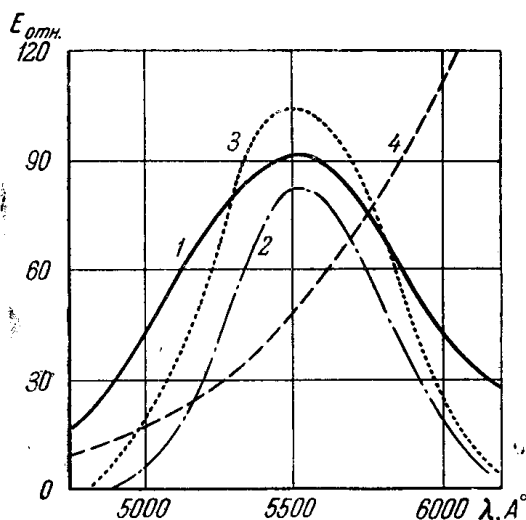


Рис. 2.

На рис. 3. приведены спектр люминесценции ZnS—Cu-фосфора под действием пламени светильного газа (кривая 1), спектр его люминес-

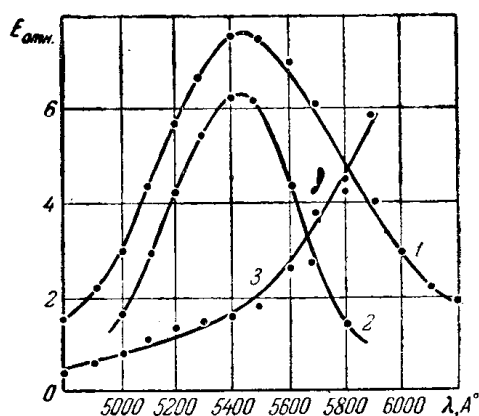


Рис. 3.

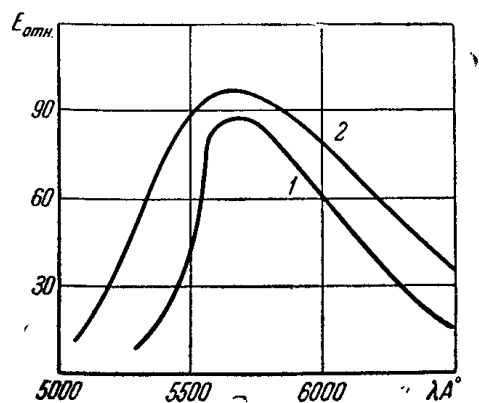


Рис. 4.

ценции при возбуждении ультрафиолетом (кривая 2) и полученный тем же, что и в предыдущем случае, способом спектр температурного свечения того же фосфора (кривая 3) [12]. На рис. 4 представлен спектр люминесценции в пламени ZnS, CdS—Ag-фосфора (кривая 1) в сравнении со спектром его фотолюминесценции (кривая 2) [12].

Как вышеописанный способ наблюдения кандолюминесценции в пламенах, так и полученные спектры, позволяют заключить, что в данном случае мы имеем дело с разновидностью истинной люминесценции с мысле определения Вавилова—Видемана.

Следующая серия подобных опытов относится к исследованию свечения в пламенах белых металлических окислов, с которыми в свое время непосредственно и связывалось представление о кандолюминес-

ценции. При этом, естественно, напрашивалось предположение, что если те или другие окислы и дают истинную люминесценцию в пламени, то только в том случае, если они показывают ее и при других способах возбуждения, т. е., иначе говоря, если они обладают свойствами кристаллофосфоров. Такие предположения полностью подтвердил эксперимент.

Наиболее характерным примером являются результаты проделанных автором и А. Н. Горбань [13] опытов по исследованию извести (СаО), яркое свечение которой при возбуждении горячими пламенами широко применялось в прошлом веке (под названием «друммондова света») для получения интенсивного и яркого света. Особенности этого свечения школой Никольса объяснялись способностью СаО к кандоллюминесценции [1, 2].

Специально поставленными экспериментами было установлено, что при высоких температурах ($>650-700^{\circ}\text{C}$) СаО дает в пламени лишь чисто термическое излучение, особенности которого связаны с особенностями селективного поглощения данного окисла [9]. Вместе с тем исследование природных образцов извести показало, что при более низких температурах ($<650-700^{\circ}\text{C}$) они способны давать при возбуждении пламенем истинную люминесценцию, которая особенно отчетливо проявляется при температурах $400-450^{\circ}\text{C}$ и окончательно гаснет при $650-700^{\circ}\text{C}$ [13]. Эти же образцы люминесцировали также под влиянием ультрафиолета и катодной бомбардировки, причем температурные пре-

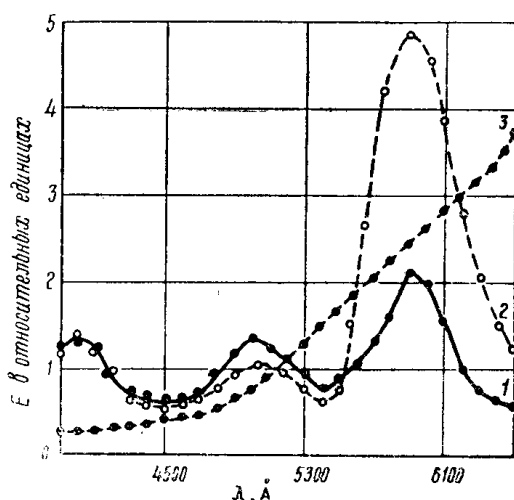


Рис. 5.

делы фото- и катодо-люминесценции извести примерно те же, что и люминесценции под влиянием пламени. Спектр люминесценции извести при возбуждении пламенем подобен спектрам люминесценции ее, получаемым при других способах возбуждения. Это хорошо видно, например, из рис. 5, где приведены вместе спектры люминесценции одного и того же образца извести, полученные под влиянием пламени (кривая 1) и в результате катодной бомбардировки (кривая 2). На том же рис. приведен спектр теплового излучения извести (кривая 3), полученный в результате возбуждения ее пламени при температуре $>700^{\circ}\text{C}$.

Так как известь обладает сравнительно высокой температурой полного гашения люминесценции, то последняя при возбуждении пламенем может накладываться при соответствующих условиях на видимое тепловое излучение образцов. На рис. 6 приведен спектр свечения извести в пламени, полученный при температуре красного каления ($\sim 600^{\circ}\text{C}$). Как видно из рис., в длинноволновой области имеет место наложение оранжевой полосы люминесценции на спектр температурного свечения образца (кривая 1).

При вычитании фона теплового излучения (кривая 2) максимум наблюдаемой на этом фоне кандоллюминесценции смещается в сторону коротких длин волн (кривая 3) и точно занимает место оранжевой полосы люминесценции, приведенной на рис. 5 (кривые 1 и 2).

Спектральный анализ исследованных образцов природной извести показал наличие в них малых количеств примеси Ag, Cu и Mn, которые, по-видимому, и являются причиной возникновения нескольких полос в спектрах люминесценции извести, приведенных на рис. 5 и 6.

Все это говорит за то, что окислы дают истинную кандолюминесценцию под влиянием пламени только в том случае, если они являются, по существу, кристаллофосфорами (наличие в кристаллах окисла небольших количеств примесей), способными люминесцировать и при обычных способах возбуждения (под действи-

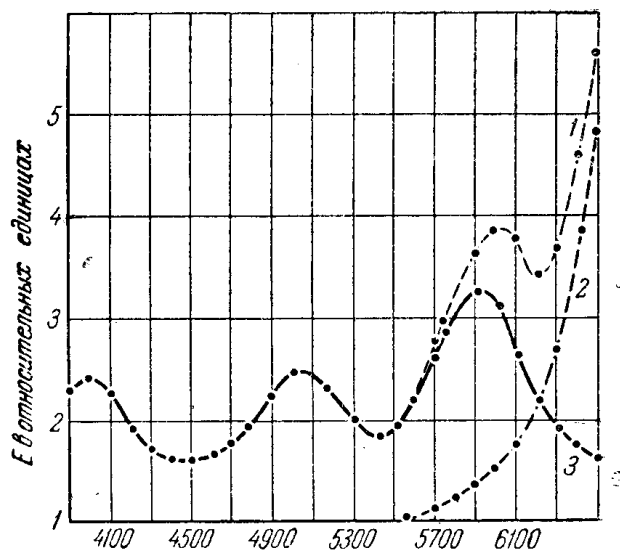


Рис. 6.

ем ультрафиолета, катодной бомбардировки и т. д.). Причем, как и при других способах возбуждения, люминесценция под действием пламени может иметь место только при температурах ниже температуры гашения люминесценции.

Все это говорит за то, что окислы дают истинную кандолюминесценцию под влиянием пламени только в том случае, если они являются, по существу, кристаллофосфорами (наличие в кристаллах окисла небольших количеств примесей), способными люминесцировать и при обычных способах возбуждения (под действием ультрафиолета, катодной бомбардировки и т. д.). Причем, как и при других способах возбуждения, люминесценция под действием пламени может иметь место только при температурах ниже температуры гашения люминесценции.

2. О физико-химической природе истинной кандолюминесценции

Главной причиной кандолюминесценции следует считать физико-химические процессы, связанные с рекомбинацией на поверхности фосфора свободных атомов и радикалов пламени в молекулы. Причем особенно эффективными в этом отношении могут быть атомы водорода, при рекомбинации которых в молекулу выделяется энергия в 4,47 эв. Реакция эта может идти только через тройное столкновение и обычно хорошо протекает на твердой поверхности, играющей роль третьей частицы, которая принимает на себя освобождающуюся при рекомбинации энергию.

При исследовании рекомбинации водорода на твердых поверхностях в ряде случаев была отмечена люминесценция поверхностей (стекла, кварца и др.) [14, 15, 16]. Бонгелер наблюдал свечение фосфоров, специально вводимых в поток атомарного водорода, получаемого в результате электрического разряда [21].

Люминесценция фосфоров может иметь место не только под влиянием атомарного водорода, но также и в результате рекомбинации на их поверхности других атомов или радикалов, если при этом выделяется энергия, достаточная для возбуждения люминесценции. Так, в лабо-

ратории Н. А. Прилежаевой П. Н. Коханенко наблюдал свечение сернистого цинка при рекомбинации на его поверхности радикалов ацетона в молекулы [17].

Таким образом, объяснение люминесценции фосфоров в пламенах на основе представлений о поверхностной рекомбинации атомов и радикалов является вполне естественным, тем более, что горячие пламена содержат в довольно большом количестве как радикалы, так и свободные атомы.

Остановимся подробнее на водородосодержащих пламенах, которые являются наиболее эффективными при возбуждении кандолюминесценции.

Н. Н. Семеновым установлен цепной механизм реакции горения водорода [18]. Согласно этому механизму в водородном или водородосодержащем пламени неизбежно должен находиться атомарный водород, что и было подтверждено соответствующими экспериментами. По определениям В. Н. Кондратьева парциальное давление атомов водорода в пламени составляет величину порядка десятков процентов от общего давления [19]. По определению других авторов эта величина равна 30—35 % [20]. Имеются данные, согласно которым в отдельных случаях экспериментально обнаруживается и более высокая концентрация атомарного водорода в пламени [21].

Следовательно, наличие атомарного водорода в водородосодержащих пламенах обязательно и подтверждается экспериментом, причем концентрация атомов водорода является достаточно заметной и, во всяком случае, не может быть ниже 20 % от общего количества поступающих в пламя молекул H_2 .

Рекомбинация атомарного водорода на твердых поверхностях в большинстве случаев изучалась не в условиях пламени (в атомарном водороде, получаемом в результате электрического разряда и т. п.). Поэтому является особенно интересным то, что, например, В. Н. Кондратьевым убедительно доказано, что подобная рекомбинация атомов водорода на твердых поверхностях имеет место и в условиях пламени [19]. Все это непосредственно подводит к мысли о том, что вводимый в водородосодержащее пламя люминофор с неизбежностью играет роль твердого тела, на поверхности которого будет происходить рекомбинация атомов водорода в молекулы. Выделяющаяся при рекомбинации и поглощаемая фосфором энергия и является, как будет показано ниже, главной причиной люминесценции фосфора в условиях пламени.

3. Экспериментальные доказательства поверхностно-рекомбинационного механизма

Рекомбинация атомов и радикалов пламени на поверхности фосфоров. Наглядным доказательством соучастия в кандолюминесценции физико-химических процессов, связанных с рекомбинацией на поверхности фосфоров атомов и радикалов пламени, служит следующий, предложенный А. Н. Горбань, весьма простой эксперимент [22].

Известно, что рекомбинация атомов и радикалов хорошо протекает на металлических поверхностях, а также на поверхностях окислов некоторых металлов II и III групп периодической системы; среди металлов особенно высокой активностью в этом отношении обладают Pt, V, Cu [23]. Если кандолюминесценция фосфора обусловлена в значительной мере рекомбинацией на его поверхности атомов и радикалов пламени, то введение в пламя вместе с фосфором металлической сетки должно

уменьшить его люминесценцию, так как большинство рекомбинаций будет происходить на сетке. Для осуществления опыта была использована описанная в разделе 1 несложная установка по наблюдению кандолюминесценции фосфоров с помощью наполненного охлаждающей смесью медленно вращающегося цилиндра. Если теперь, как показано на рис. 7, в пламя внести медную сетку (после прогрева сетки пламя проходит через нее), то люминесценция фосфора в области пламени,

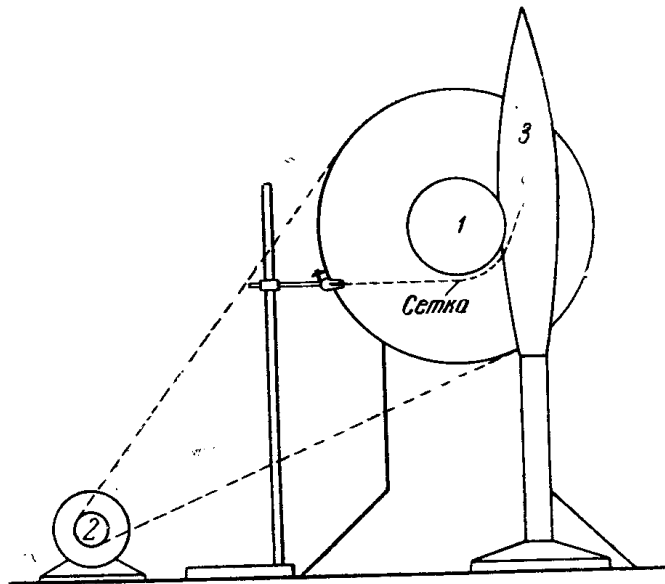


Рис. 7.

находящейся непосредственно над сеткой, резко ослабляется. При удалении сетки яркая люминесценция фосфора сразу же восстанавливается с прежней силой.

Этот опыт служит прямым доказательством соучастия в кандолюминесценции упомянутых выше процессов рекомбинации.

В связи с этим представляло интерес экспериментально установить количество атомарного водорода и радикалов в пламени светильного газа, который применялся для возбуждения фосфоров, а также непосредственно определить в условиях этого пламени коэффициенты рекомбинации атомов и радикалов на некоторых исследованных на кандолюминесценцию фосфорах, что и было сделано с помощью метода термоэлектрических зондов [22].

Для этого в пламя вводились два тонкостенных кварцевых капилляра (с внешним диаметром меньше 1 мм), внутри которых помещались спай дифференциальной термопары. Один из капилляров смачивался во взвеси смешанного окисла $ZnO \cdot Cr_2O_3$ в воде, чтобы обеспечить практически полную рекомбинацию всех атомов и радикалов пламени, взаимодействующих с поверхностью (коэффициент рекомбинации на $ZnO \cdot Cr_2O_3$ равен 1 [22]). Второй капилляр, наоборот, промывался в азотной кислоте, чтобы исключить возможность рекомбинации атомов и радикалов на его поверхности (коэффициент рекомбинации на пассивированном кварце близок к 0 [31]).

При одновременном введении обоих капилляров в пламя происходит относительный разогрев капилляра, обработанного $ZnO \cdot Cr_2O_3$, за счет энергии, выделяющейся при рекомбинации на его поверхности атомарного водорода и радикалов пламени.

Е. Н. Кондратьевой и В. Н. Кондратьевым [24] получено уравнение, связывающее величину разогрева ΔT с относительной концентрацией атомов водорода

$$\Delta T = 1000 \frac{P_n}{P},$$

где P_n — парциальное давление атомарного водорода, а P — общее давление газа.

Энергия рекомбинации радикалов близка к значению энергии рекомбинации атомарного водорода. Поэтому вышеприведенная формула применима как в случае рекомбинации атомов водорода, так и в случае рекомбинации радикалов.

В результате осуществления вышеописанного опыта в условиях пламени светильного газа был получен разогрев капилляра с $ZnO \cdot Cr_2O_3$ по отношению к чистому кварцу на величину $\Delta T = 75^\circ$. Откуда

$$\frac{P_n}{P} = \frac{\Delta T}{1000} = \frac{75}{1000} = 0,075 \text{ или } 7,5 \% \text{ от количества горючей смеси,}$$

что по отношению к количеству газа в стехиометрической смеси (теоретически необходимое количество воздуха $\cong 2,0 \text{ м}^3/\text{м}^3$ газа) составляет

$$\frac{P_n}{P_{\text{газа}}} = 22,5 \%.$$

Таким образом, в пламени светильного газа, применявшемся для возбуждения кандолюминесценции в вышеописанных опытах [11, 12, 13], содержалось достаточное количество атомов водорода и радикалов для того, чтобы вызвать в результате рекомбинации свечение вносимого в пламя фосфора.

Коэффициенты рекомбинации были определены [22] для фосфора ZnS , CdS — Cu , на котором наблюдалась истинная кандолюминесценция в пламенах [11, 12], а также на природном фосфоре — CaO (извести), способном, как было установлено, показывать тоже истинную люминесценцию в случае возбуждения пламенами [13].

Для определения коэффициентов рекомбинации фосфоров была использована прямолинейная зависимость между относительным разогревом ΔT и величиной коэффициента рекомбинации ε . Градуировочный график был составлен на основе данных о коэффициентах рекомбинации для $ZnO \cdot Cr_2O_3$ ($\varepsilon \cong 1$) и пассивированного кварца ($\varepsilon \cong 0$) [24, 25].

В случае ZnS , CdS — Cu -фосфора разогрев ΔT капилляра, обработанного этим веществом, был получен в 25 — 30° , что для коэффициента рекомбинации дает величину, равную $0,33$ — $0,4$. Для извести коэффициент рекомбинации оказался высоким и равным, примерно, 1 , так как разогрев капилляра, обработанного известью, был таким же, как и в случае $ZnO \cdot Cr_2O_3$ ($\Delta T \approx 75^\circ$).

Исследованные образцы ZnS , CdS — Cu -фосфора и извести давали яркую люминесценцию под действием пламени [11, 12, 13]. Таким образом, хорошо кандолюминесцирующие фосфоры обладают высокими коэффициентами рекомбинации.

Можно считать, что вышеизложенные факты говорят о решающем значении при кандолюминесценции в пламенах физико-химических процессов, связанных с рекомбинацией на поверхности фосфора атомов и радикалов пламени в молекулы.

Кандолюминесценция и поверхностно-рекомбинационное свечение фосфоров в атмосфере активного газа. В связи с только что изложенными фактами представляло

интерес получить спектр свечения фосфора в атмосфере атомов и радикалов того газа, в пламени которого наблюдается кандолюминесценция, и сравнить полученный таким образом спектр свечения люминофора со спектром его кандолюминесценции в условиях пламени, что и было сделано А. Н. Горбань и автором для случая светильного газа [26].

Для активации газа (получение атомов и радикалов) была использована специально сконструированная газо-разрядная трубка, снабженная посредине отростком, который соединялся с форвакуумным насосом. Отросток имел уширение, на внутренние стенки которого и наносился исследуемый фосфор (рис. 8), что исключало возможность

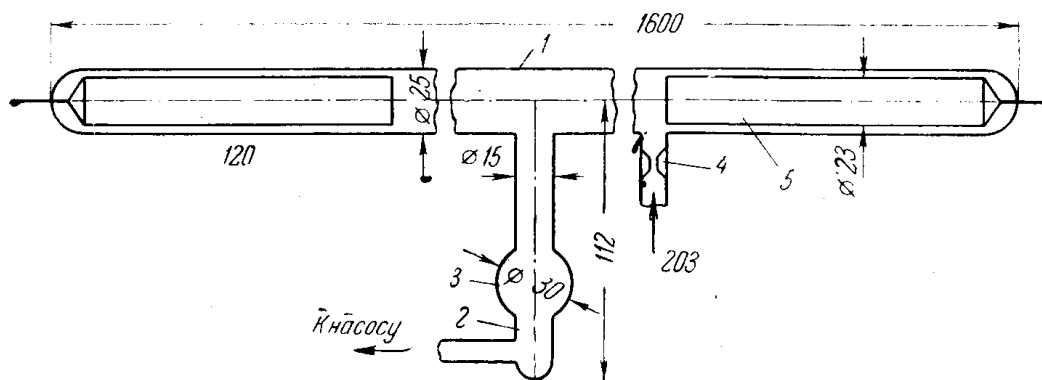


Рис. 8.

возбуждения фосфора ультрафиолетом разряда. Кроме того, для поглощения возникающей при разряде световой радиации вся внешняя поверхность разрядной трубки (за исключением уширения в отростке) плотно покрывалась черным лаком.

Трубка эвакуировалась от воздуха и заполнялась светильным газом, после чего в ней (при давлении 0,1 мм рт. ст.) возбуждался электрический разряд.

Заметная часть возникающих при разряде атомов водорода (светильный газ содержит до 40% водорода) и радикалов ввиду сравнительно большой длительности их жизни τ (для атомов водорода $\tau \approx 1$ сек), следуя в направлении к насосу, попадает в отросток и, рекомбинируя на поверхности фосфора, вызывает его люминесценцию*), которую легко можно сфотографировать спектрографом.

На рис. 9 изображен полученный таким образом спектр люминесценции ZnS, CdS—Cu-фосфора (кривая 2). На том же рисунке приведен спектр люминесценции того же фосфора под влиянием пламени (кривая 1). Легко видеть, что эти спектры идентичны.

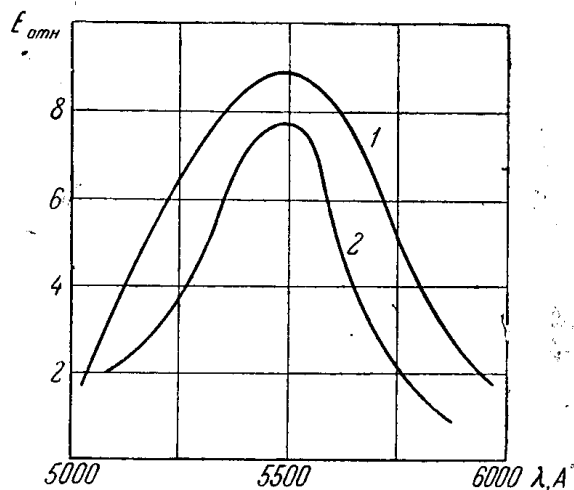


Рис. 9.

*) Следует заметить, что эффект наблюдаем только при сравнительно больших размерах разрядной трубки и электродов, когда количество возникающих при диссоциации газа свободных атомов и радикалов оказывается достаточно большим. На рис. 8 приведены размеры (в мм) разрядной трубки, примененной в работе²⁶.

Факт существования свободных атомов и радикалов в условиях пламени, вызывающего кандолюминесценцию фосфора, и факт наличия свечения фосфора (идентичного спектрального состава) под действием атомов и радикалов того же газа вне пламени являются дополнительным доводом в пользу поверхностно-рекомбинационного механизма кандолюминесценции.

4. Полупроводниковая модель кандолюминесценции

В связи с экспериментальным доказательством поверхностно-рекомбинационного характера кандолюминесценции встал вопрос о полупроводниковой модели возбуждения люминесценции кристаллофосфоров в этом случае.

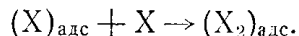
Такая модель была предложена А. Н. Горбань и автором [27] на основе развития представлений Ф. Ф. Волькенштейна, В. В. Воеводского и Н. Н. Семенова [28—30] о связи процессов рекомбинации атомов и радикалов на твердой поверхности с ее полупроводниковыми свойствами.

Используя зонную схему люминесценции кристаллофосфоров, можно изобразить отдельные стадии процесса рекомбинации атомов радикалов на поверхности фосфора, которые приводят к люминесценции. В качестве примера рассматривается рекомбинация атомарного водорода.

На схеме 1 (рис. 10) изображена энергетическая зонная диаграмма кристаллофосфора и соответствующая ей модель решетки кристалла. При адсорбции атома водорода с образованием «слабой» (одноэлектронной) гомеополярной связи 5 электрон связи может играть роль локального центра, изображаемого в энергетической схеме кристалла акцепторным уровнем 6 (схема 2). Появление электрона на этом уровне возможно двумя путями: либо электрон забрасывается на уровень из основной зоны (схема 3), либо из зоны проводимости на него выпадает свободный электрон (схема 4). Это соответствует появлению «прочной» (двухэлектронной) гомеополярной связи 7.

При выбрасывании на уровень 6 электрона из основной зоны в последней возникает дырка 8, появление которой создает возможность экзотермической ионизации центра люминесценции 9. Такой процесс может привести к тому, что электрон из зоны проводимости сможет прорекомбинировать с ионизованным центром люминесценции 10 (схема 6).

Электрон в зоне проводимости может оказаться в результате рекомбинации атомов водорода в молекулу после того, как на адсорбированный атом водорода попадет другой атом из газовой фазы:



При этом выделится энергия, и молекула десорбируется. За счет энергии рекомбинации локализованный электрон может быть выброшен в зону проводимости (схема 7)*). В случае подобных процессов, разыгрывающихся непосредственно на атоме активатора, возможна прямая ионизация центра люминесценции.

При адсорбции атома газа на атоме активатора, очевидно, может произойти смещение уровня (схема 8), аналогичное образованию

*) Возможность подобной делокализации электрона квантовомеханически доказана Ф. Ф. Волькенштейном в работе [31].

уровня локализации (схема 2). Это приведет к тому, что для выброса электрона в зону проводимости (схема 9) потребуется меньшая энергия, чем энергия кванта люминесценции, который останется по величине таким же, как и в других случаях, поскольку после рекомбинации атомов и десорбции молекулы уровень активатора окажется в обычном положении. Таким образом, при адсорбции атомов на активаторе люминесценция может быть следствием рекомбинации атомов (или радикалов), энергия связи которых меньше энергии люминесценции (антистоксова люминесценция).

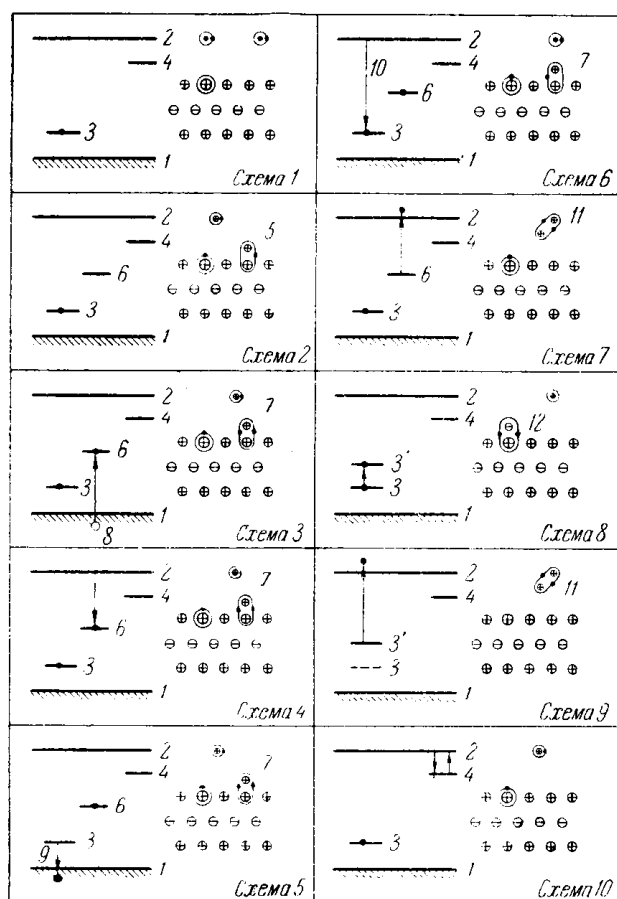


Рис. 10.

Следовательно, в случае адсорбции атомов или радикалов на ионах решетки, освобождающаяся при рекомбинации энергия мигрирует к центрам люминесценции путем описанного выше электронно-дырочного механизма; адсорбция же атомов газа на активаторе приводит к непосредственной ионизации центров свечения и содействует антистоксовой хемилюминесценции.

На схеме 10 показаны переходы электронов из свободной зоны на уровни прилипания и обратно.

Таким образом, все стадии процесса рекомбинации, приводящие к свечению кристаллофосфоров, находят удовлетворительное объяснение в зонной схеме люминесценции кристаллофосфоров. Причем рассмотренная модель пригодна как для интерпретации кандалюминесцен-

ции, так и для объяснения радикало-рекомбинационной люминесценции фосфоров в атмосфере активного газа.

В последнее время эта модель радикалорекомбинационной люминесценции была развита на основе электронной теории катализа на полупроводниках, которая позволила не только интерпретировать механизм подобной люминесценции, но и рассчитать ее интенсивность. Такой расчет, проделанный Ф. Ф. Волькенштейном в работе [31], показал, что интенсивность радикало-люминесценции зависит от положения уровня Ферми на поверхности кристалла и определяется следующей формулой:

$$I = A \left[1 + B_{\text{exp}} \left(\frac{\varepsilon - \nu}{kT} \right) \right]^{-1},$$

где ε и ν — расстояния соответственно уровня Ферми F и уровня локализации хемосорбированной частицы от зоны проводимости.

$$A = \alpha N^* P,$$

$$B = 1 + \frac{b}{P}.$$

Здесь N^* — максимальное число хемосорбированных частиц на единице поверхности при давлении $P = \infty$; α — коэффициент пропорциональности, зависящий от температуры T ; b — коэффициент адсорбции (также зависящий от T).

Таким образом, если радикало-люминесценция протекает по описанному выше механизму, то интенсивность ее должна быть чувствительной к факторам, смещающим уровень Ферми на поверхности люминофора.

Одним из таких факторов является внешнее электрическое поле, накладываемое на люминофор, например, перпендикулярно к адсорбирующей поверхности. При этом изменение знака поля должно приводить к изменению направления смещения уровня Ферми, а, следовательно, вызывать рост или уменьшение интенсивности свечения, в зависимости от того, какому типу связи (по отношению к данному люминофору) отвечают атомы или радикалы газа, в атмосфере которого наблюдается люминесценция.

Опыты по влиянию поля на катодо- и радикало-люминесценцию были проделаны [31] сперва в низкотемпературном пламени светильного газа, а затем в атмосфере радикалов, получаемых при электрическом разряде в водороде и воздухе. В этом случае схема, изображенная на рис. 8, дополнялась конденсатором, в поле которого помещался отрезок с люминофором. На конденсатор подавалось (от установки типа «Орех») высокое напряжение в ± 5 кв. При этом наблюдалось заметное изменение интенсивности свечения люминофора (ZnS , CdS—Cu), которое регистрировалось с помощью ФЭУ. Результаты опыта приведены в табл. 1.

	Водород			Воздух		
V	+5 кв	0	—5 кв	+5 кв	0	—5 кв
I	0,3	1,0	1,66	1,16	1,0	0,97

Как видно из таблицы, переход от водорода к продуктам диссоциации воздуха (главным образом азота и кислорода) приводит к обрат-

ному характеру зависимости I от V . Если считать, что в одном случае хемосорбция частиц соответствует донорному типу связи, а в другом — акцепторному (по отношению к данному люминофору), то полученные данные, как показано в работе [32], вполне отвечают теоретически предсказанному результату в соответствии с вышеприведенной формулой зависимости I от положения уровня Ферми на поверхности кристалла. Это является дополнительным доказательством правильности предложенного механизма радикало-рекомбинационной люминесценции. В перспективе же подобные опыты по эффекту поля могут служить целям определения характера связей хемосорбированных частиц на поверхности полупроводника.

Таким образом, низкотемпературная кандолуминесценция в форме радикало-рекомбинационного свечения кристаллофоров, получив право на существование, указывает уже первые (пока не проторенные) пути к ее научно-практическим приложениям.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. L. Nichols, H. L. Howes and D. T. Wilber. Cathodoluminescence and the luminescence of incandescent solids, Washington, 1928.
2. L. T. Minchin, Trans. Farad. Soc., 35, 163, 1939.
3. В. М. Кудрявцева и Г. П. Синяпкина. ДАН, 59, 14, 11, 1948.
4. В. М. Кудрявцева. Изв. АН СССР, сер. физич., 13, 115, 1949.
5. Г. Н. Синяпкина. ЖЭТФ, 19, 581, 1949.
6. В. А. Соколов. Труды СФТИ, 28, 393, 1949.
7. В. А. Соколов. ДАН, 66, 45, 1949.
8. В. А. Соколов. УФН, 47, 537, 1952.
9. В. А. Соколов, И. С. Грозина, А. Н. Горбань. Опт. и спектр., 3, 92, 1957.
10. В. А. Соколов. Изв. АН СССР, сер. физич., 21, 528, 1957.
11. В. А. Соколов. Опт. и спектр., 4, 411, 1958.
12. В. А. Соколов. Изв. Высш. Учебн. заведений МВО СССР, Физика, 3, 117, 1958.
13. А. Н. Горбань и В. А. Соколов. Опт. и спектр., 5, 713, 1958.
14. К. Бонгеффер. УФН, 8, 61, 1928.
15. К. Вонхоффер, Zs. f. Phys., Chem., 116, 391, 1925.
16. Н. Taylor, G. Lavin, J. Amer. Chem. Soc., 52, 1910, 1930.
17. П. Н. Коханенко. Ж. Ф. Х., 12, 131, 1938.
18. Н. Н. Семенов. Цепные реакции, Л., 1934.
19. В. Н. Кондратьев. Ж. Ф. Х., 20, 1231, 1946.
20. Физические измерения в газовой динамике и при горении, И.-Л., М., 1957.
21. Л. В. Кармилова, А. Б. Налбандян и П. Н. Семенов. Ж. Ф. Х., 32, 1193, 1958.
22. А. Н. Горбань и В. А. Соколов. Опт. и спектр., 7, 259, 1959.
23. К. Вонхоффер, Z. Phys. Chem., 113, 199, 1924.
24. Е. Н. Кондратьева и В. Н. Кондратьев. Ж. Ф. Х., 20, 1239, 1946.
25. А. Б. Налбандян и С. М. Шубина, Ж. Ф. Х., 20, 1949, 1946.
26. А. Н. Горбань и В. А. Соколов. Опт. и спектр., 7, 569, 1959.
27. А. Н. Горбань и В. А. Соколов. Опт. и спектр., 7, 815, 1959.
28. Ф. Ф. Волькенштейн. Сб. Гетерогенный катализ в химической промышленности, ГХИ, М., стр. 213, 1955. Н. Н. Семенов, В. В. Воеводский. Там же, стр. 233.
29. В. В. Воеводский, Ф. Ф. Волькенштейн, П. Н. Семенов. Сб. Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, М., 1955, стр. 423.
30. Ф. Ф. Волькенштейн. Электронная теория катализа на полупроводниках, Физматгиз, М., 1961.
31. Ф. Ф. Волькенштейн, А. Н. Горбань, В. А. Соколов. Кинетика и катализ, 4, 24, 1963.