

Fotoluminescencja kryształów*

Aleksander Jabłoński

Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Mikołaja Kopernika

Artykuł ukazał się w *Postęпах Fizyki* 1949–1950, t. 1, z. 5–6, 249–296 (zachowana pisownia oryginalna).

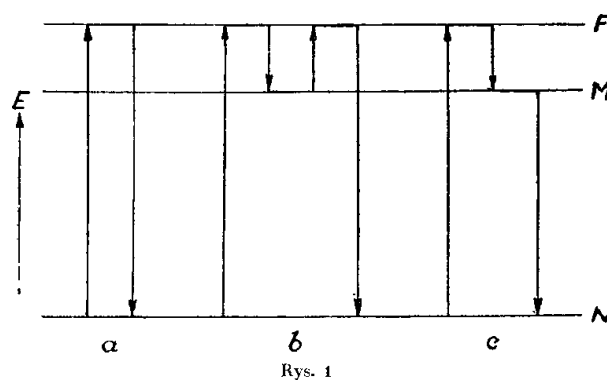
1. Wstęp

Tematem niniejszego artykułu jest fotoluminescencja kryształów. Będą tu omówione te tylko zjawiska, w których kryształ bierze udział istotny. Pominęte więc będą zjawiska zachodzące w roztworach stałych lub też w kryształach, w których cząsteczki świecące zachowują w znacznej mierze swe indywidualne własności.

Ciała w których występuje zjawisko fotoluminescencji nazywamy luminoforami. Ciała fluoryzujące – fluoroforami, fosforyzujące – fosforami.

Do wyjaśnienia różnic zachodzących pomiędzy zjawiskami fluorescencji i fosforescencji posłużymy się schematem poziomów elektronowych (rys. 1). Jest to najprostszy schemat, na którym te zjawiska mogą być przedyskutowane (por. Jabłoński (4)).

Przez N oznaczyliśmy normalny poziom elektronowy ośrodka fotoluminescencji (lub też cząsteczki zdolnej fluoryzować i fosforyzować), M oznacza poziom metatrwały (bez poziomu metatrwałego zjawisko fosforescencji zachodzić nie może), F – poziom wzbudzony, dla którego przejścia $N \rightarrow F$ są przejściami dozwolonymi. Wzbudzenie następuje przez pochłonięcie światła, związane z przejściem $N \rightarrow F$. Z poziomu F może nastąpić powrót do stanu N lub też przejście na poziom M . Z przejściem $F \rightarrow N$ związana jest emisja pasma fluorescencji (czas świecenia krótki, ponieważ przejście to jest przejściem dozwolonym). Czas „życia” na poziomie M zależy na ogół od temperatury ciała świecącego. Jeżeli temperatura jest dostatecznie wysoka, może nastąpić podniesienie elektronu do poziomu F kosztem energii cieplnej ośrodka. Z poziomu F elektron wrócić może do stanu normalnego N z emisją pasma fosforescencji. Pasma to leży



Rys. 1

a. fluorescencja; b. fosforescencja; c. fluorescencja długotrwała

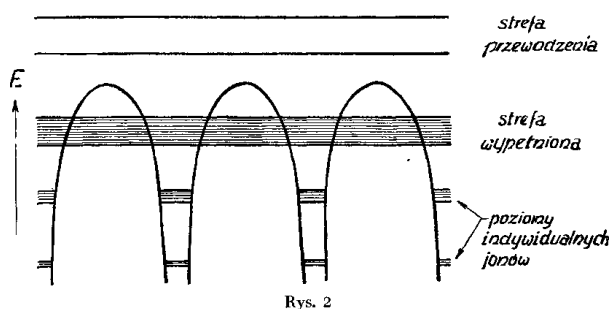
w tej samej dziedzinie widmowej, w której leży pasmo fluorescencji, i posiada ten sam rozkład natężeń (powstaje ono dzięki temu samemu przejściu elektronowemu). Jednakże czas świecenia jest dłuższy i wybitnie zależy od temperatury. W temperaturach niskich przejścia $M \rightarrow F$ praktycznie nie zachodzą wcale. Może wówczas zachodzić bezpośrednie przejście $M \rightarrow N$ z emisją nowego pasma, leżącego w dziedzinie fal dłuższych w stosunku do pasma $F \rightarrow N$. Czas świecenia tego pasma jest czasem długim, ponieważ przejście $M \rightarrow N$ jest przejściem wzbronionym. Jest to jednak przejście spontaniczne (w odróżnieniu od przejścia $M \rightarrow F$). Otóż umówiono się nazywać fotoluminescencję związaną wyłącznie z przejściami spontanicznymi fluorescencją, fosforescencją zaś – fotoluminescencją, do której wyzwolenia niezbędny jest udział energii cieplnej ośrodka. Z fosforescencją związane są przejścia $M \rightarrow F$ i $F \rightarrow N$, z których pierwsze zachodzi kosztem energii cieplnej. Emisja pasma długożyciowego $M \rightarrow N$ jest emisją spontaniczną i nazywana jest fluorescencją długotrwałą (choć czas świecenia w tym przypadku jest dłuższy niż czas świecenia fosforescencji w temperaturach wyższych).

* Odczyt wygłoszony na XII Zjeździe Fizyków Polskich 1. XI. 1949 w Warszawie. Przy opracowaniu niniejszego korzystałem głównie z dzieł Riehla (10) i Krögera (5).

Zjawiska fotoluminescencji kryształów są bardziej skomplikowane i wymagają też bardziej skomplikowanych schematów poziomów do ich dyskusji.

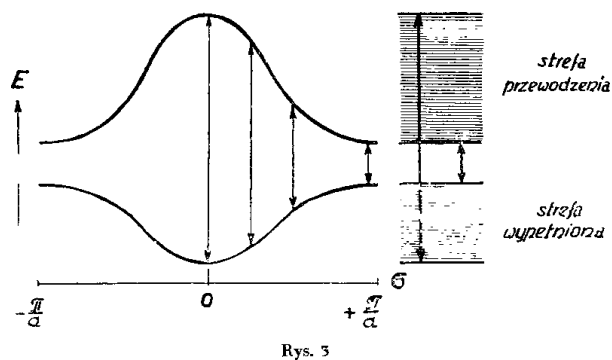
2. Poziomy energetyczne i przejścia elektronowe w kryształach

Do dyskusji zjawisk fotoluminescencji kryształów wystarczy nam model uproszczony kryształu, a mianowicie model kryształu jednowymiarowego. Przebieg energii potencjalnej i schemat poziomów w idealnym kryształcie jednowymiarowym przedstawia rys. 2.



Rys. 2

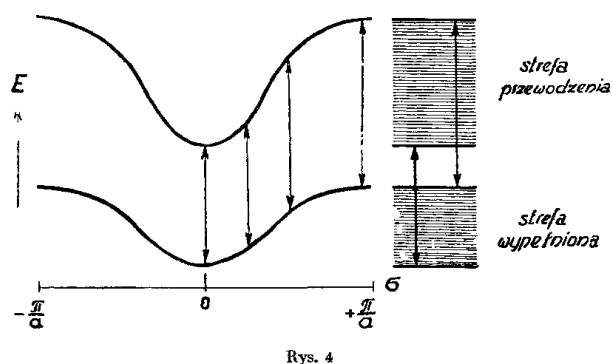
Poza (nieco rozszerzonymi) poziomami indywidualnych atomów, uwidocznione są na schemacie dwie „strefy”, składające się z bardzo wielkiej liczby bardzo bliskich poziomów. W izolatorach strefa dolna jest całkowicie wypełniona elektronami (w myśl zakazu Pauliego liczba elektronów, które mogą znajdować się na poziomach, wchodzących w skład strefy, jest ograniczona), strefa zaś górna – strefa przewodzenia – jest pusta. Przejścia elektronowe ze strefy wypełnionej do strefy przewodzenia zachodzić mogą m.in. pod wpływem pochłonięcia przez kryształ kwantu światelnego. Przejścia te są ograniczone przez pewną regułę wyboru. Aby tę regułę wyjaśnić, skorzystamy z typowych wykresów przedstawiających związek zachodzący pomiędzy energią elektronu a jego pędem „zredukowanym”, a raczej jego wektorem falowym $\vec{\sigma} = (\frac{2\pi}{\lambda}) = \frac{p}{h}$. Dla elektronu swobodnego mamy $E = \frac{p^2}{2m}$. Inaczej jest dla elektronu w kryształce, gdzie $E = \frac{p^2}{2m^*}$ przy czym m^* oznacza t. zw. masę efektywną elektronu ($m^* - m$). To m^* zależy od pędu zredukowanego, a więc i od $\vec{\sigma}$. Rys. 3 i rys. 4 przedstawiają dwa możliwe przypadki zależności E od $\vec{\sigma}$ dla obu stref (przez a oznaczona jest stała siatki). Rys. 3 przedstawia przypadek, gdy charakter zależności E od $\vec{\sigma}$ dla strefy górnej jest inny niż dla strefy dolnej; rys. 4 – przypadek, gdy charakter tej zależności jest ten sam dla obu stref. Obok wykresów podane są schematy poziomów, z których się strefy składają. Otóż w myśl reguły wyboru dla przejść optycznych te tylko przejścia są dozwolone,



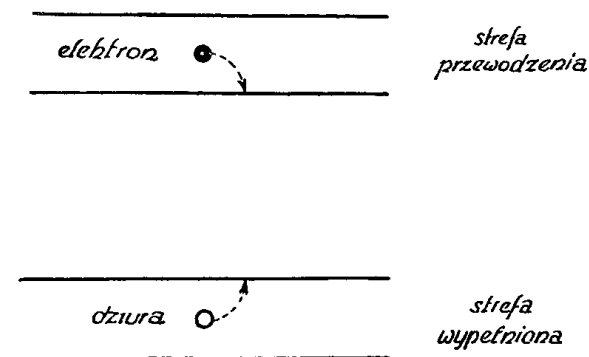
Rys. 3

dla których $\vec{\sigma}$ nie ulega zmianie ani co do wielkości, ani co do kierunku. Nie są więc możliwe optyczne przejścia pomiędzy poziomami należącymi do tej samej strefy. Przejścia pomiędzy poziomami, należącymi do różnych stref, można uzmysłowić za pomocą prostych pionowych (tylko „pionowe” przejścia są dozwolone). W przypadku, przedstawionym na rys. 3, najniższy energetycznie poziom strefy przewodzenia odpowiada najwyższej wartości pędu. W strefie wypełnionej (dolnej) pęd elektronu rośnie wraz z jego energią. W tym przypadku poziomy w obu strefach są „przeciwbieżne”. Z najniższego poziomu strefy dolnej możliwe jest przejście na najwyższy poziom strefy przewodzenia i z najwyższego poziomu strefy dolnej na najniższy poziom strefy przewodzenia (patrz rys. 3).

Inaczej jest w przypadku przedstawionym na rys. 4, gdzie poziomy obu stref są „zgodniebieżne”. Przykłady



Rys. 4



Rys. 5

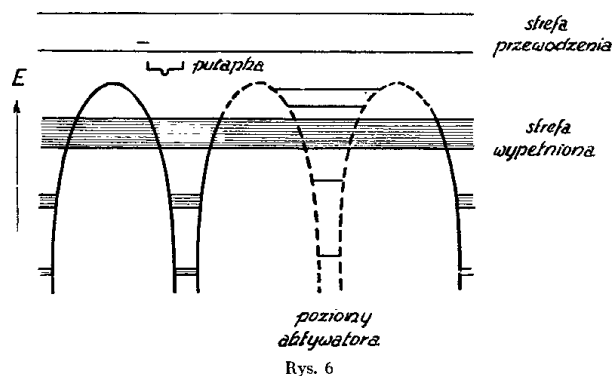
możliwych przejść zaznaczone są na schemacie poziomów obok krzywych.

Gdy elektron zostanie przeniesiony z jednego z poziomów strefy dolnej do jednego z poziomów strefy przewodzenia, w strefie dolnej pozostanie „dziura”, która zachowuje się jak elektron o ładunku dodatnim. W kryształach idealnych, w których nie byłoby oddziaływania elektronów z siatką, pędy elektronu i dziury nie ulegałyby zmianie z biegiem czasu (elektrony nie przekazywałyby swej energii siatce). Możliwy więc byłby powrót elektronu do strefy dolnej, czyli rekombinacja elektronu z dziurą, z emisją promieniowania.

Jednakże w kryształach rzeczywistych elektron wzbudzony spada stopniowo, lecz w bardzo krótkim czasie, na coraz to niższe poziomy strefy górnej (bez emisji promieniowania – dzięki wzajemnemu oddziaływaniu elektronu i siatki, dziura zaś „dyfunduje” do najwyższych poziomów strefy dolnej (rys. 5). Przejścia optyczne (to znaczy, z emisją promieniowania) pomiędzy zmienionymi poziomami elektronu i dziury są zakazane przez regułę wyboru. Dotyczy to nawet przypadku, przedstawionego na rys. 3, ponieważ reguła wyboru wymaga, aby przy przejściach optycznych zachowana była nie tylko wartość bezwzględna pędu, lecz i jego kierunek, taki zaś przypadek jest nieskończenie mało prawdopodobny. Ponieważ dyfuzja elektronów i dziur w rzeczywistych kryształach zachodzi bardzo szybko, rekombinacja elektronu i dziury z emisją promieniowania praktycznie biorąc nie zachodzi – elektrony powracają do strefy dolnej bez emisji promieniowania. Wyjaśnienia zjawisk fotoluminescencji kryształów szukać więc należy na innej drodze.

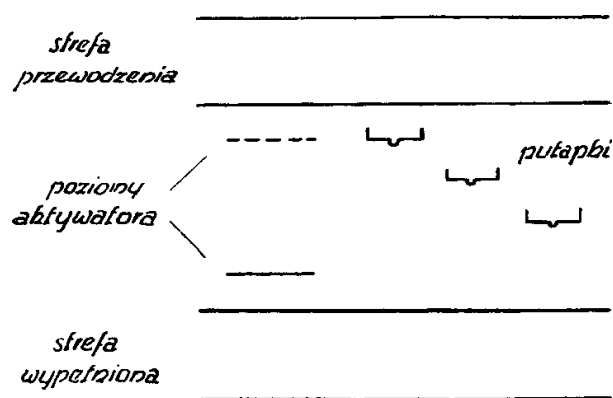
Najwybitniej występują zjawiska fotoluminescencji w t. zw. aktywowanych kryształach, to znaczy w takich, w których oprócz składników siatki macierzystej znajdują się również domieszki atomów „obcych”. Zjawiska te występują również i w kryształach czystych, jednakże charakter ich, jak się zdaje, nie odbiega od charakteru zjawisk w kryształach aktywowanych.

W kryształach aktywowanych istnieją oprócz poziomów, wchodzących w skład stref, również i zlokalizowane, dość ostre poziomy atomów domieszki, czyli aktywatora (fosforogenu). Nazwiemy je poziomami zakłóceniami. Doświadczenia zmusza do przyjęcia w tych kryształach jeszcze innego rodzaju poziomów zlokalizowanych, t. zw. pułapek elektronowych. Pochodzenie tych pułapek nie wydaje się jeszcze całkowicie wyjaśnione. Wyrażano przypuszczenie, że tworzą się one tam, gdzie atom obcy (lub własny) znajduje się między węzłami siatki. Schemat poziomów siatki z poziomami zakłóceniami i pułapkami elektronowymi przedstawia rys. 6.



Rys. 6

W dalszym ciągu korzystać będziemy ze schematu uproszczonego (rys. 7).



Rys. 7

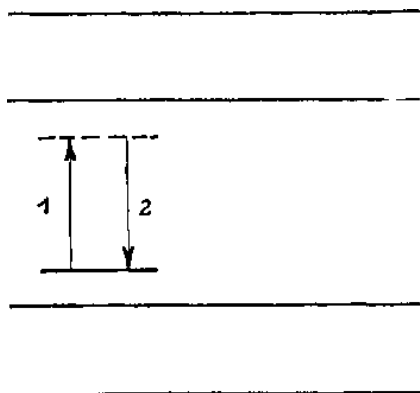
Rozpatrzmy teraz procesy, które prowadzą do fotoluminescencji takich kryształów.

1) Pochłanianie światła wzbudzającego związane z przejściem elektronowym pomiędzy poziomami aktywatora (rys. 8). Emisja następuje przez powrót elektronu do poziomu normalnego aktywatora.

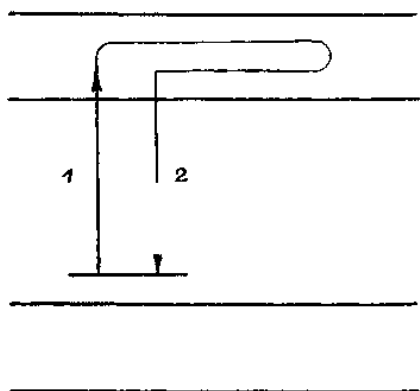
Pochłanianie światła wzbudzającego jest słabe, ponieważ pochłaniają jedynie aktywatory. Widmo zależy od rodzaju aktywatora. Zanik świecenia w czasie jest wykładniczy (reakcja monomolekularna). Fotoprzewodnictwo nie występuje.

2) Pochłanianie światła wzbudzającego związane z przejściem elektronu z poziomu aktywatora do strefy przewodzenia. Emisja następuje, gdy jeden z elektronów ze strefy przewodzenia (elektronów wzbudzonych) spadnie na wolny poziom aktywatora (rys. 9).

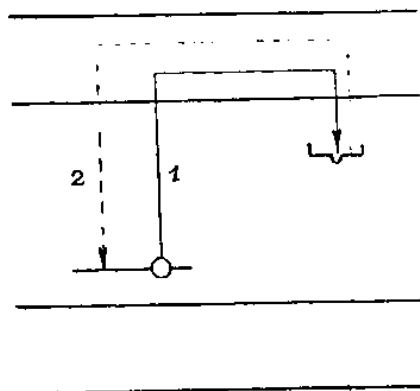
W procesie tym pułapki elektronowe udziału nie biorą; jest to proces krótkotrwały („Momentanprozess”). Posiada charakter reakcji bimolekularnej. Zanik świecenia wyraża się wzorem $I_t = I_0 / (1 + A I_0^{1/2} t)^2$ i mało zależy od temperatury. Występuje fotoprzewodnictwo, ponieważ przez wzbudzenie elektrony zostają przeniesione do strefy przewodzenia. Proces ten jest



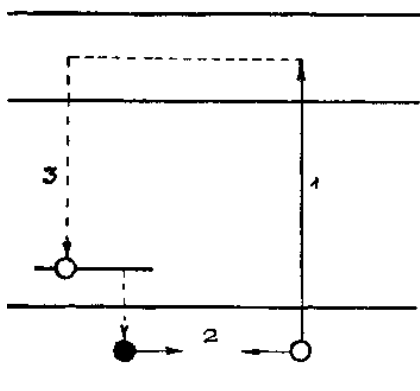
Rys. 8



Rys. 9



Rys. 10



Rys. 11

bardzo mało prawdopodobny, gdyż elektrony, znajdujące się w strefie przewodzenia, są z dużym prawdopodobieństwem wyłapywane przez pułapki elektronowe. Bardziej prawdopodobny jest proces następujący:

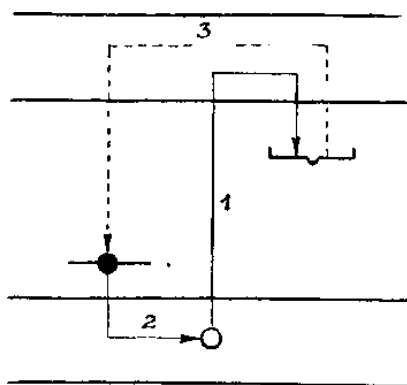
3) Pochłanianie jak w procesie 2, z tą różnicą, że elektrony przeniesione do strefy przewodzenia, łapanne są przez pułapki (rys. 10).

Dzięki energii cieplnej (lub też pod wpływem naświetlania fosforu światłem podczerwonym o odpowiedniej długości fali) elektrony z pułapek zostają z powrotem przeniesione do strefy przewodzenia, skąd spadają na wolne poziomy aktywatora z emisją światła fosforescencji. Prawo zaniku zależy od rozkładu głębokości pułapek (głębokością pułapki nazywamy różnicę poziomów energetycznych najniższego poziomu strefy przewodzenia i poziomu pułapki). Czas świecenia wybitnie zależy od temperatury i jest na ogół znacznie dłuższy niż w procesach poprzednich. Pasma emitowane nazywamy pasmem długotrwałego świecenia („Dauererregungsbande”).

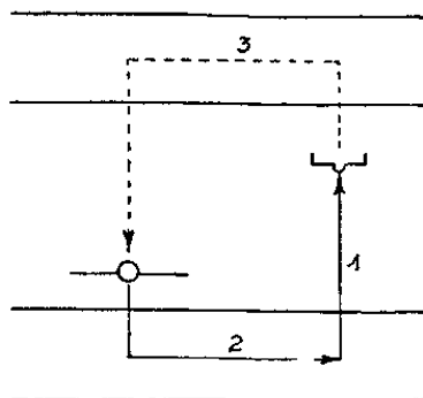
4) Wzbudzenie zachodzi przez przeniesienie elektronu ze strefy wypełnionej do strefy przewodzenia (zwykle przez pochłonięcie światła nadfioletowego – „Ultraviolettprozess”). Elektron z obsadzonego poziomu aktywatora zajmuje wolne miejsce w strefie wypełnionej. Emisja następuje przez spadek jednego z elektronów ze strefy przewodzenia na zwolniony poziom aktywatora (rys. 11). Pochłanianie światła wzbudzającego jest bardzo silne. Wyświetlanie zachodzi spontanicznie. Zanik świecenia jest bardzo szybki i zachodzi według prawa reakcji bimolekularnej (jak w procesie 2.). Procesowi temu towarzyszy fotoprzewodnictwo.

5) Wzbudzenie następuje przez przeniesienie elektronu ze strefy wypełnionej do strefy przewodzenia (a więc, jak w procesie 4, przez pochłonięcie światła przez siatkę macierzystą). Elektron ten zostaje złapany przez pułapkę. Czas przebywania elektronów w pułapkach zależy od głębokości pułapek i temperatury fosforu; czas ten, praktycznie biorąc, determinuje czas świecenia fosforu. Elektron przeniesiony termicznie z pułapki do strefy przewodzenia spada na wolny poziom jednego z aktywatorów z emisją pasma fosforescencji. Pochłanianie światła wzbudzającego (nadfioletowego – „Ultraviolettprozess”) jest bardzo silne – światło to zostaje całkowicie pochłonięte w warstwie rzędu 10^4 cm – skutkiem czego fosforescencja jest słaba. I w tym procesie występuje fotoprzewodnictwo (rys. 12).

6) Wzbudzenie następuje dzięki pochłonięciu światła, które przenosi elektron ze strefy wypełnionej bezpośrednio do poziomu jednej z wolnych pułapek. Miejsce tego elektronu w strefie wypełnionej zajmuje



Rys. 12

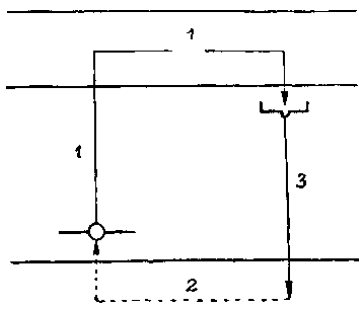


Rys. 13

elektron zewnętrzny jednego z aktywatorów. Na zwolniony poziom aktywatora spadają emitując pasmo fosforescencji elektrony ze strefy przewodzenia pochodzące z pułapki (rys. 13).

W procesie tym wzbudzana jest wyłącznie fosforescencja (dziura w strefie wypełnionej, powstająca przez przeniesienie elektronu z tej strefy do pułapki, zostaje bardzo szybko wypełniona przez elektron z poziomu aktywatora). Emitowane w tym procesie pasmo jest również pasmem długotrwałego wzbudzenia („Dauererregungsbande”). Przejście odwrotne do przejścia, związanego z absorpcją światła praktycznie nie występuje¹.

1. Kröger (5) podaje jednak również i taką możliwość:



Rys. 14

Powyższy przegląd procesów prowadzących do fotoluminescencji nasuwa wniosek, że emisja światła zachodzi wyłącznie w miejscach zakłóconych siatki krystalicznej (w przypadkach fosforów aktywowanych tam, gdzie się znajdują aktywatory). Na ogół energia wzbudzenia wędruje z miejsca, w którym zaszło wzbudzenie, do miejsca, w którym znajduje się aktywator (lub, w przypadku fosforu nie aktywowanego, czyli „czystego”, do miejsca zakłóconego siatki).

Przy dostatecznej głębokości pułapek i przy dostatecznie dużym natężeniu światła wzbudzającego zachodzi (zwłaszcza w temperaturach niższych) zjawisko nasycenia: wszystkie pułapki zostają wypełnione. Natężenie światła fosforescencji osiąga swe maximum. Pojawiają się nowe pasma pochłaniania w podczerwieni, związane z przejściami elektronów z pułapek do strefy przewodzenia. Pochłonięcie światła w tych pasmach prowadzi do wyświecania fosforu² i wygaszania fosforescencji. Pierwsze z tych zjawisk przeważa przy absorpcji światła podczerwonego bardziej długofalowego, drugie przy absorpcji fal podczerwonych krótszych. Wynikałoby z tego, że elektrony, znajdujące się na niższych poziomach strefy przewodzenia, posiadają większe prawdopodobieństwo przejścia na wolne poziomy aktywatora z emisją promieniowania niż elektrony znajdujące się na wyższych poziomach tej strefy, które muszą więc posiadać większe prawdopodobieństwo dezaktywacji bez promieniowania.

Próby teoretycznego wyjaśnienia wygaszania fotoluminescencji kryształów (czyli przejść bez emisji promieniowania) podali Peierls (7) oraz Möglich i Rompe (6). Peierls tłumaczy zjawisko zamiany energii elektronowej w kryształach na energię cieplną sprzężeniem elektronów z siatką. Przy słabym sprzężeniu można stosować rachunek zakłóceń. W kryształach o słabym sprzężeniu tylko część energii elektronu jest zamieniana na ciepło, czyli rozpraszana. Kryształy takie nazywa Peierls „rozpraszaczami”. Przy silnym sprzężeniu rachunek zakłóceń nie da się przeprowadzić. Kryształy, w których sprzężenie elektronów z siatką jest silne, nazywa on „czystymi rozpraszaczami”. Kryształy takie nie wykazują zjawiska fotoluminescencji.

Möglich i Rompe przyjmują, że możliwy jest akt jednorazowej zamiany energii wzbudzenia elektronu na wielką liczbę (od 50 do 100) fononów, czyli kwantów fal sprężystych kryształu.

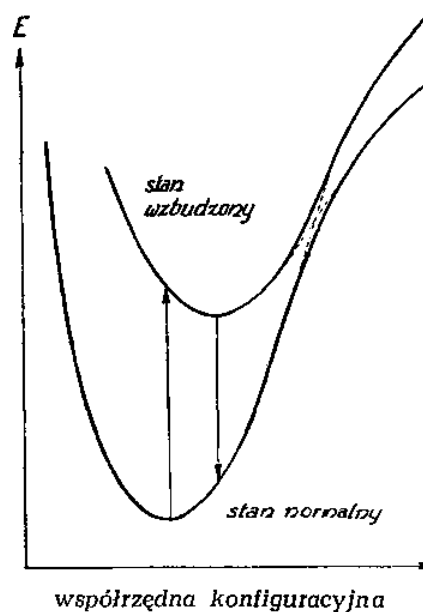
2. Zjawisko wyświecania fosforu polega na przyspieszeniu procesu emisji światła przez naświetlenie światłem podczerwonym. Elektrony przenoszone z pułapek do strefy przewodzenia dzięki pochłonięciu odpowiedniej fali spadają na wolne poziomy aktywatorów z emisją fosforescencji.

Na prawdopodobieństwo W takiego procesu podają oni wzór następujący:

$$W \geq AT^{E/(\eta\nu)},$$

gdzie A jest pewną stałą, T temperaturą bezwzględną, E ilością energii elektronowej zamienioną na energię fononów i ν graniczną częstością fal sprężystych danego kryształu. Postać wzoru wskazuje na to, że prawdopodobieństwo zamiany energii elektronowej na energię fononów rośnie bardzo szybko z temperaturą (wykładnik przy T jest rzędu 50 – 100). Tym można wytłumaczyć fakt, że niektóre ciała fosforyzują tylko w temperaturach niskich.

Do wyjaśnienia niektórych cech fotoluminescencji kryształów stosowany jest obok wyżej dyskutowanego modelu fosforu również i obraz inny. Obraz ten opiera się na zastosowaniu krzywych potencjalnych i zasady Francka–Condon. Energia potencjalna centrum luminescencji zależy od konfiguracji otaczających go atomów (lub jonów) i od stanu wzbudzenia tego centrum. Jeżeli zespół współrzędnych wszystkich jąder atomowych zastąpimy przez jedną współrzędną, t. zw. współrzędną konfiguracyjną, będziemy mogli wykreślić zależność energii potencjalnej centrum od tej współrzędnej i dyskutować zjawiska, zachodzące w centrach składających się z bardzo wielu atomów, w sposób podobny do stosowanego w przypadku dwu atomów³. Rys. 15 przedstawia krzywe potencjalne dla luminoforu. Krzywa dolna przedstawia energię potencjalną centrum luminescencji w zależności od współrzędnej konfiguracyjnej dla stanu normalnego centrum luminescencji, krzywa górna dla stanu wzbudzonego. W przypadku tym krzywe się nie przecinają. W myśl zasady Francka–Condon, najprawdopodobniejszymi są te przejścia, przy których położenia jąder atomowych i ich pędy nie ulegają w momencie przeskoku elektronowego zmianie. Na wykresie krzywych potencjalnych będą to przejścia „pionowe”. Różnica rzędnych dwu krzywych dla określonej współrzędnej konfiguracyjnej jest proporcjonalna do częstości światła absorbowanego lub emitowanego przy danej konfiguracji centrum. Najprawdopodobniejszą konfiguracją centrum jest ta, która odpowiada minimum energii potencjalnej. Przejście pionowe z minimum krzywej dolnej daje w przybliżeniu położenie maximum w paśmie absorpcji. Konfiguracja, posiadana przez centrum natychmiast po wzbudzeniu, nie odpowiada minimum energii potencjalnej centrum wzbudzonego. Nadmiar energii potencjalnej zostaje zamieniony na energię kinetyczną jąder, a następnie rozproszony



Rys. 15

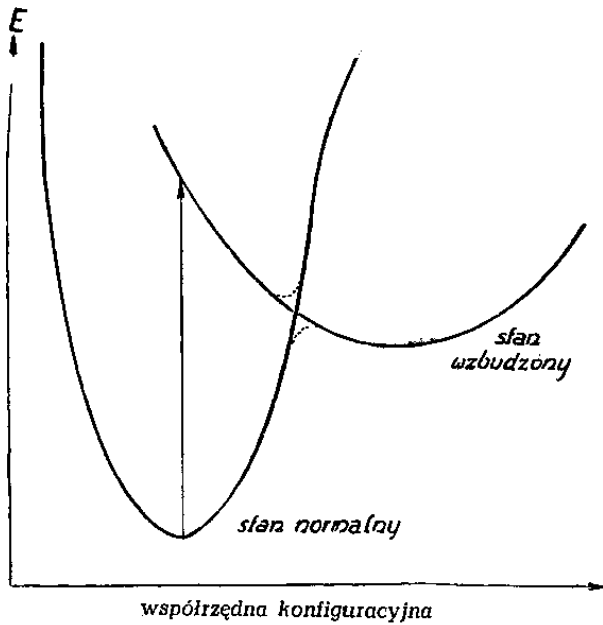
w całym kryształe w postaci energii cieplnej. Zanim nastąpi akt emisji ustala się nowy stan równowagi cieplnej centrum z otoczeniem. Przejście pionowe z minimum krzywej górnej do dolnej daje w przybliżeniu położenie maximum w paśmie emitowanym. Jak łatwo widzieć, położenie maximum pasma emitowanego jest przesunięte w stronę fal długich w stosunku do maximum pasma absorpcji, jak tego wymaga reguła Stokesa (por. A. Jabłoński (3)). Prób wytłumaczenia tego przesunięcia na gruncie poprzednio dyskutowanego modelu fosforu dotychczas nie robiono.

Jeżeli krzywe przecinają się, może nastąpić przejście z krzywej górnej do dolnej bez emisji promieniowania. Następuje, więc, częściowe lub całkowite wygaszenie fotoluminescencji. Rys. 16 przedstawia krzywe potencjalne dla ciała, w którym fotoluminescencja jest praktycznie całkowicie wygaszana, czyli dla czystego pochłaniacza.

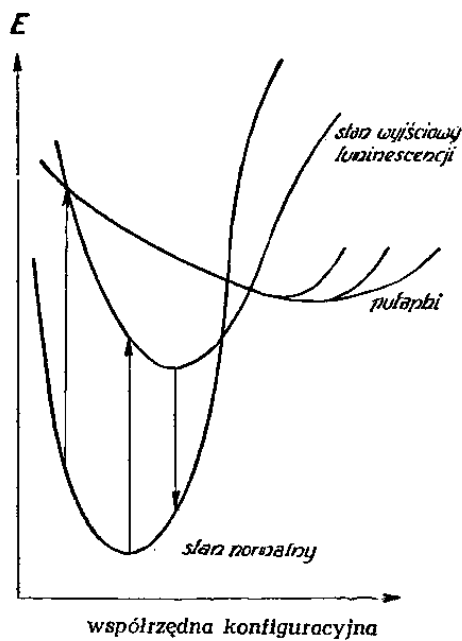
Zaproponowany przez Pringsheima (8) schemat (rys. 17) tłumaczy przesunięcie pasma emisji w stosunku do pasma absorpcji, występowanie fluorescencji i fosforescencji (pułapki) oraz częściowe wygaszenie świecenia. Można również za pomocą tego schematu wyjaśnić wyżej wspomnianą zależność od długości fali podczerwonej stosunku prawdopodobieństwa wyświecania do prawdopodobieństwa wygaszania. Nie będę się jednak nad tym dłużej zatrzymywał.

Chociaż krzywe potencjalne oddają duże usługi przy dyskusji zjawisk fotoluminescencji kryształów, mogą one w najlepszym razie służyć jedynie do jakościowego wyjaśnienia obserwowanych faktów.

3. Por. A. Jabłoński (3).



Rys. 16



Rys. 17

3. Pułapki elektronowe a krzywe zaniku i jarzenia się fosforów

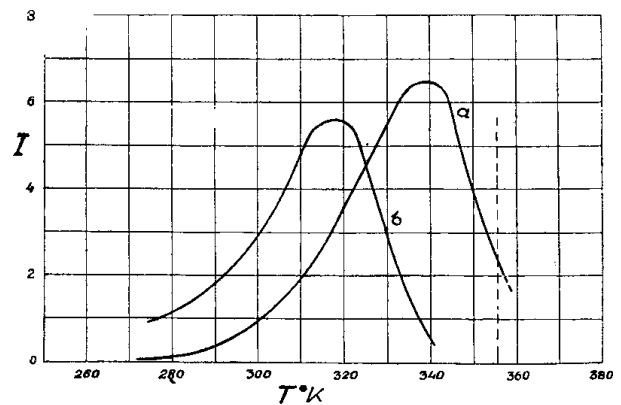
Z nowszych prac z dziedziny fosforescencji kryształów, najładniejszymi wydają się prace Randalla i Wilkinsa (9) i Garlicka i Wilkinsa (2). Autorzy ci zajmują się głównie związkiem, jaki zachodzi pomiędzy rozkładem głębokości pułapek i krzywą wzrostu i zaniku świecenia, oraz związkiem tego rozkładu z krzywą jarzenia się. krzywa jarzenia się jest to krzywa, przedstawiająca zależność natężenia fosforescencji od jednostajnie rosnącej w czasie temperatury fosforu, wzbudzonego w temperaturze niskiej. Aby więc otrzymać

krzywą jarzenia się, należy fosfor oziębić do temperatury, w której fosforescencja jest zamrożona, naświetlić i następnie (po zakończeniu wzbudzenia!) ogrzewać go w ten sposób, aby $\frac{dT}{dt} = \beta$ było stałe (T temperatura fosforu, t czas mierzony od chwili rozpoczęcia ogrzewania). W ten sposób $T - T_0$ (T_0 temperatura początkowa fosforu) jest proporcjonalne do t . Czas świecenia fosforu zależy, praktycznie biorąc, wyłącznie od czasu przebywania elektronów w pułapkach. Elektron, przeniesiony termicznie do strefy przewodzenia, spada na wolny poziom aktywatora w czasie bardzo krótkim w porównaniu z czasem jego przebywania w pułapce. Prawdopodobieństwo termicznego przeniesienia elektronu z pułapki do strefy przewodzenia zależy od głębokości pułapki i od temperatury fosforu. Wyrazić je można wzorem: $p = s \cdot \exp(-E/kT)$, gdzie E jest głębokością pułapki, k stałą Boltzmanna, T temperaturą bezwzględną fosforu i s pewną stałą, którą wyznaczyć można doświadczalnie. Rys. 18 przedstawia dwa przykłady krzywych jarzenia się, obliczonych teoretycznie przez Randalla i Wilkinsa. Poczynając od temperatur niskich natężenie fosforescencji rośnie ze wzrostem temperatury, przechodzi przez maximum i następnie spada (dzięki temu, że liczba elektronów, pozostających jeszcze w pułapkach, maleje); natężenie spada do zera, gdy wszystkie elektrony wypędzone są z pułapek. Oznaczmy temperaturę, w której występuje maximum jarzenia się, przez T_G . Otóż, okazuje się, że T_G spełnia następujące równanie:

$$s e^{-E/kT_G [1+f(s,\beta)]} = 1,$$

gdzie $f(s, \beta) \ll 1$. Stąd

$$E = T_G [1 + f(s, \beta)] k \log s. \quad (1)$$



Rys. 18

Teoretyczne krzywe jarzenia się dla fosforu o jednakowej głębokości pułapek $E = 0.67$ eV i dla dwu różnych prędkości ogrzewania fosforu, (a) $2 \cdot 5^0$ na sek., (b) $0 \cdot 5^0$ na sek., $s = 2 \cdot 9 \times 10^9$ sek.⁻¹ (Randall i Wilkins, l. c.)

Jeżeli fosforescencja zachodzi przy stałej temperaturze fosforu, to średni czas świecenia (równy odwrotności prawdopodobieństwa termicznego przeniesienia elektronu z pułapki do strefy przewodzenia) równy jest

$$\tau = 1/\rho = s^{-1} e^{E/kT}, \quad (2)$$

skąd:

$$\log \tau = EkT - \log s.$$

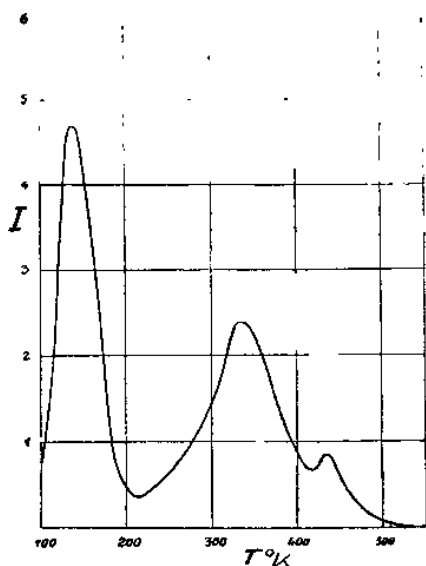
Podstawiając do (2) E z równania (1), otrzymujemy:

$$\log \tau = \log s \frac{T_G [1 + f(s, \beta)] - T}{T} \quad (3)$$

Wyrażenie (3) daje związek, zachodzący pomiędzy średnim czasem świecenia fosforu o jednakowej głębokości pułapek i T_G czyli t. zw. temperaturą jarzenia się.

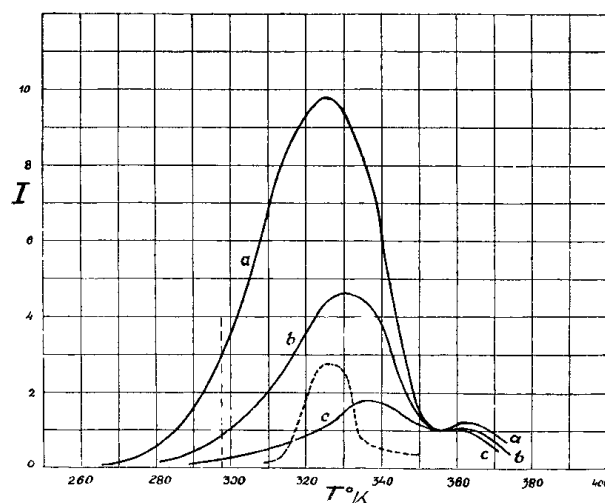
Jeżeli fosfor posiada pułapki o kilku, ściśle określonych i dostatecznie różnych głębokościach, na krzywej jarzenia się występuje odpowiednia liczba maximów, z których każde leży przy temperaturze jarzenia się dla pułapek o danej głębokości. Rys. 19 daje nam przykład takiej krzywej, otrzymanej doświadczalnie dla fosforu SrS-Bi.

Gdy rozkład głębokości pułapek jest ciągły, krzywa jarzenia się jest wynikiem nałożenia się szeregu bardzo bliskich krzywych, należących do pułapek o różnej głębokości. Poza ogólnym maximum krzywej jarzenia



Rys. 19

Krzywa jarzenia się dla SrS-Bi, (Randall i Wilkins, l. c.)



Rys. 20

Krzywe jarzenia się fosforu KCl-Tl dla różnych czasów pomiędzy zakończeniem wzbudzenia a obserwacją jarzenia się: (a) 10 sek., (b) 7 min., (c) 33 min. Temperatura przed oziębieniem 287° K. Krzywa kreskowana daje prawdopodobny rozkład głębokości pułapek. Prosta kreskowana wskazuje na temperaturę, w której fosfor wyświecał się przed jego oziębieniem. (Randall i Wilkins, l. c.)

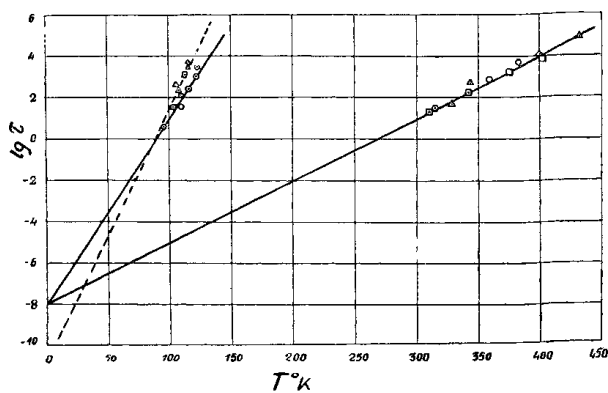
się nie ujawniają się żadne maxima wtórne, związane z różnymi grupami pułapek (jeżeli do każdej z grup zaliczymy te pułapki, które posiadają jednakową głębokość). Nie jest rzeczą łatwą rozłożenie takiej złożonej krzywej na krzywe, z których ta złożona krzywa powstaje.

Z grubsza można przyjąć, że każdy punkt takiej krzywej wyznacza temperaturę jarzenia się pewnej grupy pułapek o pewnej określonej głębokości (temperatura ta odpowiadałaby maximum krzywej jarzenia się, gdyby tylko pułapki o tej głębokości istniały w danym fosforze). Rzędna każdego punktu krzywej złożonej byłaby proporcjonalna do liczby pułapek o danej głębokości, odcięta zaś, czyli, jak przyjęliśmy, temperatura jarzenia się, wyznaczałaby odpowiednią głębokość pułapek. Dla sprawdzenia dopuszczalności powyższych upraszczających założeń, Randall i Wilkins wykonali specjalne doświadczenia. Wzbudzali oni fosfor w pewnej temperaturze (np. 290 lub 90° K), dostatecznie wysokiej, aby dany fosfor mógł fosforyzować. Po zakończeniu wzbudzenia pozwalali fosforowi wyświecać się w tej temperaturze przez pewien czas, a następnie oziębiali go i przeprowadzali badanie krzywej jarzenia się. Stosując różne czasy pomiędzy zakończeniem wzbudzenia a oziębieniem fosforu, otrzymywali oni szereg krzywych jarzenia się. Przykład otrzymanych w ten sposób krzywych, widzimy na rys. 20.

Z krzywych tych możemy odczytać czas zaniku świecenia dla każdego punktu osi odciętych. Każdy z tych punktów odpowiada, jak założyliśmy, tempera-

turze jarzenia się, związanej z elektronami z pułapek o określonej głębokości (porównaj wzór (1)). Czas zaniku pułapek płytszych jest krótszy niż czas zaniku pułapek głębszych. Jeżeli upraszczające założenie Randalla i Wilkinsa jest „słuszne”, części krzywych, odpowiadające niższym temperaturom jarzenia się, muszą zanikać szybciej niż te części, które odpowiadają temperaturom wyższym. Jak widzimy z podanego tu przykładu (Rys. 20), doświadczenie całkowicie potwierdza przewidywania Randalla i Wilkinsa.

Jeżeli przyjmiemy, że s i $f(s, \beta)$ są wielkościami stałymi, a wyświecanie przed oziębieniem odbywa się w ciągu jednej serii doświadczeń w tej samej temperaturze T , to, jak wykazuje wzór (3), $\log \tau$, czyli logarytm czasu połówkowego zaniku świecenia, jest funkcją liniową temperatury jarzenia się T_G . Doświadczenie całkowicie potwierdza ten wniosek. Rys. 21 przedstawia wykres logarytmu czasu świecenia jako funkcji temperatury jarzenia się, oparty na wynikach badania szeregu fosforów. Punkty doświadczalne układają się wyraźnie na prostych, których pochYLENIE zależy od temperatury wyświecania się fosforów przed oziębieniem. Wzór (3) wykazuje, że jeżeli $T_G[1 + f(s, \beta)] - T = 0$, to $\log \tau = 0$. A więc proste przecinają oś odciętych w punkcie $T_G = T_1$, spełniającym powyższe równanie. Można więc, na podstawie wykresu rys. 21, wyznaczyć $f(s, \beta) = \frac{T - T_1}{T}$. Dla $T_G = 0$, $\log \tau = -\log s$. Punkt przecięcia prostych z osią rzędnych daje więc wartość s .



Rys. 21

Logarytm połówkowego czasu świecenia jako funkcja temperatury jarzenia się (czyli głębokości pułapek). Temperatura wyświecania się około 90 i 290° K. Ekstrapolowane proste przecinają oś rzędnych w punkcie $-\log s$

Temp., w której zachodziło wyświecanie się	Fosfor
290	□ ZnS (Nr 2)
293	○ SrS (Nr 1)
283	△ SrS (Nr 3)
90	○ SrS (Nr 1)
90	□ Boran kadmu + Mn
90	○ Chlorofosforan kadmu + Mn (Randall i Wilkins, l. c.)

Jak się okazuje s jest rzędu $10^{8 \pm 1}$ sek.⁻¹ dla siarczków cynku i strontu. Dla fosforów kadmowych s jest rzędu 10^{11} sek.⁻¹, jednakże wartość ta wyznaczona została na podstawie mniej dokładnych pomiarów.

Przypomnijmy tu, że prawdopodobieństwo „wypędzenia” elektronu z pułapki wyraża się wzorem:

$$p = s \cdot e^{-\frac{E}{kT}}, \quad (4)$$

gdzie E oznacza głębokość pułapki, k stałą Boltzmanna i T temperaturę kryształu.

Widzimy więc, że badania fosforescencji pozwalają na zdobycie ciekawych wiadomości o pułapkach elektronowych.

Głębokość pułapek można wyznaczyć również i na drodze bardziej bezpośredniej. Można oziębic fosfor do temperatury, w której fosforencja jest zamrożona, a następnie go wzbudzić. W tych warunkach fosforescencja nie występuje – wszystkie złapane elektrony pozostają w pułapkach przez czas praktycznie nieograniczony. Jeżeli taki fosfor naświetlimy promieniami podczerwonymi a następnie ogrzejemy, to fosfor taki będzie świecił (termoluminescencja) lub nie, w zależności od tego, jaka jest częstość drgań fali podczerwonej, użytej do naświetlania.

Jeżeli fosfor nie świeci, znaczy to, że częstość drgań fali podczerwonej jest wystarczająca do wypędzenia elektronów z pułapek. Oznaczając przez ν_m najmniejszą częstość drgań, wystarczającą do wypędzenia elektronów, otrzymujemy na głębokość pułapek $E = h\nu_m$.

Omówimy teraz krótko prawa zaniku czasowego fosforescencji wynikające z faktu, że czas przebywania elektronów w pułapkach gra w procesach zaniku fosforescencji rolę najistotniejszą. Krzywa zaniku fosforescencji zależy od temperatury fosforu (por. wz. (4)) i od rozkładu głębokości pułapek. Teoretyczną krzywą zaniku obliczyć możemy, jeżeli założymy jakiś określony rozkład głębokości pułapek. W poniższej teorii Randalla i Wilkinsa (9) zakłada się poza tym, że elektrony, wyzwolane z pułapek, nie są ponownie przez pułapki wyłapywane. Dopuszczalność tego założenia jest przez tych autorów uzasadniona.

Rozpatrzmy z początku przypadek najprostszy: wszystkie pułapki posiadają tę samą głębokość.

Oznaczmy przez n liczbę elektronów znajdujących się w pułapkach w chwili t od zakończenia wzbudzenia fosforu. Natężenie fosforescencji I jest proporcjonalne do dn/dt . Ze wzoru (4) mamy:

$$dn/dt = -np = -nse^{-E/kT}. \quad (5)$$

Całkowanie daje:

$$n = n_0 s e^{-E/kT} \exp(-ste^{-E/kT}) \quad (6)$$

czyli

$$I = I_0 \exp(-ste^{-E/kT}). \quad (7)$$

Otrzymujemy więc zanik wykładniczy.

Na ogół fosfory posiadają pułapki o różnych głębokościach. Niech $N_E dE$ oznacza liczbę pułapek o głębokości zawartej pomiędzy E i $E + dE$. Wtedy z (6) wynika, że natężenie fosforescencji w chwili t od zakończenia wzbudzenia wyrazi się wzorem:

$$I_t = \text{const} \int_0^\infty N_E s e^{-E/kT} \exp(-ste^{-E/kT}) dE. \quad (8)$$

Jeżeli $N_E = \text{const}$ (rozkład jednostajny), całkowanie prowadzi do

$$I_t = \frac{N_E kT}{t} (1 - e^{-st}). \quad (9)$$

Ponieważ pomiary natężenia dokonywane są praktycznie zawsze dla t spełniających warunek $st \gg 1$, zamiast (8) zupełnie wystarcza wzór

$$I_t = \frac{N_E kT}{t} \quad (10)$$

Dla rozkładu wykładniczego głębokości pułapek elektronowych ($N_E = Ae^{-\alpha E}$), Randall i Wilkins dochodzą do wzoru

$$I_t \approx f(skT) B t^{-(\alpha kT + 1)}, \quad (11)$$

którego nie będziemy tu bliżej uzasadniać. We wzorze tym $f(skT)$ jest pewną funkcją niezależną od t , B zaś pewną stałą. Równanie (10) wskazuje na to, że w omawianym przypadku natężenie fosforescencji jest proporcjonalne do odwrotności pewnej potęgi czasu, który upłynął od chwili zakończenia wzbudzenia. Dla $\alpha = 0$, czyli rozkładu jednostajnego, otrzymuje się prawo zaniku, wyrażone wzorem (9). Dla $\alpha kT + 1 = 2$, otrzymuje się prawo zaniku podobne do wynikającego z założenia, że elektrony wzbudzone rekombinują z wolnymi poziomami aktywatorów w myśl prawa reakcji bimolekularnych. Pułapki, w myśl tych założeń, nie miałyby brać żadnego udziału w tych procesach. Jak wykazuje rachunek, czas rekombinacji musiałby być rzędu 10^{-5} sek. Dla czasów dłuższych czas świecenia zależy więc praktycznie tylko od czasu, spędzanego przez elektrony w pułapkach.

Tabela 1. (Randall i Wilkins, l. c.) Prawo zaniku fosforescencji $I \sim t^x$

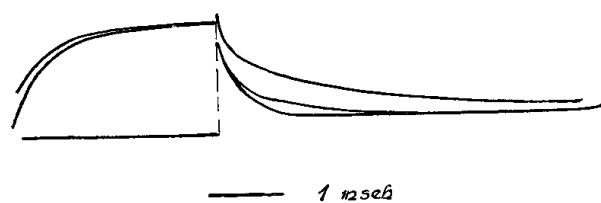
Fosfor	x otrzymane z krzywej zaniku fosforescencji	x obliczone na podstawie krzywej jarzenia się (przyjęto $s = 10^9 \text{ sek.}^{-1}$)
ZnS-Cu (Nr 2)	1.50	1.57
ZnS-Cu	1.38	1.31
ZnS-Cu	1.50	1.51
ZnS-Cu. Ag	1.32	1.30
ZnS. CdS-Cu	1.65	1.57
ZnS-Cu	2.0	2.0

Oznaczając $\alpha kT + 1$ przez x , możemy (10) napisać w postaci $I \sim t^{-x}$. Otrzymane z doświadczenia wartości wykładnika x podane są w tabeli 1.

Jak wykazuje tabela 1, wartości x wahają się w dość szerokich granicach.

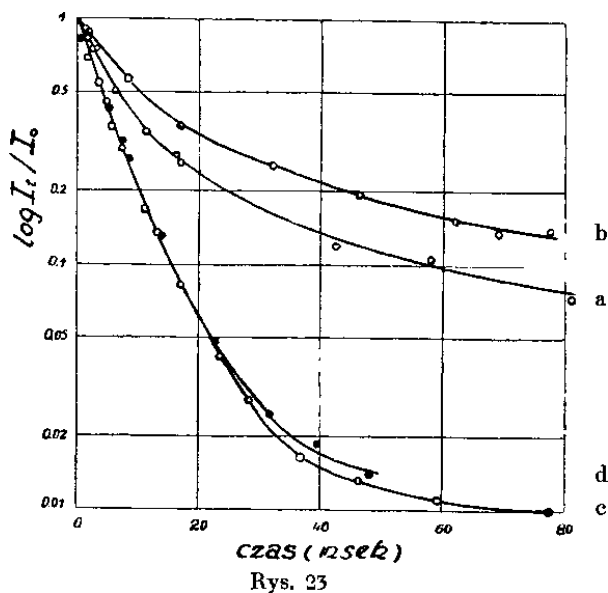
Szybkość zaniku fosforescencji zależy *ceteris paribus* od czasu naświetlania (wzbudzenia) fosforu i od natężenia światła wzbudzającego. Zależność od natężenia światła wzbudzającego tłumaczy się tym, że elektrony już w czasie wzbudzenia uciekają z pułapek. Z płytkich pułapek ucieka więcej elektronów, z głębokich mniej. W czasie naświetlania (dostatecznie długiego) ustala się pewien stan równowagi ruchomej. Przy wzbudzaniu słabym natężeniem światła wypełniają się głównie pułapki głębokie – otrzymuje się zanik powolniejszy. Przy wzbudzaniu światłem o dużym natężeniu silnie są obsadzone również i pułapki płytke, co prowadzi do szybkiego zaniku fosforescencji.

Przy wzbudzaniu krótkotrwałym stan równowagi ruchomej nie ustala się; nawet z pułapek płytkich elektrony nie zdążą uciec przed zakończeniem wzbudzenia; pułapki płytke nie są upośledzone w porównaniu z pułapkami głębokimi. Przy długim naświetlaniu stężenie pułapek obsadzonych jest większe dla pułapek głębokich niż dla płytkich. Ponieważ szybkość zaniku



Rys. 22

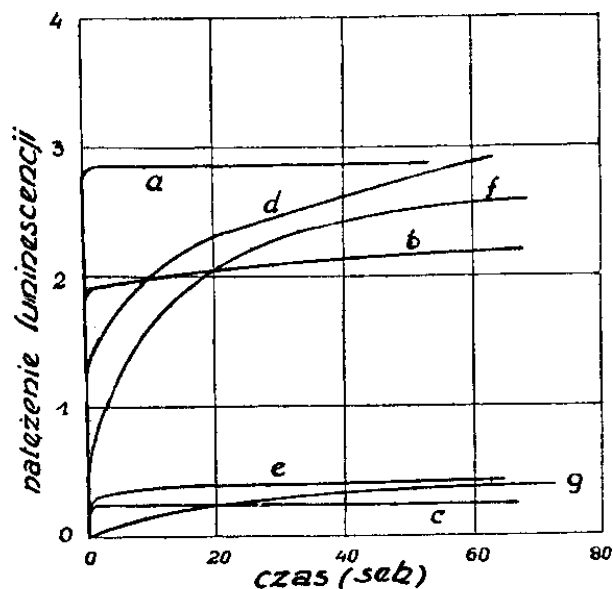
Rys. 15. Krzywe zaniku fosforescencji czystego ZnS w 293° K dla różnych czasów wzbudzenia. Krzywa górna: wzbudzenie długie, natężenie $I = 1$; krzywa średnia: wzbudzenie długie, $I = 9$ (rzędna tak dopasowana, aby w chwili początkowej natężenie było takie same, jak w krzywej $I = 0$); krzywa dolna: wzbudzenie krótkie $I = 1$. (Garlicki Wilkins, l. c.)



Rys. 16. Krzywe zaniku fosforescencji ZnS-Mn.

- a. wzbudzenie $0,36 \mu, I = 9,$
- b. „ $0,36 \mu, I = 1,$
- c. „ $0,43 \mu, I = 9,$
- d. „ $0,43 \mu, I = 1.$

(Garlicki Wilkins, l. c.)



Rys. 24

Rys. 17. Krzywe narastania świecenia ZnS-Mn, przy wzbudzeniu różnymi długościami fal; a: $0,43 \mu$; b: $0,36 \mu$; c: $0,36 \mu$ o słabym natężeniu; d: $0,33 \mu$; e: $0,33 \mu$ o słabym natężeniu; f: $0,31 \mu$; g: $0,31 \mu$ o słabym natężeniu (Garlicki Wilkins, l. c.)

fosforescencji zależy od głębokości obsadzonych pułapek, więc jeżeli w procesie świecenia biorą udział pułapki, fosfory naświetlone krócej powinny wykazywać zanik szybszy niż naświetlone dłużej.

Zależność szybkości zaniku fosforescencji od czasu naświetlania może być zużytkowane do stwierdzenia, czy w procesie świecenia danego fosforu biorą udział pułapki, czy też nie.

Doświadczenia Garlicka i Wilkinsa (2), wykonane z czystym fosforem ZnS (bez domieszek), wykazały istnienie powyższej zależności dla tego fosforu. Stąd wniosek, że nawet w przypadku czystego ZnS pułapki (bardzo płytkie – czas świecenia bardzo krótki) biorą udział istotny w procesie fosforescencji. Krzywe narastania i zaniku fosforescencji ZnS przy różnych czasach trwania wzbudzenia daje rys. 22.

Jak wykazują krzywe, najszybszy zanik otrzymuje się przy krótkim naświetlaniu fosforu. Przy naświetlaniu długim szybszy zanik otrzymuje się przy silniejszym natężeniu światła wzbudzającego. Zachowanie się jest więc w całkowitej zgodzie z przewidywaniami teorii „pułapkowej”. Przemawia ono zdecydowanie przeciw bimolekularnej teorii fosforescencji, w myśl której należałoby oczekiwać, że przy krótkim wzbudzeniu spadek natężenia będzie powolniejszy i krzywa pokrywać się będzie z krzywą, otrzymaną przy wzbudzeniu słabszym natężeniem.

Wspomnę jeszcze, że w niektórych przypadkach początek krzywej zaniku świecenia ma charakter wy-

kładniczy, dalsza zaś jej część posiada charakter typowy dla fosforescencji kryształów. Zanik taki otrzymuje się np. dla fosforu ZnS-Mn (rys. 23). W stadium początkowym świecą wzbudzone jony Mn (bez udziału pułapek elektronowych; przejście elektronowe zachodzi pomiędzy zlokalizowanymi poziomami aktywatora). W dalszym stadium świecenia biorą udział pułapki elektronowe, szybkość zaniku zostaje zwolniona. Krzywe narastania natężenia świecenia w czasie wzbudzenia przy użyciu różnych długości fal światła wzbudzającego wyraźnie wskazują na ten podwójny mechanizm świecenia. Przy wzbudzeniu falami dłuższymi elektron przenoszony jest z niższego poziomu aktywatora na wyższy poziom zlokalizowany, należący do tegoż aktywatora. Za pomocą fal krótszych elektrony przenoszone są do strefy przewodzenia, a więc do pułapek. W pierwszym przypadku narastanie świecenia jest bardzo szybkie, w drugim zaś powolne (por. rys. 24).

4. Zakończenie

W niniejszym krótkim przeglądzie obecnego stanu wiadomości o fotoluminescencji kryształów zmuszeni byliśmy pominąć wiele punktów istotnych. Nie mogliśmy np. uwzględnić metod doświadczalnych badania fotoluminescencji. Nie zostało bliżej omówione zjawisko termoluminescencji oraz fotoprzewodnictwa fosforów. Nietknięte też były zastosowania praktyczne fos-

forów. Bardziej szczegółowo zostały omówione jedynie pułapki elektronowe i ich znaczenie w procesach fotoluminescencji kryształów. I tu jednak pozostała pewna luka – opuszczone zostało omówienie pewnych zjawisk, które, jak przyjmują niektórzy autorzy (np. Garlicki i Gibson (1)), wskazywałyby na to, że pułapki elektronowe znajdują się w bliskim sąsiedztwie aktywatorów (atomów zakłócających).

Jak się wydaje, chociażby na podstawie tak niekompletnego przeglądu, jak niniejszy, zjawiska fotoluminescencji kryształów są w grubszych zarysach poznane. Nie jest jeszcze jednak osiągnięty stan wiedzy, który by pozwolił przewidywać z góry własności różnych fosforów (przed ich wykonaniem), a więc projektować fosfory o żądanych właściwościach.

Toruń, luty 1950 r.

- (1) Garlick G. F. J. and Gibson A. F., *Journ. Of Opt. Soc.* 39, 935 (1949)
- (2) Garlick G. F. J. and Wilkins M. H. F., *Proc. Roy. Soc. (A)* 184, 408 (1945)
- (3) Jabłoński A., *ZS. f. Phys.* 73, 460 (1931)
- (4) Jabłoński A., *Nature* 131, 839 (1933); *ZS. f. Phys.*, 94, 38 (1935)
- (5) Kroger F. A., *Some aspects of the luminescence of solids*, Amsterdam (1948)
- (6) Moglich F. und Rompe R., *ZS. f. Phys.* 115, 707 (1940)
- (7) Peierls B., *Ann. d. Phys.* 4, 121 (1930); 5, 244 (1930), 12, 154 (1932)

- (8) Pringsheim P., *Rev. Mod. Phys.* 14, 132 (1942)
- (9) Randall J. T. and Wilkins M. H. F. *Proc. Roy. Soc. (A)* 184, 347, 365, 390 (1945)
- (10) Riehl N., *Physik und technische Anwendungen der Lumineszenz*, Berlin (1941)

Uwaga dodana przy korekcie: W zreferowanej na str. 297–298 niniejszego artykułu teorii zaniku świecenia fosforów Randalla i Wilkinsa (9) zakłada się, że elektrony raz wyzwolone z pułapek nie są, praktycznie biorąc, ponownie przez pułapki wyłapywane, czyli, że tzw. „retrapping” elektronów jest do pominięcia. Założenie to jest krytykowane przez szereg autorów (E. I. Adirowicz, W. W. Antonow-Romanowski, H. A. Klasens i M. E. Wise, R. C. Herman i C. F. Meyer, D. Curie), na co zwraca uwagę E. I. Adirowicz w swej recenzji z książki G. F. J. Garlicka (*Luminescent Materials*, Oxford, 1949) w „Uspiechach Fizycznych Nauk”, tom XLI, 419 (1950), gdzie też jest podana literatura tego zagadnienia. Uwzględnienie „retrapping” prowadzi do wzorów odmiennych od otrzymanych przez Randalla i Wilkinsa (por. H. A. Klasens i M. E. Wise, *Nature*, 158, 583 (1946)). Na razie, o ile mi wiadomo, wprowadzono wzory na zanik świecenia z uwzględnieniem „retrapping” jedynie dla przypadku fosforów o pułapkach o jednakowej głębokości. Opinie co do konieczności uwzględnienia „retrapping” są jeszcze wciąż podzielone (por. wyżej wspomnianą recenzję A. I. Adirowicza i książkę G. F. J. Garlicka).