

Вестник МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

№ 3 — 1963

В. Л. ЛЕВШИН, Б. М. ОРЛОВ

ИЗУЧЕНИЕ ОПТИЧЕСКОЙ ВСПЫШКИ И ОПТИЧЕСКОГО ТУШЕНИЯ КРИСТАЛЛОФОСФОРОВ

Показано, что в ZnS-фосфорах стимулированное свечение обусловлено почти полностью вторичной фосфоресценцией. На CaS·Bi-фосфоре обнаружено явление разгорания вторичной фосфоресценции после прекращения действия инфракрасного света. Время разгорания от 10^{-5} до 10^{-3} сек в зависимости от температуры опыта. Определены энергии тепловой активации оптической вспышки E_B и оптического тушения E_T для ZnS-фосфоров, обладающих способностью к вспышке и тушению. E_B в 1,5—2 раза больше E_T .

При наложении на предварительно возбужденный фосфор инфракрасного света в ряде случаев возникает стимулированное свечение — вспышка. В одних случаях это свечение почти мгновенно, в других с инерционностью не более 0,1 сек, в ряде же случаев весьма медленно: порядка нескольких секунд. Так, свечение ZnS, Cu, Pb-фосфора, стимулируемое слабым инфракрасным светом при низких температурах ($-150 \div -190^\circ$), по нашим данным [1], достигает максимума лишь через 50 \div 60 сек. После выключения инфракрасного света наблюдается столь же длительное затухание. Значительная инерционность процессов оптического высвечивания указывает на то, что до рекомбинации электроны задерживаются на уровнях прилипания, и свечение является не самой вспышкой, а вторичной фосфоресценцией. В § 1 рассмотрен вопрос о существовании у ZnS-фосфоров кроме длительного свечения прямого рекомбинационного процесса, стимулируемого непосредственно инфракрасным светом; § 2 посвящен исследованию энергий активации оптической вспышки и оптического тушения. В предыдущих работах вспышка и тушение изучались отдельно: вспышка на вспышечных ZnS·Cu·Pb [1], CaS·Sm·Cu и CaS·Sm·Ce [2], SrS·Sm·Ce-фосфорах [3, 4], а тушение — на сильно тушащихся инфракрасными лучами ZnS, ZnS·Co и CaS·Bi-фосфорах [5]. Между тем, по-видимому, и вспышка и тушение всегда развиваются параллельно, но один из этих процессов может сильно преобладать над другим. Подобные фосфоры и рассмотрены в настоящей работе.

§ 1. Для изучения развития вспышки был проделан следующий эксперимент. Предварительно возбужденный (возбуждение во всех случаях производилось линией $\lambda = 365 \text{ м}\mu$) и затухший ZnS·Cu·Pb-фосфор облучался кратковременными импульсами инфракрасного све-

та от импульсной лампы ИФК-50, видимая часть спектра которой срезалась фильтром КС-18. Возникающая под действием инфракрасных лучей вспышка регистрировалась фотоумножителем ФЭУ-17, который защищался от рассеянного красного света фильтром СЭС-10. Отрицательные импульсы напряжения, снимаемые с делителя напряжения ФЭУ, регистрировались непосредственно осциллографом ЭНО-1. Таким образом, отклонения светящейся точки на экране осциллографа были направлены вниз. Осциллограмма инфракрасного импульса света представлена пунктирной кривой на рис. 1; сплошная кривая показывает ход изменения яркости вспышки $ZnS \cdot Cu \cdot Pb$ -фосфора при комнатной температуре. Из рис. 1 следует, что запаздывание максимума вспышки по сравнению с максимумом интенсивности $\sim 3 \cdot 10^{-5}$ сек. Однако общая инерционность процесса значительна [1], что связано с развитием вторичной фосфоресценции.

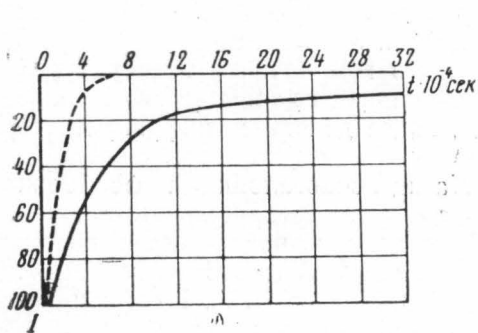


Рис. 1. Осциллограмма импульса инфракрасного света (пунктир) и стимулированного свечения $ZnS \cdot Cu \cdot Pb$ -фосфора (сплошная кривая)

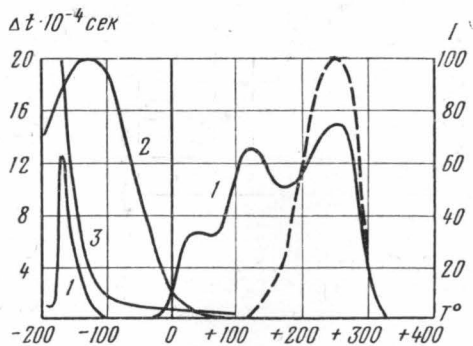


Рис. 2. 1 — полная кривая термовысвечивания $CaS \cdot Bi$, $CaSO_4$ -фосфора; пунктиром дана кривая термовысвечивания после возбуждения при $+140^\circ$, 2 — зависимость яркости свечения, стимулированного инфракрасными импульсами от температуры, 3 — зависимость времени разгорания Δt от T

Аналогичные формы вспышек, стимулируемых импульсами инфракрасного света, были получены нами для ZnS , $ZnS \cdot Cu$, $ZnS \cdot Cu \cdot Ni$, $ZnS \cdot Cu \cdot Co$ -фосфоров. Всюду оказывалось, что яркость вспышки очень быстро возрастает до максимума, а затем следует медленное затухание, вызванное вторичной фосфоресценцией.

На ZnS -фосфорах было невозможно проследить, как изменяется инерционность вспышки в широком интервале температур. Вследствие существования энергии тепловой активации оптической вспышки яркость вспышки при понижении температуры постепенно уменьшалась до величин, не поддающихся измерению. Было лишь замечено, что в интервале температур $50 \div 60^\circ$ инерционность вспышки практически не менялась.

Проследить температурную зависимость инерционности вспышки в широком интервале температур удалось на $CaS \cdot Bi$ -фосфоре. Инфракрасный свет при температурах больших $+20^\circ$ гасит световую сумму самого глубокого уровня (максимум термовысвечивания при $T=250^\circ$), а при низких температурах стимулирует вспышку с этого уровня. Интервал температур, в котором вспышка хорошо измеряется, составляет более 200° (от температуры кипения жидкого азота до комнатных температур).

Было обнаружено, что введение в $\text{CaS} \cdot \text{Vi}$ большого количества CaSO_4 увеличивает аккумуляционную способность самых глубоких уровней. Поэтому эксперимент был проведен на $\text{CaS} \cdot \text{Vi}$ ($3 \cdot 10^{-5}$ г/г) CaSO_4 (15%) -фосфоре. Концентрации Vi и CaSO_4 указываются по отношению к весу основания.

Полная кривая термовысвечивания этого фосфора приведена на рис. 2 (кривая 1). Для опыта со вспышкой фосфор возбуждался при $+140^\circ$. Снятая после этого кривая термовысвечивания приведена на рис. 2 пунктиром (уменьшение в 1,5 раза). Температурная зависимость яркости вспышки с этого уровня, стимулируемой инфракрасными импульсами, показана на рис. 2 (кривая 2). Осциллограммы этих вспышек, полученных при различных температурах, показаны на рис. 3 сплошными кривыми; пунктиром показана осциллограмма импульса инфракрасного света. Для большей наглядности все интенсивности

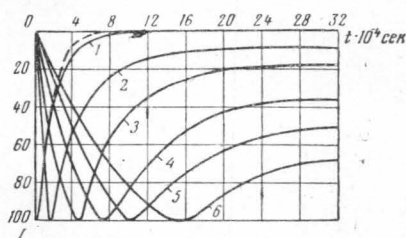


Рис. 3. Осциллограмма импульса инфракрасного света (пунктир) и стимулированного свечения $\text{CaS} \cdot \text{Vi} \cdot \text{CaSO}_4$ -фосфора (сплошные кривые) при различных температурах. 1 — -20° , 2 — -110° , 3 — -130° , 4 — -150° , 5 — -160° , 6 — -170°

вспышек, температурная зависимость которых дается кривой 2 рис. 2, были уравнены и приняты за 100. Из рис. 3 видно, что при низких температурах вспышка продолжает нарастать даже тогда, когда действие инфракрасного импульса уже окончилось.

На щелочногалоидных фосфорах наблюдалось разгорание вторичной фосфоресценции после прекращения действия инфракрасного света [6, 7, 8, 9]. По данным И. А. Парфиановича [7] природа этого явления такова. Инфракрасный свет не только поднимает электроны с глубоких уровней захвата в зону проводимости и переносит их на мелкие уровни захвата,

но локализует электроны у центров свечения на метастабильных уровнях центров свечения. Таким образом часть центров временно выпадает из люминесценции. После прекращения действия инфракрасного света электроны за счет тепловой энергии кристаллической решетки вновь выходят с этих метастабильных уровней в зону проводимости, и центры свечения разблокировываются. Число ионизованных центров свечения, способных к рекомбинации, увеличивается, а вместе с этим увеличивается и яркость свечения вторичной фосфоресценции. После прекращения процесса разблокировки центров свечения фосфоресценция затухает по обычному закону. Временная блокировка центров возможна также подъемом к центрам под действием инфракрасных лучей электронов из валентной зоны. По-видимому, в нашем случае происходит подобное явление. Однако если в щелочногалоидных фосфорах время жизни электронов на метастабильных уровнях центров свечения составляет сотни секунд [7, 8, 9], то в наших фосфорах это время гораздо меньше: $10^{-5} \div 10^{-3}$ сек в зависимости от температуры.

На рис. 3 видно, что чем ниже температура, тем больше время Δt нарастания вторичной фосфоресценции после прекращения действия инфракрасного света. Эта зависимость Δt от T° показана на рис. 2 (кривая 3). Сначала при понижении температуры -100° Δt увеличивается медленно, а при дальнейшем понижении температуры начинает возрастать очень быстро. Параллельно с Δt изменяется и длительность затухания (см. рис. 3). Эта область резкого увеличения длительности затухания совпадает с началом низкотемпературного максимума тер-

мовысвечивания, расположенного при -170° и имеющего нормальную форму элементарной кривой термовысвечивания для системы уровней захвата одной глубины в случае большой вероятности повторных захватов. При температурах больших -50° мелкие уровни, соответствующие этому максимуму термовысвечивания, не могут служить эффективными центрами захвата электронов, так как они практически сливаются с дном зоны проводимости. Если оптические электроны испытывают вторичные захваты на этих уровнях, то долго задерживаться на них они не могут. Поэтому при высоких температурах длительность затухания сравнительно невелика (см. рис. 3). При температурах ниже -100° оптические электроны, испытавшие вторичный захват на этих мелких уровнях, могут подолгу задерживаться там. Это и приводит к резкому возрастанию длительности затухания.

Большая длительность затухания говорит о том, что очень большое число оптических электронов предварительно захватывается мелкими уровнями и только после этого рекомбинирует.

Доля электронов, рекомбинирующих непосредственно после выброса их инфракрасным светом в зону проводимости, очень мала. Мгновенное свечение в наших экспериментах не замечено.

Доля актов излучения с участием заблокированных центров свечения, протекающих в основном на начальной возрастающей ветви кривой свечения, также невелика. Производимое ими кратковременное свечение становится заметным лишь при облучении фосфора импульсами инфракрасного света большой мощности, но даже и в этом случае большая часть энергии излучения расходуется на вторичную фосфоресценцию (см. спадающую часть кривых на рис. 3). При длительном же облучении фосфора слабым инфракрасным светом кратковременное свечение совершенно незаметно.

Возможно, что явление разгорания вторичной фосфоресценции после прекращения действия инфракрасного света имеет более сложную природу. В частности, может происходить «перетекание» электронов с одних уровней на другие подобно тому, как это наблюдаются при вспышечном разгорании кристаллофосфоров [10, 11, 12, 13, 14].

§ 2. Для исследования энергии тепловой активации оптической вспышки E_B и оптического тушения E_T для электронов одного и того же уровня, рекомбинирующих частично с излучением, частично без излучения, следует выбирать такие фосфоры, у которых наряду с сильным оптическим тушением имеется слабая вспышка. В этом случае E_B измеряется методом, описанным в [1, 4]. Действительно, при слабом инфракрасном свете яркости всех вспышек измеряются при неизменной запасенной световой сумме. Это главное требование метода, и оно легко удовлетворяется подбором интенсивности инфракрасного света. При определении E_T вспышкой можно просто пренебречь и находить E_T обычным методом [5], считая, что изменение площади под кривой термовысвечивания обусловлено полностью тушением. Таким требованием хорошо удовлетворяют фосфоры ZnS , $ZnS \cdot Cu$, $ZnS \cdot Cu \cdot Ni$. Их кривые термовысвечивания представлены на рис. 4. Возбуждение, как уже говорилось, велось ртутной линией $\lambda=365$ мμ. Скорость нагревания 20 град/мин.

Для определения энергии тепловой активации оптической вспышки и тушения были использованы выражения:

$$I = I_0 e^{-\frac{E_B}{kT}}, \quad (1)$$

$$\Delta S = \Delta S_0 e^{-\frac{E_T}{kT}}, \quad (2)$$

где I — интенсивность вспышки, I_0 — интенсивность вспышки при температуре возбуждения, ΔS — величина потушенной световой суммы, ΔS_0 — величина потушенной световой суммы при температуре возбуждения, T — температура, k — постоянная Больцмана, E_v и E_T — энергии тепловой активации оптической вспышки и оптического тушения (см. [1, 4] и [5]).

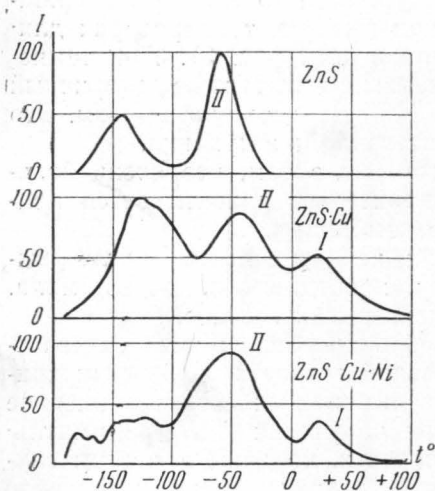


Рис. 4. Кривые термовысвечивания ZnS, ZnS·Cu, ZnS·Cu·Ni-фосфоров

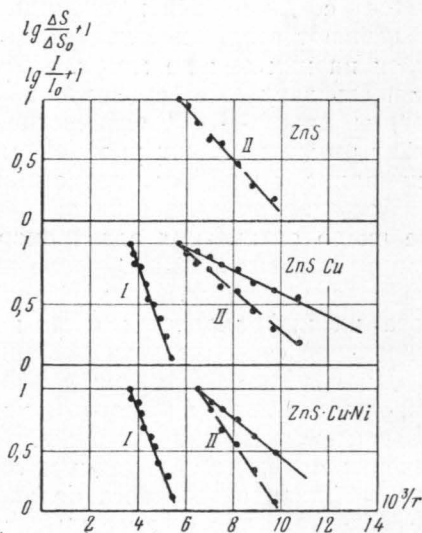


Рис. 5. Зависимости $\lg I$ и $\lg \Delta S$ от $1/T$ в ZnS, ZnS·Cu, ZnS·Cu·Ni-фосфорах

Если применить формулу (1) к случаю тушения, то I будет обозначать число безызлучательных переходов в единицу времени. За время тушения t_0

$$\text{число таких переходов } \Delta S = \int_0^{t_0} I dt = e^{-\frac{E_T}{kT}} \int_0^{t_0} I_0 dt, \text{ или, обозначив } \Delta S_0 = \int_0^{t_0} I_0 dt, \text{ получим } \Delta S = \Delta S_0 e^{-\frac{E_T}{kT}}.$$

Возбуждая Zn·Cu и ZnS·Cu·Ni-фосфоры при -20° и выдерживая их в темноте до окончания фосфоресценции, мы оставляем заполненными только самые глубокие системы уровней. На рис. 4 они обозначены цифрой I . Если облучать фосфор инфракрасным светом, то, как сказано в § 1, электроны будут переселяться на более мелкие уровни, а затем выходить отсюда под действием температуры или инфракрасного света в зону проводимости и только тогда рекомбинировать с излучением или без излучения. Однако влияние мелких уровней должно сказываться только на инерционности процессов вспышки и тушения, но не на их энергетическом балансе [1], если при освобождении электронов с уровней фосфоресценции соотношение числа излучательных переходов и безызлучательных остается тем же, что и при освобождении из глубоких уровней. Возбуждение ZnS-фосфора при -100° приводит к заполнению также только одной, но уже более мелкой системы уровней II . Чтобы определить E_v и E_T для этой системы уровней можно провести те же рассуждения, что и для системы уровней I ZnS·Cu и ZnS·Cu·Ni-фосфоров.

Возбуждение $ZnS \cdot Cu$ и $ZnS \cdot Cu \cdot Ni$ -фосфоров при -120° приводит к заполнению сразу двух систем уровней разной глубины I и II . Однако, как показали опыты, заполненные системы глубоких уровней I не мешают изучению действия инфракрасного света на более мелкие уровни II . В таких условиях у этих фосфоров вспышка с уровней I была настолько слабой, что E_B для уровней I было невозможно определить. Поэтому ею можно было пренебречь при определении E_B для мелких уровней II . Присутствие глубоких уровней не мешает также определению E_T для уровней II , так как пики I и II кривых термовысвечивания легко разделяются, и можно применить формулу (2).

Мы определили энергии тепловой активации вспышки E_B и тушения E_T для системы уровней I и II во всех трех выбранных нами фосфорах. На рис. 5 приведены полученные экспериментальные зависимости lgI (пунктир) и $lg\Delta S$ (сплошные прямые) от $1/T$ для уровней I и II при стимуляции вспышки и тушения инфракрасным светом ($\lambda=0,8 \mu$). Как видно из рис. 5, все экспериментальные точки хорошо ложатся на прямые, из наклона которых находятся E_B и E_T . Для всех длин волны инфракрасного света от $0,7$ до $1,4 \mu$ вычисленные значения E_B и E_T оказались одинаковыми в пределах ошибок опыта. Этим самым подтверждаются сделанные ранее выводы о независимости E_B и E_T от длины волны инфракрасного света [1, 5].

На рис. 5 отсутствует прямая определения E_T для уровней II в ZnS ; из [5] следует, что эта величина во всяком случае менее $0,02$ эв.

Результаты вычислений E_B вспышки и E_T тушения приведены в таблице.

№	Фосфор	T° максимума термовысвечивания*	E_B , эв	E_T , эв
1	$ZnS \cdot Cu \cdot Pb$	-125	—	$0,039^*$
2	ZnS	-60	$0,02$	$0,045$
3	$ZnS \cdot Cu \cdot Ni$	-50	$0,032$	$0,060$
4	$ZnS \cdot Cu$	-40	$0,019$	$0,033$
5	$ZnS \cdot Cu \cdot Ni$	$+20$	$0,10$	—
6	$ZnS \cdot Cu$	$+25$	$0,11$	—
7	$ZnS \cdot Co$	$+85$	$0,11^*$	—
8	$ZnS \cdot Cu \cdot Pb$	$+105$	—	$0,19^*$
9	$CaS \cdot Bi$	$+250$	$0,30^*$	—

* Звездочкой помечены данные, полученные ранее в [1] и [5].

Из таблицы видно, что E_B и E_T увеличиваются с увеличением температуры максимума термовысвечивания, т. е. грубо говоря, с

увеличением глубины уровня. Однако этот рост энергии активации идет немонотонно. По-видимому, энергии тепловой активации вспышки и тушения зависят не только от глубины, но и от природы самой ловушки, являясь ее внутренней характеристикой.

Из таблицы также следует, что при действии инфракрасного света на электроны, аккумулярованные одной и той же системой ловушек, E_v в $1,5 \div 2$ раза больше E_t .

ЛИТЕРАТУРА

1. Лёвшин В. Л., Орлов Б. М. «Оптика и спектроскопия», 7, № 4, 530, 1959.
2. Лёвшин В. Л., Файзи Н. Х. «Оптика и спектроскопия», 8, № 8, 75, 1960.
3. Антонов-Романовский В. В., Лёвшин В. Л., Моргенштерн З. Л., Трапезникова З. А. «Изв. АН СССР», сер. физическая, 13, 75, 1949.
4. Лёвшин В. Л. Фотолюминесценция жидких и твердых веществ. М.—Л., 1951.
5. Лёвшин В. Л., Орлов Б. М. «Изв. АН СССР», сер. физическая, 25, № 4, 466, 1961.
6. Waid R. JOSA, 36, 351, 1946.
7. Парфианович И. А. ЖЭТФ, 25, № 5, 614, 1953.
8. Парфианович И. А. «Гр. Сиб. физ.-техн. ин-та», вып. 35, 138, 1956.
9. Парфианович И. А. «Оптика и спектроскопия», 2, № 3, 392, 1957.
10. Толстой Н. А. и др. «Оптика и спектроскопия», 1, № 2, 271, 1956.
11. Толстой Н. А. и др. «Оптика и спектроскопия», 1, № 5, 719, 1956.
12. Толстой Н. А. и др. ДАН СССР, III, № 3, 1956.
13. Толстой Н. А. и др. «Оптика и спектроскопия», 2, № 6, 759, 1957.
14. Толстой Н. А. и др. «Оптика и спектроскопия», 3, № 1, 73, 1957.

Поступила в редакцию
15. 9 1962 г.

Кафедра
оптики