

С ростом запаздывания отклика (увеличение параметра μ при постоянных β и Γ) эти изменения, напротив, уменьшаются. Заметим, что приведенные на рис. 2, б зависимости τ_m от z неплохо аппроксимируются параболлами, что согласуется с результатами анализа по теории возмущений.

Таким образом, в численных экспериментах выявлены количественные закономерности красного смещения частоты односолитонных импульсов и установлена его зависимость от параметров линии спонтанного комбинационного рассеяния. В заключение отметим, что использование легирующих добавок к материалу сердцевины световода, обладающих большим сечением комбинационного рассеяния, позволяет значительно усилить красное смещение и использовать его для эффективного преобразования частоты фемтосекундных солитонов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Ахманов С. А., Выслоух В. А., Чиркин А. С. Оптика фемтосекундных лазерных импульсов. М., 1988. [2] Mitshke F. M., Mollenauer L. F. // Opt. Lett. 1986. 11, N 10. P. 659. [3] Gordon J. P. // Opt. Lett. 1986. 11, N 10. P. 662. [4] Карпман В. И., Маслов Е. М. // ЖЭТФ. 1977. 73, № 2. С. 537. [5] Выслоух В. А., Чередник И. В. // ТМФ. 1987. 71, № 1. С. 13. [6] Карамзин Ю. Н. Препринт ИПМ АН СССР № 74. М., 1982.

Поступила в редакцию:
31.10.88

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1990. Т. 31, № 1

УДК 535.37:548.0

ПЕРЕДАЧА И ЗАПАСАНИЕ ЭНЕРГИИ ВОЗБУЖДЕНИЯ В ЛЮМИНОФОРАХ НА ОСНОВЕ ФЛУОРОГАЛОГЕНИДОВ БАРИЯ

А. М. Гурвич, В. В. Михайлин, М. Г. Мягкова, М. А. Терехин

(кафедра теоретической физики)

Приведены спектры возбуждения и значения энергетического выхода люминесценции BaFCl и BaFBr , активированных Eu и Sm и безактиваторных, измеренные с применением синхротронного излучения. Обсуждены особенности запасаения и высвечивания светосуммы этими фосфорами и влияние избытка BaF_2 и примесей Fe , Co , Ni , Cu , Pr .

Люминофоры на основе флуорогалогенидов (фторгалогенидов) бария, в особенности BaFCl-Eu и BaFBr-Eu , интенсивно изучаются в течение 15 лет [1–3]. При этом обнаруживаются все новые свойства, которые повышают интерес к данным люминофорам как в познавательном, так и в прикладном отношении. В настоящем сообщении приводятся некоторые новые данные об особенностях их люминесценции.

Спектры возбуждения флуорогалогенидов бария в области вакуумного ультрафиолета. На рис. 1 приведены спектры возбуждения люминесценции BaFCl и BaFBr , активированных Eu^{2+} и Sm^{2+} и не содержащих преднамеренно введенного активатора, измеренные с применением синхротронного излучения [4]. Из этих данных видно, что при энергии квантов возбуждающего излучения E , превышающей ширину запрещенной зоны E_g , т. е. 8,5–9 эВ у BaFCl и 8–8,5 эВ у BaFBr [5, 6], вид спектров возбуждения основных полос излучения люминофоров практически не зависит от активатора, причем имеет место значительное сходство между спектрами BaFCl и BaFBr . Наиболее примечатель-

тельной особенностью спектров при $E > E_g$ является наличие двугорбого максимума в области 16–20 эВ у BaFCl и 15–19,5 эВ у BaFBr. Положение этого максимума, как и у ряда других люминофоров [7], соответствует энергии плазмонов E_p , образование которых вызывает уменьшение приповерхностных потерь и тем самым рост интенсивности люминесценции. Узкий провал при 18,1–18,3 эВ может быть на основании данных работы [8] приписан образованию остоного экситона

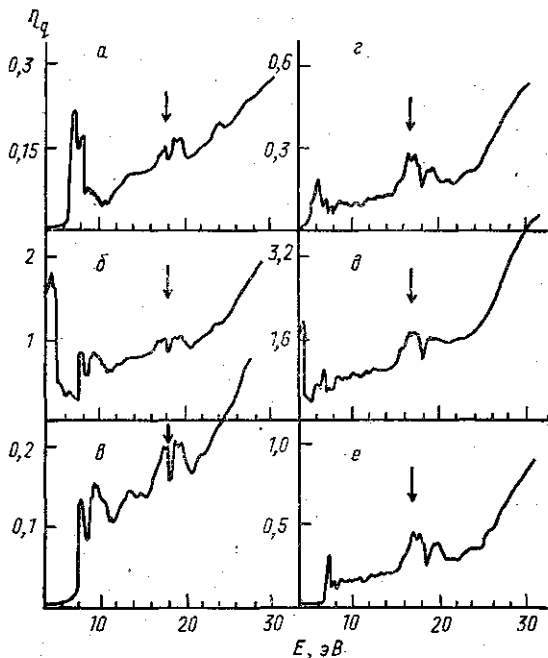


Рис. 1. Спектры возбуждения люминесценции: а — неактивированного BaFCl; б — BaFCl — $2 \cdot 10^{-2}$ ат. д. Eu; в — BaFCl — $1 \cdot 10^{-2}$ ат. д. Sm; г — неактивированного BaFBr; д — BaFBr — $1 \cdot 10^{-3}$ ат. д. Eu; е — BaFBr — $1 \cdot 10^{-2}$ ат. д. Sm. Здесь и на рис. 2 по оси ординат отложен относительный (по сравнению с салицилатом натрия) квантовый выход. Стрелками указано вычисленное значение энергии плазмона

на при возбуждении электронов 5p-оболочки ионов Ba^{2+} и связанному с ним росту коэффициента поглощения, что приводит к увеличению приповерхностных потерь. Фотонное умножение проявляется в большей степени в тенденции к установлению постоянного энергетического выхода люминесценции η , нежели в скачкообразном увеличении квантового выхода η_q . По приближенной оценке при $E=30$ эВ η достигает 11% у BaFCl—Eu и 16% у BaFBr—Eu (таблица), т. е. значений, близких к энергетическому выходу рентгенолюминесценции.

Приближенные значения энергетического выхода люминесценции флуорогалогенидов бария при возбуждении в области $E = 30$ эВ

Освоение люминофора	η , %		
	в полосе Eu^{2+}	в полосе Eu^{3+}	без активатора
BaFCl	11	0,02	1,5
Ba (F _{0,6} Cl _{0,4}) ₂	3	2	—
BaFBr	16	—	3

При температурах порядка 100 К выход люминесценции активированных европием фосфоров в области фундаментального поглощения значительно ниже, чем при комнатной температуре, что можно объяс-

нить потерей автолокализованными дырками подвижности. Они ее вновь обретают выше 130 К [9], что приводит к росту вероятности захвата дырок центрами Eu^{2+} и к увеличению интенсивности люминесценции.

При $E < E_g$ спектры возбуждения сильно зависят от наличия и природы активатора. В этой области можно выделить полосы, связанные с внутрицентровыми переходами (очень интенсивными у люминофоров, активированных европием), с ионизацией Eu^{2+} (при 6,7 эВ у BaFCl и 6,0 у BaFBr) и/или с переходом валентных электронов на уровни, образованные анионными вакансиями (при понижении температуры полосы, расположенные в области 6–7 эВ, смещаются, как и край фундаментального поглощения, в сторону высоких энергий). Кроме того, в спектрах возбуждения BaFCl-Eu и BaFCl-Sm имеется провал при 8,4 эВ, а в спектре BaFBr-Eu — провалы при 7,4 и 7,9 эВ. На основании результатов [6] они могут быть приписаны краевым Γ -экситонам (дублет у BaFBr возникает вследствие спин-орбитального расщепления валентной зоны).

Запасание и высвечивание светосуммы. Исследование показало, что кривые термовысвечивания BaFCl-Eu , BaFCl-Sm и безактиваторного BaFCl , характеризующиеся наличием нескольких пиков, в значительной степени сходны. Различия наблюдаются главным образом в положении высокотемпературных пиков, которые могут быть связаны с активатором (по-видимому, в трехвалентном состоянии).

Наибольший интерес представляет способность люминофоров на основе флуорогалогенидов бария к фотостимулированной люминесценции (ФСЛ), о чем было сообщено в работах [5, 10]. У BaFCl-Eu при 77 К стимуляция начинается при $E=1,0$ эВ и быстро усиливается с ростом E . При комнатной температуре интенсивные полосы в спектре оптической стимуляции люминесценции BaFCl-Eu и BaFBr-Eu лежат в области от 1,6 до 3 эВ. Особенностью ФСЛ этих люминофоров является ее быстрое затухание, что делает практически невозможным применение распространенной методики измерения спектров ФСЛ в видимой области путем регистрации люминесценции после прекращения действия стимулирующего света.

Как сообщалось в работе [11], послесвечение и связанное с образованием F -центров радиационное окрашивание BaFCl-Eu усиливаются при уменьшении концентрации Eu , поскольку менее эффективным становится действие канала быстрой рекомбинации. По этой причине пониженной является и оптимальная для ФСЛ концентрация европия [12]. Способность BaFCl-Eu и BaFBr-Eu к ФСЛ связывают с образованием при возбуждении фосфоров F -центров и освобождением захваченных электронов при стимуляции [3]. Следует отметить, что не содержащие активатора BaFCl и BaFBr также обнаруживают ФСЛ [5].

При интерпретации экспериментальных данных нужно учитывать возможность образования нескольких типов F -центров, различающихся природой анионной вакансии (например, V_{Cl} и V_{F} в BaFCl) и ее окружением, которое может изменяться в зависимости от соотношения между концентрациями BaF_2 и $\text{BaCl}_2(\text{BaBr}_2)$ [13].

Влияние избытка BaF_2 на свойства BaFCl -фосфоров. В работах [5, 11, 14] уже отмечалось сильное влияние сверхстехиометрического избытка BaF_2 на свойства BaFCl -фосфоров. Оно проявляется в резком падении выхода обусловленной Eu^{2+} и Sm^{2+} рентгенолюминесценции, увеличении фосфоресценции BaFCl-Eu и BaFCl-Sm , появлении новых пиков на кривых термовысвечивания [5] и росте доли Eu^{3+} в спектре излучения полученного на воздухе BaFCl-Eu (см. [11] и таблицу).

При этом установлено, что BaF_2 образует твердый раствор в BaFCl [5].

Как показало проведенное нами измерение спектров излучения $\text{Ba}(\text{F}_{0,6}\text{Cl}_{0,4})_2$ -фосфоров, активированных европием и самарием и не содержащих преднамеренно введенного активатора, избыток BaF_2 , ослабляя излучение Eu^{2+} и Sm^{2+} , приводит к усилению собственного свечения флуорохлорида (излучения V_k -центров) до уровня, характеризующего неактивированный люминофор: интенсивность рентгенолюминесценции при $\lambda = 350$ нм у люминофора без активатора и при концентрации европия $2 \cdot 10^{-2}$ составляет 100%, а при концентрации самария $1 \cdot 10^{-2}$ — 94%. Фосфоресценция тоже приближается по интенсивности к наблюдаемой у безактиваторного люминофора.

Кроме того, в спектре возбуждения $\text{Ba}(\text{F}_{0,6}\text{Cl}_{0,4})_2\text{-Eu}$, измеренном через светофильтр, пропускающий коротковолновую область спектра люминесценции, выявляются две характерные для неактивированного BaFCl интенсивные полосы в области 6,3—8,3 эВ (рис. 2). Отсюда можно сделать вывод, что избыток BaF_2 , растворяясь в BaFCl , снижает растворимость или, во всяком случае, активирующую способность двухвалентных активаторов Eu^{2+} и Sm^{2+} , вследствие чего начинает проявляться или даже доминировать люминесценция безактиваторного люминофора. Представляет интерес также чрезвычайно резкое усиление люминесценции Eu^{3+} при возбуждении в области 15—22 эВ, достигающее наибольшей величины при значении E , близком к энергии плазмона (см. рис. 2). В этом, по-видимому, проявляется различие в распределении Eu^{2+} и Eu^{3+} в приповерхностном слое кристаллов, содержащих избыток BaF_2 . Следует, наконец, упомянуть, что по данным, полученным с участием сотрудников МНИРРИ В. П. Кавторовой, Н. И. Леоновой и В. Д. Черновского, в ряду $x\text{BaF}_2 - (1-x)\text{BaCl}_2 - 10^{-2}\text{Eu}$ люминофоры с небольшим избытком BaF_2 обладают наиболее интенсивной ФСЛ.

Влияние примесей переходных металлов. Исследование влияния переходных d - и f -элементов на рентгенолюминесценцию BaFCl-Eu производилось нами при использовании NH_4F в качестве фторирующего агента [15, 16], так как лишь превращение примесей в галогениды (в данном случае во фториды) обеспечивает их растворение в основании люминофора. При этом установлено, что элементы группы железа оказывают довольно сильное тушащее действие. Так, при их концентрации в шихте 10^{-3} ат. д. интенсивность люминесценции $\text{BaFCl-}2 \cdot 10^{-2}\text{Eu}$ -фосфора при возбуждении излучением с эффективной энергией около 40 кэВ уменьшается до 30, 33 и 64% от исходной интенсивности под действием Fe, Co и Ni соответственно. Существенное снижение выхода рентгенолюминесценции вызывает также медь, а из числа редкоземельных элементов — празеодим.

Для получения эффективных BaFCl-Eu и BaFBr-Eu -фосфоров содержание Fe, Co, Ni и Cu в них не должно превышать 10^{-5} ат. д., что достигается очисткой растворов BaCl_2 и BaBr_2 адсорбционно-комплексобразовательным хроматографическим методом [17].

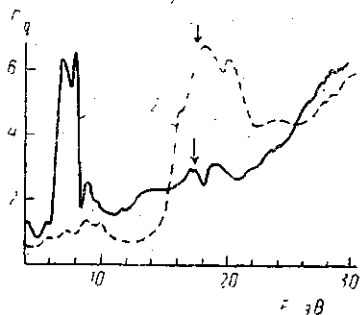


Рис. 2. Спектры возбуждения люминесценции $\text{Ba}(\text{F}_{0,6}\text{Cl}_{0,4})_2 - 2 \cdot 10^{-2}$ ат. д. Eu фосфора, измеренные через светофильтры СС-15 (сплошная кривая) и ОС-11 (штриховая).

В заключение упомянем, что высокий энергетический выход рентгенолюминесценции, благоприятный для рентгенографической пленки и наиболее чувствительных фотокатодов спектр излучения, эффективное поглощение рентгеновского излучения с $E=40-70$ кэВ и способность к интенсивной, быстро затухающей фотостимулированной люминесценции делают ВаFCI—Eu и ВаFBg—Eu-фосфоры весьма привлекательными для изготовления как обычных усиливающих экранов [2], так и экранов, запаасающих светосумму, которые предназначены для нового метода получения изображений — люминесцентной цифровой радиографии [10].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Stevels A. L. N., Pingault F.//Philips Res. Reports. 1975. 30, N 5. P. 277. [2] Гурвич А. М., Катомина Р. В., Сошин Н. П.//Изв. АН СССР, сер. физ. 1977. 41, № 7. С. 1372. [3] Takahashi K., Kohda K., Miyahara J.//J. Luminescence. 1984. 31/32, N 1. P. 266. [4] Тернов И. М., Михайлин В. В. Синхротронное излучение. Теория и эксперимент. М., 1986. [5] Гурвич А. М., Ильина М. А., Кавторова В. П. и др.//Журн. прикл. спектр. 1983. 38, № 5. С. 765. [6] Nicklaus E.//Phys. Stat. Sol. (a). 1979. 53, N 1. P. 217. [7] Гурвич А. М., Михайлин В. В., Мелешкин Б. Н., Катомина Р. В.//Журн. прикл. спектр. 1975. 23, № 1. С. 158. [8] Rubloff G. W.//Phys. Rev. 1972. B5, N 2. P. 662. [9] Yuste M., Taurel L.//Solid State Comm. 1975. 17, N 11. P. 1435. [10] Sonda M., Takano M., Miyahara J., Kato H.//Radiology. 1983. 148, N 3. P. 833. [11] Гурвич А. М., Гутан В. Б., Ильина М. А. и др.//Опт. и спектр. 1982. 52, № 2. С. 289. [12] Radiation Image Recording and Reproducing Method: US Pat. 4535237. 250-327.2. [13] Gurvič A. M., Kavtorova W. P., Mjagkova M. G. et al.//2nd Intern. Meeting on Luminescence—35 Years Luminescence in Greifswald. Abstracts. Trassenheide. Usedom, 1988. P. 16. [14] Гурвич А. М., Мягкова М. Г., Ильина М. А., Головкова С. И.//Тез. докл. V Всесоюз. совещ. «Синтез, свойства, исследования, технология и применения люминофоров». Ставрополь, 1985. Ч. 1. С. 217. [15] Phosphors: G. V. Pat. 1254271. C4S. [16] Гурвич А. М., Головкова С. И., Ильина М. А. и др.//Люминесцентные приемники и преобразователи ионизирующего излучения. Новосибирск, 1985. С. 72. [17] Гурвич А. М., Гапон Т. Б., Звягин В. Б.//Хим. промышленность. 1972. № 5. С. 19.

Поступила в редакцию
07.12.88

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1990. Т. 31, № 1

УДК 535.375.56

ЭФФЕКТ НАСЫЩЕНИЯ В НЕСТАЦИОНАРНОЙ АКТИВНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ: ТРЕХВОЛНОВАЯ МОДЕЛЬ

С. Ю. Никитин, Л. П. Платонов

(кафедра общей физики и волновых процессов)

Развита трехволновая модель эффекта насыщения в нестационарной АСКР, учитывающая рассеяние зондирующего лазерного импульса одновременно в стоксову и антистоксову области. Получена формула для оценки сечения КР по экспериментально измеряемым параметрам.

Введение. В работе [1] сообщалось о наблюдении эффекта насыщения в экспериментах по нестационарной активной спектроскопии комбинационного рассеяния (нестационарной АСКР [2]), выполненных с парами таллия. Эффект насыщения состоит в том, что при увеличении энергии пробного импульса W_p энергия импульса антистоксова рассеяния W_a сначала растет по линейному закону, а затем выходит на постоянный уровень W_∞ и далее не меняется (рис. 1).