ассоцнации в этой области концентраций продолжает расти (рис. 2, кривая 3). В противоположность водному раствору Р6Ж спектр генерации его этанольного раствора содержит одну полосу, причем в исследованной области концентраций наблюдается линейная зависимость между положением максимума спектра генерации и логарифмом концентрации Р6Ж (рис. 3, кривая 3).

Таким образом, совокупность представленных экспериментальных данных указывает на генерацию излучения ассоциатами РбЖ. Для более детального выявления роли ассоциатов красителей в процессе генерации излучения необходимы исследование генерационных характеристик растворов ряда красителей, характеризующихся различной структурой ассоциатов, а также проведение температурных опытов.

### ЛИТЕРАТУРА

[1] Левшин Л. В., Салецкий А. М. Люминесценция и ее измерения. М., 1989. [2] Chin S. L., Leclerc L., Bedard G.//Opt. Commun. 1972. 6, № 3. Р. 264. [3] Степанов Б. И.//Журн. прикл. спектр. 1971. 15. С. 359. [4] Рубинов А. Н., Томин В. И.//Итоги науки и техники. Сер. Радиотехника. М., 1976. Т. 9. С. 35. [5] Тихонов Е. Н., Шпак М. Т. Нелинейные оптические явления в органических соединениях. Киев, 1979.

Поступила в редакцию 17.01.92

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1992. Т. 33, № 6

УДК 535.37

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ИОНА Ce<sup>3+</sup> В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>S

А. Н. Бельский, О. Крашни, В. В. Михайлин, М.-Л. Ю. Аллсалу

(кафедра теоретической физики)

Измерены спектры свечения  $Ce^{3+}$  в твердых растворах  $Ca_{1-x}Sr_xS(0 < x < 1)$  при возбуждении в активаторной полосе и на краю фундаментального поглощения. Показано, что с помощью модели кристаллического поля кубической симметрии в целом можно интерпретировать эволюцию спектров с изменением концентрации при активаторном возбуждении (кроме x=0.05 и 0.9), но нельзя объяснить возникающие в них особенности при возбуждении на краю фундаментального поглощения. Высказано предположение, что при межзонном возбуждении происходит радиационно-индуцированное искажение некоторой доли цериевых центров свечения. Обнаружено ступенчатое изменение параметров люминесценции при изменении x от 0 до 1, что указывает, по-видимому, на локальную неоднородность твердого раствора.

#### 1. Введение

Получение надежных результатов при изучении люминесценции кристаллофосфоров на основе смешанных щелочноземельных сульфидов (ШЗС) долгое время было затруднено из-за недостаточной фазовой чистоты данных соединений [1]. Появление технологии синтеза ШЗС с высокой степенью фазовой чистоты [2] позволило начать систематические исследования люминесцентных характеристик кристаллофосфоров на их основе.

Люминесценция активаторного иона Ce<sup>3+</sup> в CaS и SrS довольно подробно изучена [3—6], однако вопрос об изменении спектров данной люминесценции при разных видах возбуждения остался за рамками этих исследований, практически нет данных о люминесценции церия в твердых растворах сульфидов кальция и стронция. Целью настоящей работы было исследование люминесценции ряда кристаллофосфоров  $Ca_{1-x}Sr_xS-Ce^{3+}$  ( $0 \ll x \ll 1$ ) для выяснения особенностей эволюции спектров активаторного свечения при изменении соотношения компонент основания, а также при возбуждении как в активаторной полосе  $Ce^{3+}$ , так и на краю фундаментального поглощения  $Ca_{1-x}SrS$ .

# 2. Объекты исследования, экспериментальная установка и методика измерений

Исследуемые в данной работе смешанные кристаллофосфоры  $Ca_{1-x}Sr_xS-Ce^{3+}$  (x менялось в интервале от 0 до 1 с шагом 0,05) были синтезированы в Тартуском университете М-Л. Ю. Аллсалу и Э. Ю. Педак двухэтапным методом [2]. На первом этапе синтезируются сульфиды щелочноземельного металла с высокой степенью фазовой чистоты (до 99%). Твердые растворы с разными концентрациями компонент получались в результате смешивания в шихте в требуемых пропорциях соответствующих сульфидов, полученных на первом этапе, с добавлением плавня NH<sub>4</sub>Cl (2%), активатора в виде Ce<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>) 8H<sub>2</sub>O в концентрации 0,4 мол.% и прокаливания с избытком серы (20%) в течение 30 мин при температуре 1150°C.

Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что полученные твердые растворы однофазны, постоянная ГЦК решетки увеличивается линейно с увеличением доли стронция и ее значения совпадают с рассчитанными по закону Вегарда, что указывает на полное участие в образовании твердого раствора введенных в шихту сульфидов кальция и стронция. Отклонение реальной концентрации x от теоретической не превышало 1%.

Для измерения спектров свечения и возбуждения фотолюминесценции использовалась экспериментальная автоматизированная установка на базе двух призменных монохроматоров VSU-I и ЗМР-З [7]. Источником возбуждения служила ксеноновая лампа сверхвысокого давления ДКСШ-1000.

Измеренные спектры свечения нормировались с использованием калибровочной кривой, измеренной с эталонным источником света ленточной вольфрамовой лампы ТРШ-2850-3000 с сапфировым окном. Спектры возбуждения нормировались в каждой точке на интенсивность возбуждающего света, измеряемую с помощью красного люмогена, имеющего постоянный квантовый выход в рабочем диапазоне.

Кристаллофосфоры Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>S—Ce<sup>3+</sup> обладают ярким желто-зеленым свечением (2,1—2,6 эВ). Высокая эффективность свечения церия позволила измерить спектры с хорошим отношением сигнал/шум, суммарная статистическая ошибка измерений не превышала 2%.

## 3. Результаты измерений

Спектры возбуждения для максимума спектра свечения  $Ca_{1-x}Sr_xS$ — $Ce^{3+}$  были измерены в области от 2,5 до 5 эВ. Все спектры состоят из полосы активаторного возбуждения (2,7—2,8 эВ), отстоящей примерно на 1 эВ от края фундаментального поглощения кристаллофосфора (рис. 1, *a*). Активаторная полоса при изменении *x* от 0 до 1 смещается в высокоэнергетическую сторону. Ес максимум смещается от 2,67 эВ для CaS до 2,82 эВ для SrS. На рис. 1, *б* изображено изменение положения максимума данной полосы при увеличении доли стронция в твердом растворе при температуре 80 К. Сплош-

43

ная кривая получалась фурье-сглаживанием экспериментальной. Точность определения положения максимума данной полосы ограничена дискретностью сканирования при измерении спектров возбуждения.



Рис. 1. Спектр возбуждения Са<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>S--Се<sup>3+</sup> (а) и концентрационная зависимость положения максимума активаторной полосы возбуждения (б)



Рис. 2. Спектры люминесценции  $Ca_{1-x}Sr_xS-Ce^{3+}$ при возбуждении в активаторной полосе (T = 80 K)

Спектры свечения Ce<sup>3+</sup> твердых растворов Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>S при возбуждении в максимуме соответствующей активаторной полосы состоят из двух перекрывающихся полос (рис. 2). С ростом доли стронция происходит лишь смещение спектра на 0,15 эВ в высокоэнергетическую сторону без изменения его формы. Однако следует отметить, что при концентрациях x=0,05 и 0,90 форма спектра свечения отличается от формы остальных спектров исследуемой серии. Это проявляется в уменьшении провала между двумя полосами, в увеличении относительной интенсивности и ширины низкоэнергетической полосы.

Измеренные спектры свечения аппроксимировались по методу наименьших квадратов двумя гауссианами с параметрами  $E_A$ ,  $\sigma_A$ ,  $I_A$  и Ев, ов, Ів, обозначающими положение максимума, полуширину и интенсивность длинноволнового и коротковолнового гауссианов соответственно. Подгонка проводилась до тех пор, пока среднеквадратичное отклонение кривых двух последовательных итераций не стало меньше 10-3. Относительная ошибка определения положения максимума не превышала 1%, полуширины — 2% и амплитуд полос — 3%. Малое отклонение аппроксимирующих функций от экспериментальных спектвозможность представить эволюцию экспериментальных DOB дает спектров при изменении доли стронция в твердом растворе через концентрационные зависимости параметров модельных гауссианов. Параметр  $E_{B}$  (рис. 3, *a*) растет при переходе от CaS к твердому раствору с низкой долей стронция (x < 0,1), остается практически постоянным в

интервале 0,1  $\leq x \leq 0,25$  и плавно увеличивается с ростом x при x > 0,3. Расстояние между максимумами полос  $\Delta E = E_B - E_A$  (рис. 3, 6) и отношение амплитуд  $I_A/I_B$  (рис. 3, 6) остаются в пределах ошибки неизменными при переходе от CaS к SrS, за исключением случая x=0,9 (аномальная точка), где  $I_A/I_B$  резко растет, а  $\Delta E$  резко падает. Полуширины полос  $\sigma_A$  и  $\sigma_B$  слабо изменяются во всем концентрационном ряду за исключением точек x=0,05 и x=0,90, где  $\sigma_A$  увеличивается.



Рис. 3. Концентрационные зависимости положения коротковолновой полосы свечения (а), отношения амплитуд (б) и расстояния между максимумами полос (в), полученные при аппроксимации двумя гауссианами спектров люминесценции Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>S—Ce<sup>3+</sup> (спектры измерены при активаторном возбуждении, сплошная кривая на рис. 3, а при 300 К, пунктирная — при 80 К)

Более усложняется эволюция спектров люминесценции Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>S------Ce<sup>3+</sup> при возбуждении на краю фундаментального поглошения  $(E_{ex} \approx 4,3-4,5 \text{ >B})$ . Форма спектра CaS--Ce<sup>3+</sup> при данном возбуждении практически не отличается от соответствующего спектра, измеренного при внутрицентровом возбуждении. Однако по мере увеличения доли стронция в твердом растворе все более заметным становится отличие спектров свечения (рис. 4) от спектров тех же образцов, измеренных при возбуждении в активаторной полосе. Это отличие выражается в уширении спектра, в увеличении доли его длинноволновой части и в более сильном перекрытии наблюдаемых полос. Следует отметить, что здесь также выделяются спектры кристаллофосфоров с долями стронция x=0,05 и 0,90. Перекрытие полос в этих спектрах сильнее, чем в остальных, низкоэнергетическая полоса в них шире и» интенсивнее.

Параметризация измеренных спектров с помощью двух гауссианов приводит к значительно более сложной картине изменения параметров с изменением *x* по сравнению со случаем возбуждения в активатор-



Рис. 4. Спектры люминесценции Са<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>S—Се<sup>3+</sup> при возбуждении на краю фундаментального поглощения (T=80 K)

ной полосе. Так, полуширина низкоэнергетической полосы увеличивается от 0,18 эВ для CaS до 0,25 эВ для SrS, хотя при x=0,9 ее значение падает до 0,22 эВ. При этом полуширина высокоэнергетической полосы сохраняет постоянное значение порядка 0,13 эВ за исключением случая x=0,9, где оно возрастает до 0,15 эВ.

Отношение амплитуд полос и расстояние между их максимумами изменяются при увеличении доли стронция от 0 до 1, как показано на рис. 5, б, в. Расстояние между максимумами полос уменьшается от 0,26 эВ в CaS—Ce<sup>3+</sup> до 0,22 эВ в SrS--Ce<sup>3+</sup>, хотя при *x*=0,9 наблюдается резкий рост этого параметра (аномальная точка). Как и при активаторном возбуждении, наблюдается особое поведение концентрационной зазависимости положения коротковолновой полосы в области 0≤х≤0,3 (рис. 5,а). Однако при возбуждении на краю фундаментального поглощения ступенчатый рост параметра  $E_B$  более выражен, чем при возбуждении в активаторной полосе,

и, кроме того, анамальное поведение при x=0,9 более сильно проявляется. Это выражается в резком смещении полос свечения данного кристаллофосфора в длинноволновую сторону.

### 4. Обсуждение результатов

Традиционно полосы свечения Ce3+ в ЩЗС CaS и SrS интерпретируются как внутрицентровые переходы в ионе церия в кубическом кристаллическом поле симметрии On [3-5]. В соответствии с этой моделью 5d-уровень расщепляется на два состояния: Eg, расположенное на величину  $6D_a$  выше невозмущенного 5*d*-уровня, и  $T_{2g}$  — на  $4D_q$  ниже. Излучательные переходы происходят с T<sub>2g</sub> на основной 4f-уровень, спин-орбитальное расшепление которого приводит к возникновению двух полос в спектрах люминесценции. Влияние кристаллического поля на экранированный заполненными 5s<sup>2</sup>5p<sup>6</sup>-оболочками 4*f*-уровень очень слабое, поэтому разность его спин-орбитальных компонент <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> и <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> слабо зависит от состава основания кристаллофосфора и должна быть близка к величине спин-орбитального расщепления данного состояния в свободном ионе Ce<sup>3+</sup>, которая составляет 0,27 эВ [8]. Активаторная полоса возбуждения формируется переходом  $4f^2F_{5/2} \rightarrow$  $\rightarrow 5d^2T_{2g}$ , т. е. обратным ответственному за высокоэнергетическую полосу свечения.

Твердые растворы  $Ca_{1-x}Sr_xS$  кристаллизуются в ГЦК-решетку типа NaCl, поэтому структура электронных уровней  $Ce^{3+}$  в данных соединениях должна быть такой же, что и в CaS и SrS, и наблюдаемые полосы в измеренных нами спектрах люминесценции должны соответствовать тем же внутрицентровым переходам, и форма спектров должна быть одинакова. Данная модель хорошо объясняет эволюцию спектров, полученных при возбуждении в активаторной полосе, для кото-



Рис. 5. Концентрационные зависимости положения коротковолновой полосы свечения (*a*), отношения амплитуд (б) и расстояния между максимумами полос (в), полученные при аппроксимации двумя гауссианами спектров люминесценции Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>S—Ce<sup>3+</sup> (спектры измерены при возбуждении на краю фундаментального поглощения, сплошная кривая на рис. 5, *a* — при 300 К, пунктирная — при 80 К)

рых не изменяются полуширины, отношение амплитуд полос и расстояние между полосами (примерно 0,26 эВ). Смещение спектра свечения на 0,15 эВ в коротковолновую сторону при переходе от CaS к SrS и соответствующий сдвиг активаторной полосы возбуждения на такую же величину также объясняются в рамках этой модели. По мере роста доли стронция в твердом растворе увеличивается средняя величина постоянной решетки, что приводит к уменьшению величины расщепления 5d-уровня (10  $D_q$ ) и, следовательно, сдвигу полос свечения и полосы активаторного возбуждения в коротковолновую сторону. Таким образом, при внутрицентровом возбуждении эволюция спектров свечения  $Ca_{1-x}Sr_xS$ — $Ce^{3+}$  с изменением x хорошо интерпретируется в рамках модели расщепления электронных уровней этого иона в кристаллическом поле кубической симметрии за исключением значений концентраций x=0,05 и 0,90, где наблюдается аномальное поведение параметров.

Однако эта модель не позволяет объяснить возникающие особенности в эволюции спектров люминесценции при возбуждении на краю фундаментального поглощения. Это относится в первую очередь к уменьшению расстояния между двумя полосами (рис. 5,  $\theta$ ), так как изменение кристаллического поля, вызванное увеличением постоянной решетки на 6%, не может привести к 15%-му смещению спин-орбитальных компонент 4*f*-уровня редкоземельного иона, хорошо экранированного от кристаллического поля заполненными 5*s*- и 5*p*-уровнями. В рамках традиционной модели нельзя объяснить также уширение длинноволновой части спектра и увеличение ее относительной интенсивности.

Указанное противоречие позволяет нам предположить, что спектры свечения  $Ca_{1-x}Sr_xS-Ce^{3+}$  при возбуждении в области фундаментального поглощения состоят из большего числа полос свечения, две из которых, по-видимому, совпадают с полосами свечения при активаторном возбуждении, остальные возникают при высокоэнергетичном возбуждении в результате создания радиационно-индуцированных дефектов, приводящих за счет кулоновского взаимодействия с трехвалештным ионом церия к искажению симметрии некоторой доли цериевых центров свечения.

Очевидно, изложенная выше традиционная модель не способна объяснить и аномальное поведение параметров спектров кристаллофосфоров с долей стронция x=0,05 и 0,90. Уже при возбуждении в активаторной полосе форме этих спектров присущи особенности, возникающие при возбуждении на краю фундаментального поглощения. Эти аномалии, возможно, связаны с обнаруженным в [9] сильным отклонением люминесцентных свойств другого твердого раствора ЩЗС Са<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>S, активированного европием (или церием), при доле одного из катионов 5%. В работе [9] это объяснялось разупорядочением кубической кристаллической решетки при этом соотношении компонент твердого раствора, что приводит к возникновению активаторных центров с низкой симметрией.

Следует обратить внимание еще на одну особенность в концентрационной зависимости люминесцентных свойств  $Ca_{1-x}Sr_xS$ — $Ce^{3+}$ . При равномерном изменении величины постоянной решетки параметры люминесценции изменяются не равномерно, а ступенчато. Это хорошо проявляется в сдвиге активаторной полосы возбуждения в высокоэнергетическую сторону (см. рис. 1,  $\delta$ ), что позволяет выделить три области в концентрационном ряду: первая  $0 \le x \le 0.4$ ; вторая  $0.4 \le x \le 0.7$  и третья  $0.7 \le x \le 1$ . Неравномерность изменения наблюдается также в концентрационной зависимости положения высокоэнергетической полосы свечения (рис. 3, a и 5, a), хотя плато в области x > 0.7 в данном случае неявно проявляется.

По нашему мнению, ступенчатость изменения этих параметров связана с неравномерностью изменения локальной структуры смешанного кристалла около центра свечения Ce<sup>3+</sup>. Возможно, имеет место эффект кластеризации твердого раствора Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>S, который был обнаружен в ряде твердых растворов ионных кристаллов [10].

## ЛИТЕРАТУРА

[1] Левшин В. Л. Фотолюминесценция жидких и твердых веществ. М.; Л., 1951. [2] Педак Э. Ю., Аллсалу М.-Л. Ю., Кантер М. Я.//Журн. прикл. химии. 1972. 45. С. 2619. [3] Аллсалу М.-Л. Ю., Михайлин В. В., Педак Э. Ю.//Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1984. 25, № 2. С. 78. [4] Asano S., Yamashita N., Ogawa Y.//Phys. Stat. Solidi(b). 1983. 118. Р. 89. [5] Yamashita N., Michitsuji Y., Asano S.//J. Electrochem. Soc. 1987. 134, N 11. Р. 2932. [6] Аллсалу М.-Л. Ю., Бельский А. Н., Михайлин В. В. и др.//Матер. VI Всесоюз. симп. «Люминесцентные приемники и преобразователи ионизирующего излучения». Львов, 1988. С. 5. [7] Агапов М. Н., Кондаков О. В., Михайлин В. В., Съестнова В. В., Терещенко В. В. Деп. ВИНИТИ № 3251—84 Деп. от. 21.05.1984. [8] Ельяшевич М. А. Спектры редких вемель. М., 1953. [9] Казапо Н., Медити К., Уататото Н.//J. Electrochem. Soc. 1984. 131, N 8. Р. 1953. [10] Fujikawa T., Okazawa T., Yamasaki K. et al.//J. Phys. Soc. Japan. 1989. 58, N 8. Р. 2952.

Поступила в редакцию 24.01.92

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1992. Т. 33, № 6

УДК 535.372.2

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ СВЕТОВОЙ РЕГУЛЯЦИИ КВАНТОВОГО ВЫХОДА ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ФИТОПЛАНКТОНА *in situ* методами импульсной лазерной флуориметрии

## М. Ю. Горбунов, А. М. Чекалюх

(кафедра квантовой радиофизики)

В натурных условиях исследованы механизмы влияния естественной освещенности на величину начального ( $\Phi^0$ ) и максимального ( $\Phi^{max}$ ) уровней квантового выхода флуоресценции фитопланктона, а также эффективность первичных стадий фотосинтеза. Измерения  $\Phi^0$  и  $\Phi^{max}$  в дистанционном режиме и в пробах фитопланктона проводились по двухимпульсной лазерной методике. Показано, что основными механизмами световой регуляции выхода флуоресценции являются «энергозависимое» тушение флуоресценции, проявляющееся при освещенностях порядка 5—20 клк, и фотоингибирование первичных стадий фотосинтеза, доминирующее при освещенностях 30—100 клк.

## 1. Введение

Благодаря высокой чувствительности и возможности измерений in situ с помощью погружаемых зондов [1] и лидаров [2-4] флуориметрические методы успешно применяются в океанологических исследованиях для оценки биологических параметров водных масс (концентрация хлорофилла а [1, 2], фотосинтетическая активность [3, 4]). Этн методы основаны на регистрации интенсивности флуоресценции хлорофилла a (Хл «а»), являющейся побочным продуктом первичных фотосинтетических реакций, при возбуждении исследуемого объема воды импульсным источником света (лампой, лазером). При проведении натурных измерений различными исследователями [1, 5] отмечались периодические изменения интенсивности флуоресценции в течение суток. Очевидно, что это явление может определяться как суточными вариациями концентрации фитопланктона, так и суточными вариациями квантового выхода флуоресценции Хл «а» in vivo. Для получения корректных оценок биологических параметров по результатам флуориметрических измерений in situ необходимо адекватно учитывать вклады каждой из этих компонент. Кроме того, изучение механизмов суточных изменений эффективности флуоресценции Хл «a» in vivo представляет самостоятельный научный интерес для биофизики фотосинтеза. В данной публикации приводятся некоторые результаты натурных и лабораторных исследований, связанных с решением этой проблемы.