

К. РЕБАНЕ

ИССЛЕДОВАНИЕ ИНФРАКРАСНОГО
ТУШЕНИЯ В ФОСФОРАХ ТИПА
СУЛЬФИДА ЦИНКА

АВТОРЕФЕРАТ
ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИХ НАУК

ТАРТУ 1955

Diss. 303 122

К. РЕБАНЕ

**ИССЛЕДОВАНИЕ ИНФРАКРАСНОГО
ТУШЕНИЯ В ФОСФОРАХ ТИПА
СУЛЬФИДА ЦИНКА**

АВТОРЕФЕРАТ
ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИХ НАУК

ТАРТУ 1955

Диссертация выполнена в лаборатории люминесценции
Института Физики и Астрономии АН ЭССР

Научный руководитель
действительный член АН ЭССР

Ф. Д. КЛЕМЕНТ

D

Tartu Riikliku Ülikooli
Raamatukogu

1956: III

Уменьшение яркости свечения фосфоров типа сульфида цинка под действием инфракрасного (и-к) света известно уже давно. Первые более или менее систематические исследования инфракрасных эффектов были начаты Ленардом [1]. Ряд отдельных сторон влияния и-к света на цинк-сульфидные фосфоры исследован Левшиным и Антоновым-Романовским [2]. Изучение влияния и-к света разной интенсивности на установившееся свечение во время возбуждения было начато Попком и Клементом [3]. Исследованы влияние механического разрушения и разрушения α -частицами на и-к тушение [4] и зависимость и-к эффектов от интенсивности возбуждающего света [5]. Начато также исследование влияния физико-химических факторов на и-к эффекты в фосфорах типа сульфида цинка [6]. В ряде работ и-к эффекты использовались в качестве метода исследования центров захвата.

Следует отметить, что механизм и-к тушения до настоящего времени окончательно не выяснен. Существует только ряд гипотез и мнений о возможном механизме этих процессов. Рассмотрим наиболее важные из них.

1) Ленардом [1] была выдвинута идея о том, что поглощенный и-к квант вызывает в кристалле локальный разогрев, который обуславливает температурное тушение свечения. Эта идея применена также Рилем [7] для объяснения и-к тушения и вспышки.

2) На основе идеи Шена и Классенса о нижнем механизме, примененном ими для объяснения температурного тушения, Брауер [8] пытался объяснить аналогичным механизмом тушащее действие и-к света. Он предположил, что и-к свет поднимает электроны из основной зоны на уровни ионизованного активатора, тем самым число излучательных переходов должно уменьшиться.

3) Ф. Д. Клемент [9] предполагает, что и-к свет выбрасывает электроны из уровней захвата в зону проводимости и тем самым увеличивает концентрацию электронов в зоне проводимости. Это вызывает увеличение числа безизлучательных переходов из зоны проводимости в основную зону, что обусловли-

вадет уменьшение дырок в основной зоне, а тем самым и уменьшение числа дырок, локализованных на уровнях активатора. Последнее приводит к уменьшению узлучательных переходов. Эта гипотеза объясняет и-к тушение только в случае возбуждения в полосе поглощения основного вещества.

4) Предположение о том, что электроны, освобожденные из уровней захвата оптическим путем, имеют более высокую вероятность безизлучательного перехода, используется для объяснения и-к тушения Винокуровым [10]. Безизлучательные переходы по мнению Винокурова происходят в самих центрах свечения.

Все эти гипотезы объясняют довольно удовлетворительно отдельные стороны и-к эффектов, но не способны объяснить все основные явления, наблюдающиеся при и-к тушении.

Перед нами была поставлена задача исследовать и-к тушение в фосфорах типа сульфида цинка с возможно более широким охватом разных сторон вопроса. В частности, предполагалось экспериментально проверить существующие в настоящее время теории и-к тушения и попытаться объяснить механизм наблюденных эффектов.

В качестве объектов исследования нами были использованы фосфоры типа сульфида цинка. В частности, использовались фосфоры со смешанными основаниями (Zn, Cd) S и Zn (S, Se) с изменяющимся соотношением содержания Zn и Cd и, соответственно, S и Se. В качестве активаторов использовались Cu и Ag. Концентрация Cu также варьировалась. Исследовались некоторые объекты с тушащими примесями. Было также изучено влияние и-к света на фосфоры, изготовленные без присутствия кислорода.

Эффект тушения был исследован в стадии равновесного свечения фосфора при непрерывном возбуждении. За меру тушения принималась величина $\mu = 1 - I/I_0$, где I_0 — яркость свечения без облучения фосфора и-к светом, а I — яркость свечения под действием и-к света.

Процессы изменения яркости свечения (при выключении и включении и-к света) были исследованы с помощью фотоэлектронного умножителя, присоединенного к осциллографу с неперриодической разверткой. Кривые, полученные на экране осциллографа, фотографировались. При помощи осциллографа можно было исследовать однократные процессы длительностью от 0.1 сек до 300 сек. Были получены следующие результаты.

I. Было установлено, что использованные нами фосфоры

при комнатной температуре имеют в спектральной области от 650 μm до 1800 μm два максимума чувствительности к и-к тушению: около 800 μm и около 1200 μm . Эти максимумы хорошо совпадают с указанными в литературе максимумами чувствительности к и-к вспышке и и-к тушению у фосфоров этого типа. У наших фосфоров одновременно с тушением всегда наблюдалась и вспышка.

Для того, чтобы установить связь между полосами чувствительности к и-к свету и полосами термовысвечивания, мы провели исследование термической и временной зависимости запасенной в фосфоре световой суммы. В результате мы установили, что полоса чувствительности к и-к свету около 800 μm соответствует максимуму кривой термовысвечивания около 120° С ($E_T \sim 1$ эв), а полоса чувствительности к и-к свету около 1200 μm — максимуму кривой термовысвечивания 50° С ($E_T \sim 0.75$ эв). Этот результат был подтвержден качественным измерением кривых термического обесцвечивания для полос 1200 μm и 800 μm . Также было показано, что уровни захвата, обуславливающие чувствительность к и-к свету в области 800 μm и 1200 μm , принадлежат разным дефектам кристалла.

II. Исследовалась инерционность и-к эффектов. Было измерено нарастание яркости вспышки при облучении фосфора и-к светом в области около 800 μm при комнатной температуре. В начальной стадии разгорания была обнаружена квадратичная зависимость яркости вспышки от времени, что свидетельствует о бимолекулярном характере процесса вспышки. Большинство электронов, выброшенных в начальные моменты разгорания из глубоких уровней захвата в зону проводимости, вновь захватывается на мелких уровнях. Были также получены кривые изменения яркости свечения при включении и выключении и-к света. Оказалось, что уменьшение (или увеличение) яркости происходит не сразу, а имеется определенный переходный период, в течение которого устанавливается новое равновесное состояние.

III. Для проверки теории и-к тушения, по которой безизлучательные переходы совершаются из зоны проводимости в основную зону [9], было измерено влияние и-к света на фосфоры, возбужденные в полосе поглощения активатора. Результаты этих измерений сравнивались с данными, полученными при возбуждении в полосе поглощения основного вещества. Опыты были проведены при комнатной температуре и при температуре жидкого воздуха. В результате оказалось, что степень тушения фосфора и-к светом не зависит существенно от того, воз-

буждается ли фосфор в полосе поглощения активатора или в полосе поглощения основного вещества.

На основе этих опытов был сделан вывод, что и-к тушение нельзя объяснить тем, что под действием и-к света на фосфор увеличивается число безизлучательных переходов из зоны проводимости в основную зону.

IV. Известно, что температурное тушение в фосфорах типа сульфида цинка вызывает появление нелинейности в зависимости яркости свечения I от интенсивности возбуждающего света E . Было измерено, как влияет и-к тушение на эту зависимость. Также была измерена зависимость коэффициента тушения μ от интенсивности возбуждения E .

Было получено, что

$$\mu = A - B \log E,$$

где A и B — постоянные.

Для фосфоров, необлученных и-к светом,

$$I_0 = k_2 E^a.$$

Для фосфоров, частично потушенных и-к светом,

$$I = k_1 E^b.$$

Во всех случаях было обнаружено, что для одних и тех же фосфоров всегда

$$b > a,$$

т. е. яркость фосфоров, частично потушенных и-к светом, зависит более резко от интенсивности возбуждения, чем яркость свечения непотушенных фосфоров.

Это впервые обнаруженное увеличение (или появление) нелинейности при и-к тушении свидетельствует в пользу того, что безизлучательные переходы при и-к тушении происходят вне центра свечения. •

V. Данные о влиянии температуры на и-к тушение пока отсутствуют. Так как из выдвинутых ранее гипотез о природе и-к тушения следует, что температура должна оказывать существенное влияние на это тушение, нами исследована зависимость коэффициента тушения μ от температуры фосфора.

Показано, что при возбуждении фосфора ультрафиолетовым светом, поглощенным в полосе поглощения активатора, коэффициент тушения и яркость свечения изменяются антисимбатно.

При возбуждении фосфора в полосе поглощения основного

вещества μ остается постоянным в широком температурном интервале.

Для $Zn S \cdot Si$ было показано, что при температуре жидкого воздуха и-к тушение вызывается только при облучении фосфора и-к светом в области чувствительности около $800 \text{ м}\mu$. Облучение фосфора и-к светом в области около $1200 \text{ м}\mu$ при температуре жидкого воздуха вызывает только вспышку.

VI. Для проверки гипотезы локального разогрева мы провели измерения расширения полосы свечения, частично потушенного под действием и-к света, и сравнили его с расширением полос под действием температуры. Этими опытами было установлено, что обнаруженное нами расширение полосы свечения под действием и-к света много меньше расширения полосы свечения под влиянием температуры, вызывающей ту же степень тушения.

Учитывая дополнительно данные о температурной зависимости коэффициента тушения μ (T), можно сделать вывод, что и-к свет не вызывает такого высокого локального разогрева, который обуславливал бы температурное тушение.

VII. Для того, чтобы получить дополнительные данные о природе и-к тушения, было исследовано влияние и-к света на запасенную на глубоких уровнях световую сумму. Об уменьшении световой суммы на глубоких уровнях свидетельствовало медленное нарастание свечения после выключения тушащего и-к света. Было показано, что оставшаяся в фосфоре запасенная на глубоких уровнях световая сумма много меньше по сравнению со световой суммой на глубоких уровнях фосфоров, непотушенных и-к светом.

Учитывая, что при температуре жидкого воздуха и-к тушение возникает только при облучении фосфора светом около $800 \text{ м}\mu$, был сделан вывод о том, что и-к тушение связано с опустошением глубоких уровней захвата.

Наблюдавшееся нами и другими авторами совместное появление и-к тушения и и-к вспышки у фосфоров типа сульфида цинка, а также хорошее совпадение спектров чувствительности к тушению и к вспышке дают основание утверждать, что опустошение глубоких уровней в процессе тушения происходит потому, что и-к свет выбрасывает электроны из этих уровней в зону проводимости.

Наблюдаемое нами уменьшение яркости свечения после выключения тушащего и-к света доказывает, что и во время равновесного свечения под действием и-к и у-ф света часть электронов, освобожденных из глубоких уровней захвата и-к

светом около $800 \text{ м}\mu$, переходит в основное состояние с излучением.

VIII. Для установления влияния и-к света на спектры свечения нами были исследованы спектры свечения фосфоров, частично потушенные и непотушенные и-к светом. Для исследуемых нами фосфоров ($\text{ZnS} \cdot \text{Cu}$; $\text{ZnS} \cdot \text{Cu}$, Co; $\text{ZnS} \cdot \text{Cu}$, Fe; $\text{ZnS} \cdot \text{Cu}$, Ni; $\text{ZnS} \cdot \text{CdS} \cdot \text{Ag}$; $\text{ZnS} \cdot \text{CdS} \cdot \text{Cu}$; $\text{ZnS} \cdot \text{ZnSe} \cdot \text{Cu}$) было обнаружено, что коэффициент тушения μ не остается постоянным по всему спектру свечения, а имеет максимум примерно в области максимума свечения, т. е. яркость свечения под действием и-к света уменьшается больше всего в максимуме спектра свечения. Наблюдаемое явление объясняется, вероятно, небольшим локальным разогревом, обусловленным поглощением и-к света. У фосфоров, имеющих кроме полосы излучения меди еще другую полосу излучения в коротковолновой части спектра, наблюдается главным образом тушение «медной» полосы.

IX. Для выяснения влияния основного вещества на и-к тушение была исследована зависимость коэффициента тушения в смешанных фосфорах $\text{ZnS} \cdot \text{CdS} \cdot \text{Cu}$; $\text{ZnS} \cdot \text{CdS} \cdot \text{Ag}$ и $\text{ZnS} \cdot \text{ZnSe} \cdot \text{Cu}$ от изменения содержания компонент основного вещества. Полученные данные сопоставлялись с изменением постоянной решетки в этих же самых фосфорах. Оказалось, что коэффициент тушения и постоянная решетки изменяются антисимбатно.

X. Известно, что эффект и-к вспышки имеет максимальное значение при определенной концентрации активатора. Нами была установлена связь между коэффициентом тушения и концентрацией активатора C . За значение коэффициента тушения μ мы принимали значение μ в длинноволновом максимуме спектра свечения (максимум «медной» полосы). Было получено, что

$$\mu = A - B \log C.$$

Этот эмпирический закон полностью совпадает с обнаруженной нами зависимостью μ от интенсивности возбуждающего света. На основе этого был сделан вывод, что зависимость μ от C сводится к изменению объемной плотности возбуждения с изменением концентрации активатора.

Изменение μ в коротковолновой части спектра свечения с изменением C отличается коренным образом от поведения μ в длинноволновой полосе свечения фосфора.

XI. Было исследовано влияние кислорода на эффект туше-

ния и-к светом $ZnS \cdot Cu$ -фосфора, чтобы выяснить, не является ли кислород примесью, способствующей образованию центров, участвующих в и-к тушении.

Сравнивались коэффициент тушения μ для $ZnS \cdot Cu$ и $ZnS \cdot ZnO \cdot Cu$ при одинаковой интенсивности возбуждения и одинаковой интенсивности тушащего света. Оказалось, что ионы O^{--} не участвуют в образовании центров, обуславливающих и-к тушение, так как разница μ для $ZnS \cdot Cu$ и $ZnS \cdot ZnO \cdot Cu$ была незначительна.

Нами было также обнаружено, что измельчение фосфоров намного увеличивает чувствительность фосфора к и-к свету. Увеличение чувствительности происходит почти одинаково в обеих полосах чувствительности.

На основе полученных нами результатов сделаны следующие выводы о механизме и-к тушения.

Оптическое тушение, обусловленное и-к светом, является внешним. И-к свет и при тушении переводит электроны с глубоких уровней захвата в зону проводимости. Заключительный этап тушения соответствует безизлучательному электронному переходу в особых центрах тушения или переходу с излучением в обычно неисследуемой области спектра.

Л и т е р а т у р а

1. P. Lenard u. a., Handbuch d. Experimentalphysik, В. 23, Т: I, II, 1928.
2. В. Л. Левшин, В. В. Антонов-Романовский, ЖЭТФ, 4, 1032 (1933).
3. С. А. Попок, Ф. Д. Клемент, ЖЭТФ, 10, 800 (1940).
4. A. Becker, F. Becker, Ann. d. Phys., 43, 598 (1943).
5. A. Becker, I. Schoper, Ann. d. Phys., 42, 297 (1942).
6. M. F. Melamed, J. Electrochem. Soc. 97, 33, (1950).
7. Н. Риль, Люминесценция, Гостехиздат, 1946.
8. P. Brauer, Zs. Naturforsch., 2a, 238 (1947).
9. Ф. Д. Клемент, Изв. АН СССР, 13, I (1949).
10. Л. А. Винокуров, ДАН, 85, 529 (1952).

Бесплатно

24

TÜ RAAMATUKOGU



1 0300 00550485 9