

ДВУХСТУПЕНЧАТОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ ЛУМИНОФОРА  $\text{LaOBr-Tb}$

С. И. Головкова, А. М. Гурвич, В. П. Кавторова,  
Н. И. Леонова, Ю. П. Тимофеев

УДК 535.37

Показано, что при облучении люминофора  $\text{LaOBr-Tb}$  фотонами с энергией  $3,5 \pm 0,1$  эВ происходит ступенчатое двухквантовое возбуждение рекомбинационного послесвечения, а также запасание светосуммы, которая может быть высвечена путем автостимуляции, т.е. освобождения электронов под действием собственного излучения.

При исследовании люминофора  $\text{LaOBr-Tb}$  было замечено, что под действием дневного света он запасает светосумму, которая в темноте при комнатной температуре медленно высвечивается, вызывая почернение оптически несенсибилизированной рентгенографической пленки. Измерение спектра возбуждения фосфоресценции показало, что это происходит при поглощении люминофором света в полосе с максимумом при  $3,5 - 3,6$  эВ (табл. I), т.е. при энергиях, которые почти вдвое меньше ширины запрещенной зоны  $\text{LaOBr}$ , составляющей по данным измерений Т. И. Савижиной /1/ около 6 эВ. При периодическом облучении линией Hg 365 нм предельно выдержанного в темноте люминофора величина высвечиваемой светосуммы не изменяется, если одинаковы условия облучения. Это свидетельствует о том, что фотоны с энергией  $3,4 - 3,6$  эВ действительно вызывают возбуждение фосфоресценции, а не оптическое высвечивание (стимуляцию) ранее запасенной светосуммы.

Пользуясь в качестве источника возбуждающего света ртутной лампой низкого давления ЛУФ-4 с люминесцентным покрытием, дающим излучение с  $\lambda = 350 - 390$  нм (более коротковолновый

свет поглощался стеклянным баллоном и фильтрами), мы исследовали кинетику затухания люминесценции. Оказалось, что она носит гиперболический характер (рис. 1), свидетельствуя о рекомбинационной природе процесса. В пользу такого заключения говорит также сходство спектров инфракрасной стимуляции люминесценции луминофора  $\text{LaOBr-Tb}$  после возбуждения линией  $\text{Hg } 365 \text{ nm}$  и рентгеновским излучением (рис. 2).

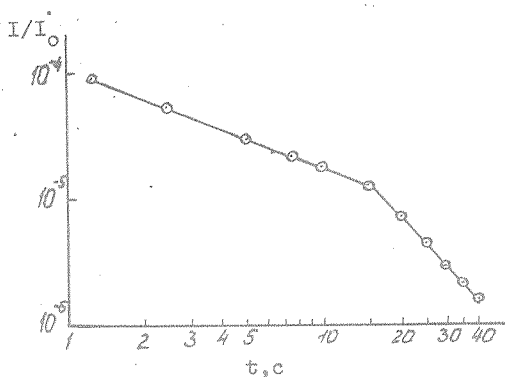
Таблица I

Длина волны возбуждающего излучения, nm	Плотность почернения пленки NS-11	Относительная величина светосуммы $\text{ж}^*)$
310	0,08	77
320	0,12	78
330	0,19	83
340	0,35	95
350	0,43	100
360	0,34	85
370	0,16	60
380	0	0

Поскольку в ходе выполненных нами исследований  $\text{LaOBr}$ , активированного лантаноидами, было установлено, что возбуждаемая УФ светом длительная фосфоресценция может быть вызвана активацией церием, то была проведена специальная проверка того, не связаны ли наблюдаемые явления со случайной активацией  $\text{LaOBr}$  примесью этого элемента. Оказалось, что они сохраняются и при использовании наиболее чистого сырья ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) советского и американского производства. Кроме того спектр фосфоресценции имеет характерный для  $\text{Tb}^{3+}$  вид. Следовательно, освобождаемые

$\text{ж}^*)$  Величина светосуммы определялась по характеристической кривой пленки и плотности ее почернения при контакте с возбужденным луминофором в течение 1 часа. Источником возбуждения служила водородная лампа, свет которой пропускаться через монохроматор СФ-4.

из ловушек электроны рекомбинируют с ионизованными тербиевыми центрами. Не связано рекомбинационное послесвечение и с примесью фазы  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Tb}$ , поскольку, во-первых, рентгенофазовый анализ подтвердил ее отсутствие (для превращения  $\text{La}_2\text{O}_3$  в  $\text{LaOBr}$  использовался большой избыток бромлирующего агента -  $\text{NH}_4\text{Br}$ ), а, во-вторых, окись лантана гигроскопична и на воздухе быстро превращается в  $\text{La}(\text{OH})_3$ , теряя способность к люминесценции.

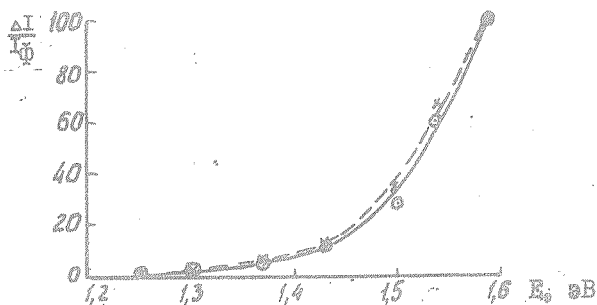


Р и с. I. Зависимость отношения интенсивности фосфоресценции  $I$  к интенсивности стационарной люминесценции  $I_0$  люминофора  $\text{LaOBr-Tb}$  (0,2 мол.%) от времени  $t$  с момента прекращения возбуждения лампой ЛУФ-4, питаемой постоянным током при 25 В и 0,4 А.

Описанные явления характерны для люминофора  $\text{LaOBr-Tb}$  с невысокой концентрацией активатора ( $\ll 3 \cdot 10^{-3}$  г-атом/моль), в спектре излучения которого преобладает коротковолновая серия линий, обусловленная переходами с возбужденного уровня  $^5D_3$ .

Высокая температурная устойчивость этого свечения показывает, что ионизация центров  $\text{Tb}^{3+}$ , являющаяся предпосылкой возникновения рекомбинационного послесвечения, носит не термический,

а скорее, оптический характер. Очевидно, имеет место ступенчатый двухквантовый процесс возбуждения флуоресценции: при поглощении одного кванта ион  $Tb^{3+}$  переходит в возбужденное состояние, а при поглощении второго кванта — теряет электрон, который попадает в зону проводимости и захватывается ловушкой. Протеканию этого процесса способствует большое время жизни возбужденного состояния иона  $Tb^{3+}$  и большая вероятность перехода электрона из этого состояния в зону проводимости, значительно превышающая вероятность запрещенных переходов между уровнями основного и возбужденного состояний. Это же обстоятельство приводит к подтвержденному нашими опытами отсутствию эффекта сверхлинейной зависимости запасаемой  $LaOBr-Tb$  светосуммы от интенсивности возбуждающего УФ излучения, что характерно для двухквантовых процессов при таком соотношении вероят-



Р и с. 2. Спектры ИК стимуляции ламинифора  $LaOBr-Tb$  (0,2 мол%) после возбуждения рентгеновским излучением (сплошная кривая) и линией He 365 нм (штриховая кривая). Стимуляция осуществлялась после спада флуоресценции до одного и того же уровня  $I_{\Phi}$ ;  $\Delta I$  — интенсивность волны над этим уровнем. Источником стимулирующего излучения служила ленточная лампа накаливания, свет которой пропускался через монохроматор ИКС-14А. Кривые нормированы по максимуму

ностей переходов /2/ \*).

По-видимому, последовательному переходу тербия в возбужденное и ионизованное состояния благоприятствует примесь церия (последовательная сенсibilизация /2/), преднамеренное введение которой вызывает появление интенсивной полосы в ближней ультрафиолетовой области спектра возбуждения люминесценции  $\text{LaOBr-Tb}$  и увеличение запасаемой при фотовозбуждении светосуммы.

В ходе описываемого исследования было обнаружено еще одно интересное явление: светосумма, запасаемая при двухквантовом фотовозбуждении на наиболее глубоких ловушках и сохраняющаяся по меньшей мере в течение одного года, частично высвечивается после возбуждения рентгеновским излучением в виде фосфоресценции, вызывающей почернение рентгенографической пленки при кратковременном контакте ее с люминофором. Это можно объяснить автостимуляцией люминесценции, т.е. освобождением электронов из глубоких ловушек под действием собственного излучения с последующей локализацией их на более мелких ловушках. Таким образом, "запоминаемое" люминофором  $\text{LaOBr-Tb}$  (или экраном из него) пространственное распределение ультрафиолетового света с  $\lambda_{\text{max}} = 340 - 350$  нм может быть спустя длительное время "проявлено" путем облучения небольшими дозами ( $< 1 \text{ P}$ ) рентгеновского излучения.

Авторы выражают благодарность Т. А. Бирман, Р. В. Катоминой и Д. Старикю за помощь в работе.

Поступила в редакцию  
21 ноября 1980 г.

#### Л и т е р а т у р а

1. Т. А. Бирман, С. И. Головова и др., Материалы III Всесоюзного симпозиума по рентгеновскому излучению, ВНИИ люминофоров, Ставрополь, 1980 г., с. 59.
2. П. П. Феофилов, в кн. Физика примесных центров в кристаллах. Ин-т физ. и астрон. АН СССР, Таллин, 1972 г., с. 539.

\* На зависимость светосуммы от интенсивности возбуждения может оказывать влияние и рассматриваемое ниже явление автостимуляции люминесценции.