

НЕТРИВИАЛЬНАЯ КИНЕТИКА ПОЛЯРИЗАЦИИ
ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В КРИСТАЛЛАХ ZnS:Eu

Н. Н. Григорьев, А. В. Овчинников, М. В. Фок

УДК 535.37

Обнаружен рост поляризации излучения цент-
ров рекомбинации в монокристаллах ZnS:Eu в
процессе послесвечения.

Как известно /1/, спонтанная поляризация стационарной фл - толуминесценции монокристаллов ZnS:Eu достигает десятков процентов, что свидетельствует о высокой степени ориентации излу- чателей в соответствующих центрах свечения. Остается однако неясным, с чем связано то, что для элементарных полос свечения она не достигает 100% даже при возбуждении и наблюдении перпен- диккулярно оптической оси кристалла, когда двупреломление не оказывает влияния. Возможны две причины: либо дело в частичной неупорядоченности излучателей в ансамбле центров свечения, либо в процессии каждого излучающего диполя вокруг строго фик- сированной оси. Для решения этого вопроса мы исследовали из- менение поляризации люминесценции кристаллов ZnS:Eu в про- цессе послесвечения. В первом случае из-за обмена энергией возбуждения между центрами свечения поляризация должна была бы падать с течением времени, а во втором - оставаться неиз- менной.

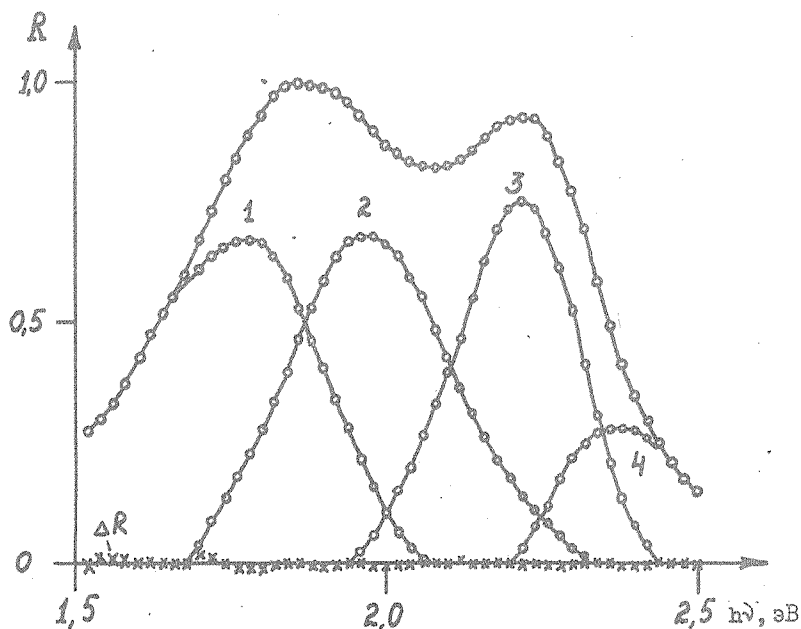
Наши кристаллы содержали $3 \cdot 10^{-4}$ Eu (по весу). Они были выращены из паровой фазы в закрытой ампуле по видоизмененному методу Грийо /2/. Спектр их люминесценции состоит из ряда по- лос; сильно перекрывающихся между собой. Поэтому для выделения индивидуальных полос мы воспользовались обобщенным методом Аленцева /3/, который уже применялся для этой цели /4/. Одна- ко использовать результаты работы /4/ не удалось, так как для

наших целей требовалась значительно большая точность измерений (не хуже 2%). Для регистрации световых потоков с такой точностью была построена аппаратура, работающая в режиме счета фотонов. Охлаждение ФЭУ-79 до -10°C с помощью термоэлектрического холодильника снижало уровень темнового шума от 50 до 5 имп/с. Максимальная скорость счета ограничивалась мертвым временем счетчика, равным в нашем случае 60 нс. Общая нестабильность измерительной системы была в пределах 1,5%.

Четыре исходных спектра для выделения элементарных полос были получены при стационарном возбуждении кристалла ртутной линией $\lambda = 365$ нм. Первая пара спектров соответствовала направлениям электрического вектора испускания параллельно (R_{\parallel}) и перпендикулярно (R_{\perp}) оптической оси кристалла при одной и той же интенсивности возбуждения, вторая — тем же направлениям электрического вектора, но интенсивности в 10 раз большей. Регистрация методом счета фотонов позволила измерить каждую из 50 точек спектра с одинаковой точностью, что важно для процесса разделения. Для получения статистически достоверной информации с точностью не хуже 1% мы накапливали в счетчике более 10 тыс. импульсов. При наиболее слабых световых потоках время счета не превышало 15 минут.

Информация, выводимая из счетчика на перфоленту, обрабатывалась на ЭВМ. Разделение спектров на элементарные полосы по методу Аленцева велось в диалоговом режиме: машина выполняла математические операции, а оператор находил участки постоянства в отношениях спектров. Нам удалось выделить четыре элементарные полосы. Достоверность выделения полос подтверждается тем, что одни и те же полосы были получены различными способами. На рис. 1 представлен один из исходных спектров и составляющие его элементарные полосы с максимумами при $E_1 = 1,78$ эВ; $E_2 = 1,96$ эВ; $E_3 = 2,22$ эВ; $E_4 = 2,38$ эВ и полуширинами 0,34 эВ; 0,3 эВ; 0,22 эВ; 0,24 эВ соответственно. Последующие исследования показали, что контуры элементарных полос не зависят от направления возбуждающего электрического вектора, одинаковы для разных образцов ZnS:Eu и остаются постоянными на разных стадиях послесвечения при импульсном возбуждении. В дальнейшем задача разделения спектра сводилась к определению вклада уже известных полос, и коэффициенты вклада определялись

методом наименьших квадратов. Точность метода демонстрирует рис. 1, на котором построена разность ΔR измеренного спектра и синтезированного по вычисленным коэффициентам вклада полос.



Р и с. 1. Спектр люминесценции и элементарные полосы, из которых он состоит. Нижняя кривая иллюстрирует разность измеренного и синтезированного спектров

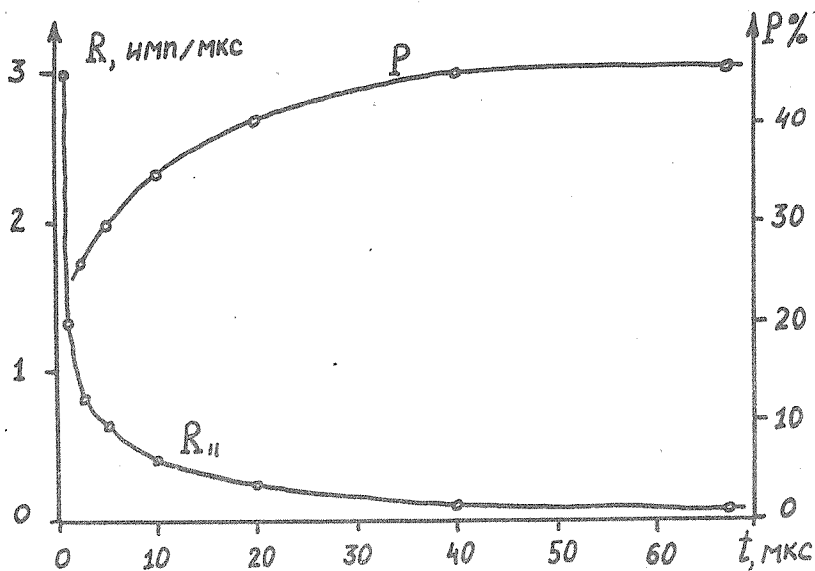
При изучении кинетики поляризации источником импульсного возбуждения служил азотный лазер ЛПИ-21 с длительностью импульса 10 нс и частотой следования 25 Гц. Фотолюминесценция возбуждалась светом с вектором электрического поля, параллельным (E_{\parallel}) и перпендикулярным (E_{\perp}) оптической оси кристалла. Измерения велись методом синхронного счета на последовательных временных интервалах, синхронизированных с лазерными импульсами. Четыре участка спектра, на которых определялась скорость счета, выбирались так, чтобы в каждом из них преобладала одна из полос. Затем из полученного отсчета вычитался вклад

Таблица I

Номер полос	T1 = 2 мкс		T2 = 1000 мкс	
	P% (E)	P% (E _⊥)	P% (E)	P% (E _⊥)
I	34,2	36,6	49,1	49,3
2	18,1	19,7	31,5	32,7
3	2,4	4,3	5,5	7,1
4	0,4	-2,0	-1,2	-1,3

других полос (вычисленный по известной их форме), и по этим данным находилась степень поляризации $P = (R_{||} - R_{\perp}) / (R_{||} + R_{\perp})$. Результаты эксперимента приведены в табл. I. Временные интервалы T1 и T2 сдвинуты относительно лазерного импульса соответственно на 2 и 500 мкс. Неожиданно оказалось, что поляризация растет в процессе послесвечения, вместо того чтобы падать или оставаться неизменной (см. табл. I). Причем рост наблюдается, хотя и в разной степени, для всех полос, имеющих заметную поляризацию. Так, для первой полосы P достигает постоянного значения через 40 мкс после возбуждения, когда интенсивность послесвечения R успевает уменьшиться почти в 20 раз (рис. 2).

Причина роста поляризации пока неясна. Можно, например, предположить, что мы имеем дело с двумя сортами центров рекомбинации (ориентированными и неориентированными), имеющими почти одинаковые полосы излучения, причем скорость рекомбинации неориентированных центров почему-то больше, чем ориентированных. Подтверждение этому можно усмотреть в том, что, как видно из таблицы, степень поляризации чувствительна к направлению возбуждающего электрического вектора только на ранней стадии послесвечения, когда подансамбль центров с неориентированными излучателями проявляет некоторую упорядоченность, внесенную возбуждающим светом. Однако такое предположение не объясняет ни большую скорость затухания ориентированных центров, ни того, почему предельная степень поляризации не равна 100%. С другой стороны, если принять, что степень ориентированности всего



Р и с. 2. Скорость счета фотонов и кинетика поляризации для первой полосы в процессе послесвечения

ансамбля излучателей одинакова, то рост поляризации в послесвечении можно объяснить уменьшением угла прецессии каждого излучателя, происходящим в результате перестройки окружения центра в то время, пока он находится в ионизованном состоянии. Здесь однако неясно, в чем конкретно заключается эта перестройка и как она происходит.

Для выяснения причин повышения поляризации люминесценции в процессе послесвечения необходимо проделать еще целый ряд опытов, прежде всего температурных. Пока же можно только сказать, что эффект этот не тривиален.

Поступила в редакцию
13 марта 1981 г.

Л и т е р а т у р а

Г. Е. Е. Букке, Н. Н. Григорьев, М. В. Фок, Труды ФИАН 79,
108 (1974).

2. Г. Е. Архангельский и др., МПС 19, № 4, 675 (1973).
3. М. В. Фок, Труды ФИАИ 59, 3 (1974).
4. М. В. Фок, Н. А. Якунина, Краткие сообщения по физике ФИАИ № 3, 9 (1980).