

## ОСОБЕННОСТИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ $ZnS - Tu^{3+}$ ПРИ ДВУХФОТОННОМ ВОЗБУЖДЕНИИ

Т. П. Беликова, Л. А. Пахомычева, Э. А. Свириденков,  
Л. В. Титова

Люминесценция редкоземельных ионов, внедренных в кристаллы с небольшой шириной запрещенной зоны, обладает рядом особенностей, связанных с тем, что возбуждение в этом случае может происходить через основное вещество. Исследование спектров излучения и поглощения позволяет делать выводы о строении центров излучения, о механизме передачи энергии возбуждения центрам свечения и о влиянии кристаллической среды<sup>1,2</sup>.

Мы исследовали группу линий в области 470–480 нм в спектре люминесценции ионов  $Tu^{3+}$  в решетке  $ZnS$ , обязанную переходам из мультиплета  ${}^1G_4$  в основное состояние  ${}^3H_6$ <sup>1</sup>. Исследовался  $ZnS - Tu^{3+}$  в мелкокристаллическом состоянии с концентрацией  $Tu$   $c = 5 \cdot 10^{-5}$  (кристаллофосфор получен прокалкой в атмосфере  $NH_3$  при  $t = 1150^\circ C$ ).

В предыдущих работах<sup>3,4</sup> было установлено, что кинетика послесвечения  $ZnS - Tu$  в области 470–480 нм при кратковременном возбуждении мощными импульсами света от искры в воздухе ( $\tau < 10^{-6}$  сек) определяется двумя процессами. Первый – миграция энергии возбуждения по решетке  $ZnS$  за времена  $\tau \sim 10^{-5}$  сек, приводящая к разгоранию люминесценции после прекращения возбуждающего импульса света. Второй – экспоненциальное затухание возбужденного состояния  $Tu^{3+}$  и связанное с ним затухание люминесценции с  $\tau = 5 \cdot 10^{-5}$  сек<sup>3</sup>.

Подтверждением этого механизма люминесценции служит затухание фотопроводимости, которое совпадает по времени с разгоранием голубой люминесценции  $Tu^{3+}$ .

Зависимость яркости люминесценции от интенсивности возбуждающего света линейна при ультрафиолетовом возбуждении светом искры и квадратична при двухфотонном возбуждении светом рубинового ОКГ. Эти исследования подробно описаны в работе<sup>4</sup> и свидетельствуют о мономолекулярном характере люминесценции  $Tu^{3+}$  в решетке  $ZnS$ . При поглощении света электроны забрасываются в зону, но обмена между центрами свечения при комнатной температуре не происходит. В настоящей работе мы обнаружили, что яркая голубая люминесценция  $Tu^{3+}$  наблюдается при возбуждении ультрафиолетовым светом с  $\lambda \leq 330$  нм.

При возбуждении светом с  $\lambda > 330$  нм люминесценция  $Tu^{3+}$  в этой области не проявляется. В то же время двухфотонное возбуждение светом рубинового ОКГ с плотностью возбуждения  $w \sim 10^8$  вт/см<sup>2</sup> вызывает яркую люминесценцию этой группы линий. Длина волны света, соответствующая удвоенной частоте генерации рубина,  $\lambda = 347$  нм.

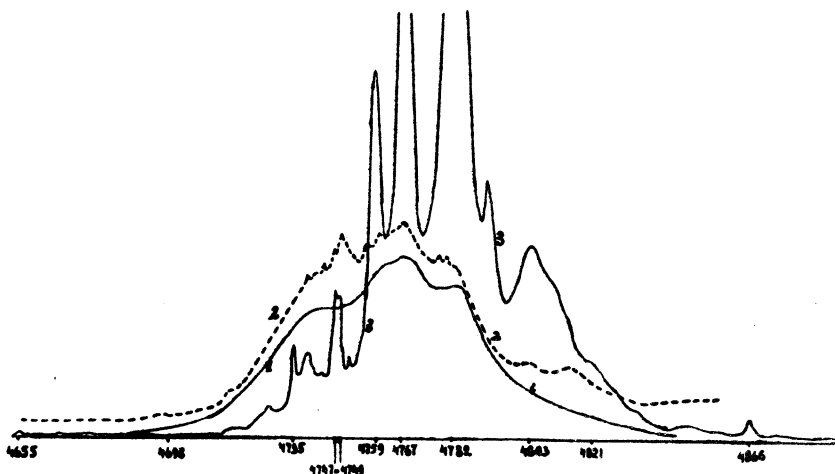
Однофотонное возбуждение второй гармоникой рубинового ОКГ ( $\lambda = 347$  нм), полученной с помощью кристалла КДР, люминесценции  $Tu^{3+}$  не вызывает. Эффективность преобразования энергии с помощью КДР ( $> 10^{-3}$ ) больше эффективности двухфотонного поглощения ( $\sim 10^{-5}$ )<sup>5</sup>.

На основании этого различия мы предполагаем, что существуют центры свечения, связанные с  $Tu^{3+}$ , обладающие двухфотонным поглощением в области  $\lambda = 684$  нм, в то время как однофотонный переход, соответствующий длине волны  $\lambda = 347$  нм, в этих центрах запрещен.

Мы исследовали спектр люминесценции  $ZnS - Tu^{3+}$  в области 470–480 нм при различном возбуждении.

В качестве источников возбуждения применялась ртутная лампа, из спектра которой вырезалась ультра-

фиолетовая область, искра в воздухе, дававшая мощные короткие импульсы света, ОКГ на рубине ( $\lambda = 694 \text{ нм}$ ) и его вторая гармоника, полученная с помощью кристалла КДР ( $\lambda = 347 \text{ нм}$ ), а также электронный пучок в импульсном режиме с энергией  $E = 17 \text{ кэВ}$ ,



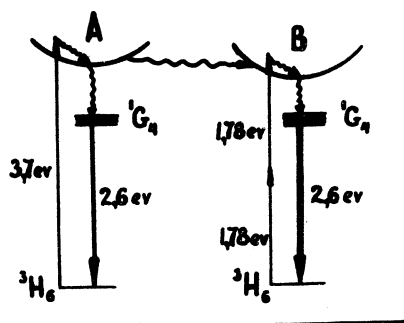
Р и с. 1. Микрофотограммы спектров  $\text{ZnS} - \text{Tu}^{3+}$

- 1) возбуждение ртутной лампы,  $t = 290^\circ\text{K}$
- 2) возбуждение светом рубинового ОКГ,  $t = 290^\circ\text{K}$
- 3) возбуждение ртутной лампы,  $t = 77^\circ\text{K}$

плотностью тока  $i = 10^{-3} \text{ а/см}^2$  и  $\tau = 60 \text{ мксек}$ . Спектры снимались на спектрографе фирмы Hilger с дисперсией  $27 \text{ Å/мм}$ .

На рис. 1 приведены микрофотограммы спектров, полученных при различном возбуждении. Спектры, полученные при однофотонном возбуждении светом от различных источников, а также при возбуждении электронным пучком полностью совпадают между собой при комнатной температуре (рис. 1, кривая 1) и отличаются от спектра, полученного при двухфотонном возбуждении (рис. 1, кривая 2). На рисунке видно, что в случае двухфотонного поглощения появляются новые

линии. В частности, видна новая сильная линия с  $\lambda = 475$  нм и ряд линий с длинноволновой стороны спектра. При понижении температуры до  $t = 77^\circ\text{K}$  в спектре люминесценции при однофотонном возбуждении появляются линии, характерные для двухфотонного возбужде-



Р и с. 2. Схема переходов в центрах  $\text{Tu}^{3+}$  в решетке  $\text{ZnS}$

ния. На рис. 1 (кривая 3) видна линия с  $\lambda = 475$  нм, а также ряд линий с длинноволновой стороны с  $\lambda = 481$  нм и 482 нм.

Для объяснения этого факта мы предлагаем схему уровней энергии в центрах люминесценции  $\text{ZnS}$ , связанных с  $\text{Tu}^{3+}$ . Поглощение в ультрафиолетовой области с  $\lambda < 330$  нм переводит электроны из основного состояния  ${}^3\text{H}_6$  в полосу проводимости  $\text{ZnS}$  (на рис. 2 обозначена А). Релаксация из полосы А на уровни мультиплета  ${}^1\text{G}_4$  приводит к разгоранию и дальнейшим излучательным переходам в основное состояние  ${}^3\text{H}_6$ .

Мы предполагаем, что существует еще одна группа центров, связанных с  $\text{Tu}^{3+}$ . Искажение зоны проводимости вблизи этих центров дает добавочное двухфотонное или двухступенчатое поглощение с  $\lambda = 694$  нм, также переводящее электроны из основного состояния в зону проводимости В (рис. 2). Вероятность этих переходов может быть достаточно велика из-за наличия

близких по частоте ( $\lambda = 695$  нм и  $\lambda = 670$  нм) уровней  $^3F$ . Однофотонный переход в этом случае запрещен: как уже указывалось, голубая люминесценция  $Tu^{3+}$  не возбуждается линией  $\lambda = 347$  нм. Дальнейшая релаксация из зоны В переводит электроны на уровни  $^1G_4$  с излучением на  $^3H_6$ . Мы считаем, что свечение в центрах типа В также принадлежит переходам  $^1G_4 - ^3H_6$ . Это подтверждается тем, что кинетика люминесценции в случае двухфотонного и однофотонного возбуждения полностью совпадает. Нами проводились измерения нарастания и затухания как для всего спектра в целом, так и для отдельных линий в этом спектре, в частности, и для линии  $\lambda = 475$  нм. Однако структура мультиплета в центрах В иная, чем в центрах типа А; об этом свидетельствуют новые линии. Это не могут быть переходы с других уровней того же мультиплета в центрах типа А, т.к. в этом случае за время жизни возбужденного состояния ( $\tau = 5 \cdot 10^{-5}$  сек) установилось бы тепловое равновесие между подуровнями мультиплета. Т. к. этого не происходит, по-видимому, центры типов А и В пространственно разнесены. Появление линий спектра двухфотонного возбуждения при однофотонном возбуждении при низкой температуре ( $t = 77^\circ K$ , рис. 1, кривая 3) объясняется возрастанием вероятности обмена энергией между центрами разных типов. Это может быть вызвано увеличением времени пребывания электронов в зоне проводимости и изменением характера захвата электронов ионами  $Tu^{3+}$ , если предположить, что захват происходит через уровни  $Tu^{3+}$ , лежащие в зоне проводимости  $ZnS$ . Тогда при охлаждении кристалла уменьшится вероятность заброса на эти уровни. Это подтверждается увеличением времени разгорания и падением интенсивности люминесценции  $ZnS - Tu^{3+}$  при охлаждении кристалла<sup>3</sup>.

Предложенная нами схема с двумя типами центров в решетке  $ZnS$  может быть связана с наличием в кристаллофосфорах  $ZnS$  двух модификаций. Аналогичное предположение делают авторы работы<sup>1</sup> для объяснения тем-

пературных изменений структуры переходов мультиплета  ${}^1G_4$  в основное состояние.

Модели с несколькими типами оптических центров для  $Tu^{3+}$  в решетке  $CaF_2$  предлагались также в работах<sup>6,7</sup>.

В заключение мы приносим глубокую благодарность С. А. Фридману и В. В. Щаенко за предоставленные образцы  $ZnS - Tu^{3+}$ , А. И. Блажевичу за исследование спектров  $ZnS - Tu^{3+}$  при электронном возбуждении и М. Д. Галанину за внимание и интерес к работе.

Поступила в редакцию

3 марта 1970 г.

#### Л и т е р а т у р а

1. Ibuki S., Langer D. J. of Chem. Phys. 40, 796 (1964).
2. Левшин В. Л., Митрофанова Н. В., Пахомычева Л. А., Тимофеев Ю. П., Фридман С. А., Щаенко В. В., Изв. АН СССР (серия физическая), XXXIII, 852 (1969).
3. Беликова Т. П., Оптика и спектр, ХУ1, 862 (1964).
4. Беликова Т. П., Свириденков Э. А., Изв. АН СССР (серия физическая) XXX, 570 (1966).
5. Бункин Ф. В., Прохоров А. М., ЖЭТФ, 48, 1084 (1965).
6. Степанов И. В., Феофилов П. П., ДАН СССР, 108, 615 (1956).
7. Феофилов П. П., Изв. АН СССР (серия физическая), ХХУ1, 435 (1962).