

ЗАПАЗДЫВАННЫЕ ПО ВРЕМЕНИ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СПЕКТРЫ $ZnS_{hex}(Pb)$ ФОСФОРОВ СТИМУЛИРОВАННЫЕ СВЕТОМ РУБИНОВОГО ЛАЗЕРА

М. ФРОНЦОВЯК, В. ГЕРХОЛД, В. СУСЛА

Кафедра физики познанского политехнического института, Познань

Проведено исследование механизма возбуждения стимулированной люминесценции $ZnS_{hex}(Pb)$ светом рубинового лазера ультрафиолетовой частью спектра ртутной лампы. Показано, что модель мнимого электрического поля можно успешно применять для квантовых систем, содержащих более чем два собственных состояний. Из проведенных экспериментов вытекает, что поляризация центра люминесценции, вызванная лазерным светом, является релаксационным процессом с временем релаксации $\tau_0 > 1$ мксек.

Тщательные исследования спектров поглощения и возбуждения разрешили подобрать примесь Pb^{++} , имеющий шесть полос возбуждения люминесценции $A_1, A_2, A_3; B, C, и A$, а также шесть полос излучения $G_2, G, GY, OR, Y и R$ [1]. Энергии полос $G_2, G, и GY$ определены при помощи гауссовского анализа полосы G с энергией в максимуме напряжения 2,53 эв. Энергии остальных полос определены непосредственно из положений их максимумов напряжений. В таблицах 1а и б приведены энергии вышеупомянутых полос.

Таблица 1

а [1]	б [1]	с
Полосы возбуждения люминесценции $T = 77^\circ K$	Полосы излучения $T = 77^\circ K$	Наблюдаемые полосы стимулированной люминесценции $T = 293^\circ K$
$C - 3,17$ эв $B - 2,84$ эв $A_1 - 2,62$ эв $A_2 - 2,51$ эв $A_3 - 2,33$ эв $A' - 2,15$ эв	$G_2 - 2,60$ эв $G_1 - 2,45$ эв $GY - 2,33$ эв $Y - 2,25$ эв $OR - 1,97$ эв $R - 1,63$ эв	$2,58$ эв $S (2,38$ эв) $2,25$ эв $1,98$ эв

Напряжение полосы GY по сравнению с полосами G и G_2 очень мало [1]. На основании сравнения таблиц 1а и 1б можно считать, что это является результатом реабсорбции полосы GY полосой A_3 . Этот процесс ведёт к увеличению напряжения полосы люминесценции OG . Полосы поглощения и излучения, приведенные в таблице 1а и 1б, исчерпывают все возможные электрические дипольно-разрешённые электронные переходы между основным состоянием при-

меси Pb^{++} и её состояниями возбуждения, принадлежащими первой электронной конфигурации, если:

1. Ион Pb^{++} занимает в ZnS_{hex} узловое положение.

2. Орбитальное вырождение всех состояний примеси устранено (например в результате динамического эффекта Джона-Теллера [1]).

Сульфит цинка имеет точечную группу симметрии C_{6v} . Зона проводимости и валентные зоны имеют отдельные экстремумы в точке Γ в зоне Бриллюэна (середина зоны). Симметрия зоны проводимости в точке $\Gamma - \Gamma_7$, а валентных полос, Γ_9 , Γ_7 , и Γ_7 . Γ_i означают неприводимое представление точечной группы симметрии C_{6v} . Введение примеси в узел решётки таких кристаллов уменьшает симметрию среды к точечной группе симметрии C_{3v} , которая является подгруппой исходной группы [2]. Неприводимые представления локальной точечной группы симметрии обозначим L_i . В таблице II. [2] приведены связи между

Таблица II

C_{6v}							Γ_7	Γ_9
C_{3v}	L_1	L_2	L_3	L_4	L_5	L_6	L_4	L_5+L_6
$C_{3v}: E_{(z)}$	$A_1A_2A_2 + A_3A_4 + A_5A_5A_6$							

неприводимыми представлениями соответствующих точечных групп симметрии.

Согласно концепции центров люминесценции, указанной в работе [3], собственными состояниями центра являются: валентные зоны и зоны проводимости, совместные с ними состояния, а также собственные состояния примеси, расщеплённые в кристаллическом поле с определённой симметрией. Общественные состояния имеют симметрию зон. Затем принимая упомянутую концепцию, симметрии собственных состояний примеси, валентных зон и зон проводимости а также общественных состояний следует описать при помощи неприводимых представлений локальной группы симметрии. Принимая во внимание таблицы Ia и Ib, а также таблицу II, учитывая ранее указанные условия 1 и 2, можно построить энергетическую модель центра люминесценции, созданную ионом Pb^{++} в узле решётки сульфита цинка. Упомянутая модель представлена на рис. Ia. С целью упрощения на этом рисунке не указаны состояния, не имеющие значения в дальнейшем обсуждении, за исключением состояния L . Это состояние является исходным состоянием краевых полос Эвлес-Крюгера [4, 5]. Энергию состояния L можно определить методом, указанным в [3]. Для Pb^{++} в сульфите цинка она составляет около 0,38 эв. На рис. Ia и б горизонтальными сплошными линиями обозначены состояния, из которых разрешаются электронные переходы с излучением или поглощением дипольного излучения в основное состояние Pb^{++} . Пунктирные линии обозначают состояния, для которых упомянутые переходы запрещены. Вертикальными линиями на рис. Ia обозначены полосы излучения и поглощения, указанные в работе [1]. На рис. Ib указаны полосы люминесценции, наблюдаемые в настоящей работе.

В таблице III [2] приведены переходы, электрически дипольно-разрешённые для точечных групп симметрии C_{3v} и $C_{3v}^c: E_{(2)}$.

Как видно из рис. 1а и 1б, а также на основании таблицы III электронные переходы между зоной проводимости или валентными зонами и любым собственным состоянием Pb^{++} с излучением или поглощением дипольного излучения запрещены. Благодаря этому, не учитывая полосу Эвлес—Крюгера, спектры рассматриваемого центра люминесценции построены системой полос, связанных с электронными переходами, существующими исключительно между собственными состояниями Pb^{++} .

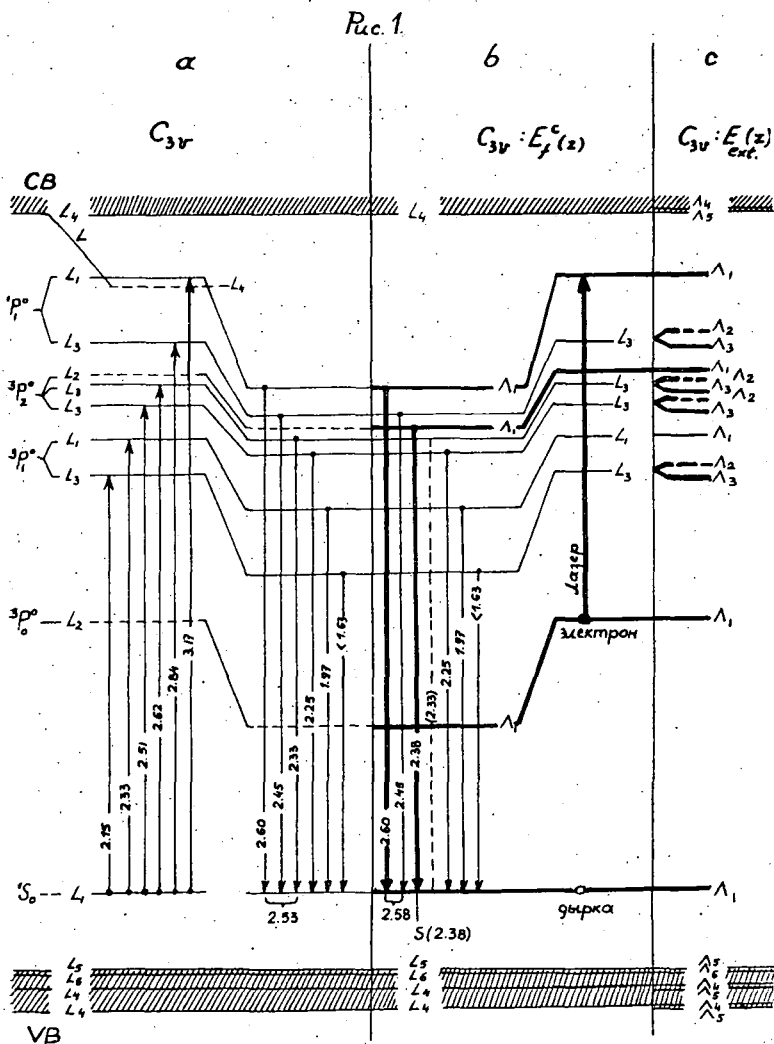


Рис. 1

Таблица III

$C_{3V}: E_{(2)}$	L_1	L_2	L_3	L_4	L_5	L_6
A_1						
A_2						
A_3						
A_4						
A_5						
A_6						
L_1	\times		\times			
A_1	\parallel					
L_2		\times	\times			
A_2	\perp	\parallel				
L_3			\times			
A_3	\perp	\perp	\perp			
L_4				\times	\times	\times
A_4				\perp		
L_5						\times
A_5				\parallel	\perp	
L_6						
A_6				\perp	\perp	\parallel

В работе [1] подтверждается, что напряжение полосы люминесценции G_1 , G_2 , G_1 , GY увеличивается с увеличением температуры. Одновременно полоса передвигается в направлении фиолетового цвета. Интенсивность полосы Y падает с увеличением температуры. В вышеуказанных условиях полоса (OR) перемещается к красному цвету. Своеобразное поведение рассматриваемых полос с изменением температуры можно объяснить при помощи модели центра люминесценции, представленной на рис. 1а. С увеличением температуры происходит возбуждение электронов из состояния $L|L_4| \rightarrow {}^1P_1^0|L_1$, что приведёт к увеличению напряжения наиболее коротковолновой составляющей полосы G_2 . Таким же способом электроны из состояния ${}^3P_2^0|L_3|$ возбуждаются термически в состояние ${}^3P_2^0|L_2|$, что ведёт к исчезновению слабой, наиболее длинноволновой составляющей полосы (GY). Оба эти процесса ведут к перемещению полосы G в направлении фиолетового цвета и к увеличению его напряжения: Отсутствие данных о перемещении полосы с изменением температуры [1] не позволяет определить причин, вызывающих изменение её напряжения.

Вероятно, что перемещение полосы OR из-за отсутствия факторов, действующих в противоположном направлении, как это происходит в случае полосы G , отражает изменение энергии состояния $^1S_0|L_1|$ при изменении температуры. Подобные изменения наблюдались для так называемых акцепторных полос в $ZnS_{hex}(Pb)$ и $CdS(Cu)$ [6, 7].

Целью настоящей работы являлось исследование механизма возбуждения стимулированной люминесценции $ZnS_{hex}(Pb)$ светом рубинового лазера с длиной волны 694,3 нм (1,78 эв). Исследования проводились на поликристаллических люминофорах. Pb вводили в ZnS в виде $Pb(NO_3)_2$ вместе с NaCl. Люминофоры прокаливались при температуре 1100 °C в воздухе в течении 30 минут. Рентгеноструктурные исследования люминофоров показали, что при этих технологических условиях практически получается $ZnS(Pb)$ с гексагональной структурой. Исследуемые люминофоры при возбуждении ультрафиолетовой частью спектра ртутной лампы с высоким давлением (через фильтр Вуда) при комнатной температуре эмиттировали широкую полосу люминесценции с максимумом около 500 нм (2,48 эв). При освещении этих же люминофоров светом рубинового лазера (1,78 эв) мощностью 1 квт, люминесценция не наблюдалась. Дальнейшие исследования проводились на этих же люминофорах следующим образом. Как раньше, люминофоры возбуждались ультрафиолетовой частью спектра в течении 20 минут вплоть до насыщения люминесценции. В дальнейшем возбуждение прекращалось. Через 5 минут они опять возбуждались одним импульсом рубинового лазера. В этих условиях получалась сильная стимулированная люминесценция. Спектры люминесценции сни-

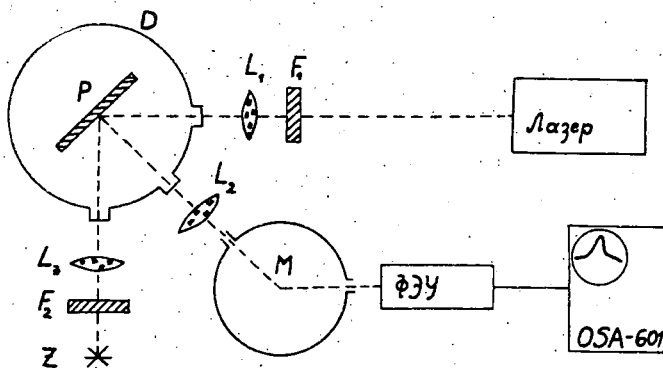


Рис. 2. Схема аппаратуры: Z — источник света, M — монохроматор, D — сосуд Дьюара, P — образец, L_1, L_2, L_3 — линзы, F_1, F_2 — фильтры.

мались при помощи монохроматора, фотоумножителя и осциллографа ОСА-601, через 0,5 и 1 мксек после прекращения возбуждения светом лазера. Схема аппаратуры представлена на рис. 2. Вышеуказанные исследования проводились при температурах 77 °K и 293 °K. На рис. 3 представлены стимулированные светом лазера спектры люминесценции, полученные через 0,5 и 1 мксек после прекращения стимулирующего света при температурах 77 °K и 293 °K. Как видно на рис. 3, спектр люминесценции, снятый через 1 мксек после прекра-

щения стимулирующего света, значительно более выраженное чем спектр, снятый через 0,5 мксек. Кажется, что процесс формирования полос люминесценции связан с процессом рассеяния фонного поля, возбуждённого лазерным светом в центре люминесценции. Рассматриваемый спектр люминесценции имеет очень хорошо выраженные полосы с энергиями 2,25 эв и 1,96 эв.

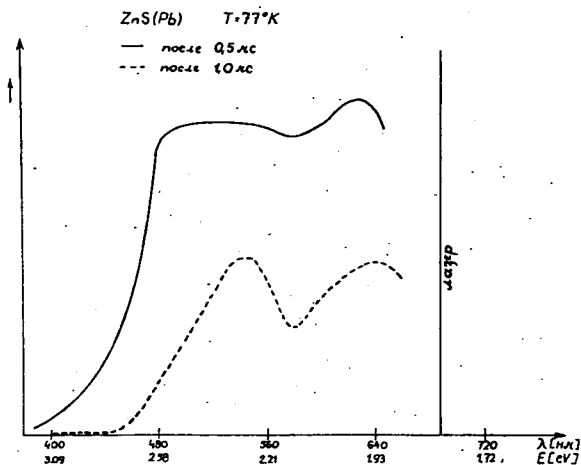


Рис. 3

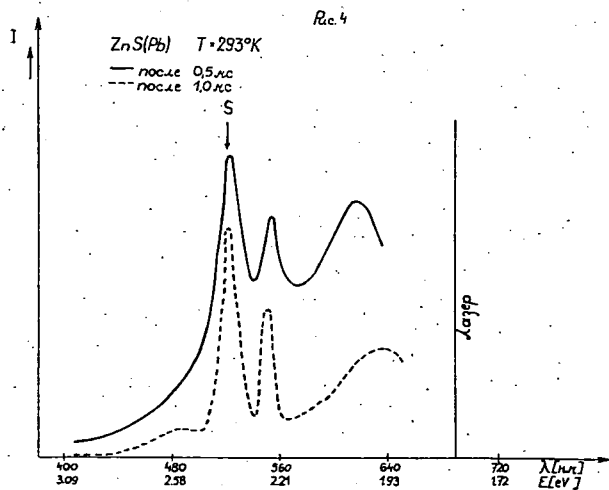


Рис. 4

Можно также заметить очень слабо выраженную полосы с энергией 2,52 эв. Вышеупомянутые полосы соответствуют полосам Y, OR и G, указанным в таблице 1. Если интерпретация процесса формирования полос люминесценции правильна, следует ожидать, что полосы, снимаемые при более высоких тем-

пературах, будут более сформированными, чем полосы, снимаемые при низких температурах. На рис. 4 представлены спектры люминесценции, снятые при температуре 293 °К при сохранении этих же интервалов времени между измерением спектров и прекращением стимулирующего света. В этих условиях получаются хорошо сформированные полосы люминесценции, связанные с Pb^{++} . В таблице 1с указаны их энергии. Процесс стимуляции вышеупомянутых полос можно объяснить следующим образом. Во время возбуждения ультрафиолетовым светом получают электронные переходы из основного состояния примеси $|^1S_0|L_1|$ в возбужденное состояние $|^1P_1^0|L_1|$, рис. 1а. Из состояния $|^1P_1^0|L_1|$ получают частично безызлучательные переходы к ниже лежащим возбужденным состояниям (в частности также к $|^3P_0^0|L_2|$) из которых, согласно правилам отбора, получают переходы с излучением соответственных полос люминесценции. Как видно из таблицы III, электрический дипольный переход $|^3P_2^0|L_2| \rightarrow |^1S_0|L_1|$ запрещен. В результате этого после прекращения возбуждения ультрафиолетовым светом и световспышки люминофора получается некоторое количество возбужденных центров люминесценции, в которых электрон задержан в состоянии $|^3P_2^0|L_2|$ и дырка в состоянии $|^1S_0|L_1|$ (рис. 1б). Это типичный процесс оптической накачки. Дальнейшие рассуждения будут касаться исключительно возбужденной группы центров люминесценции, упомянутой раньше.

Эффективный гамильтониан нерезонансного воздействия некогерентного света с любой квантовой системой приблизительно можно описать формулой [8]:

$$H_e = \left(\frac{\bar{E}}{\varepsilon} \right) \frac{\langle n|\hat{p}|m \rangle^2}{(\omega - \omega_{nm}^0)} H'_e, \quad (1)$$

принимая, что воздействие света на упомянутую квантовую систему будет дипольно-электрического типа. В формуле (1) \bar{E} обозначает напряжение электрического вектора воздействующего света, ω — его частоту, ω_{nm}^0 — частоту, соответствующую разнице энергии невозмущенных состояний $|n^0\rangle$, $|m^0\rangle$. Величина $\langle n|\hat{p}|m \rangle$ является матричным элементом дипольного момента. Следует заметить, что $|n\rangle$; $|m\rangle$ являются собственными состояниями полного гамильтониана H :

$$H = H_0 + H_e, \quad (2)$$

где H_0 — гамильтониан невозмущенной квантовой системы. Иначе можно сказать, что $|n\rangle$; $|m\rangle$ являются векторами базиса неприводимых представлений соответственно приводимой группы симметрии оператора H .

На рис. 1а представлена рассматриваемая квантовая система, связанная с оператором H_0 .

Как видно из формулы (1), H_e дважды селективно. Одни раз из-за условия квазирезонанса, второй раз, принимая во внимание матричный элемент дипольного момента. Воздействие света на состояния $|n\rangle$ и $|m\rangle$ возникает только тогда, когда разрешается электрический дипольный переход между ними $\langle n|\hat{p}|m \rangle \neq 0$.

На примерах взаимодействие света со свободными атомами указано [8—11], что результат действия H_e такой же, как будто с пучком света было сопряжено некоторое мнимое электрическое поле E_f с направлением поляри-

зации, соответствующем направлению электрического вектора воздействующего света [8]. Мнимое напряжение электрического поля E_f можно определить на основании перемещения энергии воздействующих состояний и их расщеплений. Если возмущающий свет когерентный, в гамильтониане H_c появляются члены, зависящие от времени [8].

Напомним, что в наших опытах использовался когерентный лазерный свет. В связи с этим принимаем следующий вид мнимого электрического поля:

$$E_f = E'_f + E''_f(\omega t), \quad (9)$$

где направления поляризации мнимого поля E'_f и переменного $E''_f(\omega t)$ соответствуют направлениям поляризации линейно поляризованного лазерного света.

В кристаллах с гексагональной структурой выступает отличающееся направление оси C . Можно принять, что в поликристаллических системах, полученных из гексагональных кристаллитов, направления оси C образуют изотропную систему. Только эти центры люминесценции будут взаимодействовать с линейно поляризованным светом, например в направлении оси Z , имеющим неисчезающие проекции оси C на направление мнимого поля $E_f(z)$. Упомянутый процесс фотоселекции может ввести к некоторому размытию эмиттированных полос люминесценции, однако не изменяет по существу воздействие соответственных центров люминесценции со стимулирующим лазерным светом. Невозмущённый гамильтониан H_0 (уравнение (2)), представляющий центр люминесценции (рис. 1а), имеет точечную группу симметрии C_{3v} . В результате статического действия мнимого электрического поля E_f [2], точечная группа симметрии полного гамильтониана H приводится к подгруппе $C_{3v}: E_f(z) = C_3$. В этом случае, согласно уравнению (1), поле $E_f(z)$ может взаимодействовать только с этими собственными состояниями полного гамильтониана H , которые удовлетворяют правилу отбора для дипольного излучения в точечной группе симметрии $C_{3v}: E_f(z)$.

Связи между неприводимыми представлениями групп симметрии C_{3v} и $C_3: E_f(z)$ указаны в таблице II. На рис. 1с представлена модель центра люминесценции, взаимодействующего с постоянным внешним электрическим полем $E_{ext}(z)$. Анализируя рис. 1с с помощью таблиц II и III, можно заметить, что в условиях приложенного поля $E_{ext}(z)$ не существуют электрические электронные переходы, дипольно разрешённые между зоной проводимости или валентными полосами и любым собственным состоянием Pb^{++} . Это означает, что спектры люминесценции Pb^{++} , в некоторой степени изолированные от всяких других, связанных с полосами кристалла. То же происходит в случае приложения мнимого поля $E'_f(z)$.

Разница в взаимодействии с полями $E_{ext}(z)$ и $E'_f(z)$ заключается в том, что $E'_f(z)$ возмущает только часть собственных состояний центра, согласно условиям селекции. Селективное воздействие поля $E'_f(z)$ ведёт к разделению собственных состояний $|n\rangle$ полного гамильтониана H на две системы. Первая содержит все состояния $|n\rangle = |n^0\rangle$, где $|n^0\rangle$ являются собственными состояниями невозбуждённого гамильтониана H_0 . Второй содержит состояния $|ks \neq |k^0\rangle$, где $|ks \rightarrow |k^0\rangle$ для $E'_f(z) \rightarrow 0$. Во время действия поля $E'_f(z)$ могут получаться электронные переходы между состояниями, принадлежащими этой же системе, а также между состояниями, принадлежащими разным системам. Электрон-

ные переходы в первой системе получаются согласно правилам отбора, действующим в точечной группе симметрии C_{3v} , в другой системе согласно правилам отбора, действующим в группе $C_{3v}: E'_f(z)$. Если $\langle k|\hat{p}|n^0\rangle=0$, могут возникнуть «интеркомбинационные» переходы с излучением или поглощением дипольного излучения. «Интеркомбинационный» переход будем условно называть разрешённым, если $\langle k|\hat{p}|n^0\rangle \rightarrow \langle k^0|\hat{p}|n^0\rangle \neq 0$ для $E'_f(z) \rightarrow 0$, запрещённым, если $\langle k|\hat{p}|n^0\rangle \rightarrow \langle k^0|\hat{p}|n^0\rangle \neq 0$ для $E'_f(z) \rightarrow 0$.

Как видно на рис. 4 спектр люминесценции содержит всевозможные при данной температуре полосы излучения Pb^{++} . Непроявление при комнатной температуре полосы GY объясняется в начале настоящей работы. Появление полосы G (которая является суперпозицией полос G_1 и G_2) доказывает, что во время стимуляции лазерным светом возбуждается электрон в состоянии $(^1P_1^0)A_1$. В принятой модели мнимого электрического поля за возбуждение отвечает переменная часть поля $E'_f(\omega t)$. Экспериментальные условия, частота лазерного света и возбуждение электрона в состоянии $(^1P_1^0)A_1$ однозначно указывает на то, что во время стимуляции возникают электронные переходы $(^3P_0^0)A_1 \rightarrow (^1P_1^0)A_1$, откуда следует, что статическое электрическое поле $E'_f(z)$, сопряжённое с лазерным светом, взаимодействует по крайней мере с состояниями $(^3P_0^0)A_1$ и $(^1P_1^0)A_1$. Принимая во внимание квазирезонансное условие селекции и зная частоту лазерного света, можно оценить положение состояния $(^3P_0^0)L_2$ относительно $(^1P_1^0)L_1$.

В исследуемых стимулируемых спектрах люминесценции Pb^{++} , кроме наблюдаемых во время нормального возбуждения, появляется новая сильная полоса S (2.38 эв), (рис. 4 и таблица I). Как уже указано, полоса не может перекрываться с полосой GY (2.33 эв). Принимая во внимание излучающие свойства исследуемого центра люминесценции и энергию полосы S , видно, что полоса S связана или с разрешённым дипольным переходом $(^3P_2^0) \rightarrow (^1S_0)A_1$, или с «интеркомбинационным» запрещённым переходом $(^3P_2^0)L_2 \rightarrow (^1S_0)A_1$. В принятой модели мнимого электрического поля полоса S возникает в результате взаимодействия статической составляющей мнимого поля $E'_f(z)$ с центром.

Если полоса S связана с «интеркомбинационным» запрещённым переходом, тогда поле $E'_f(z)$ должно взаимодействовать со следующей системой состояний: $(^1P_1^0)A_1$; $(^3P_0^0)A_1$ и $(^1S_0)A_1$. В обоих случаях энергетический интервал квазирезонансного условия селекции $|\hbar(\omega - \omega_{nm})|$ составляет 0.39 эв. В этом интервале находится состояние $(^1P_1^0)|A_2 + A_3|$. Однако с этим состоянием поле $E'_f(z)$ не может взаимодействовать из-за симметрии (из-за направления поляризации поля $E'_f(z)$ относительно оси C).

Если полоса S связана с обычным дипольным переходом, поле $E_f(z)$ взаимодействует с состояниями: $(^1P_1^0)A_1$, $(^3P_2^0)A_1$, $(^3P_0^0)A_1$ а также $(^1S_0)A_1$. В этом случае энергетический интервал квазирезонансного условия селекции составляет $\sim 0,50$ эв. На основании настоящей работы нельзя решить, какая альтернатива правильна. Всё же можно это решить, исследуя перемещения соответственных полос люминесценции в функции напряжения лазерного света. На рис. 16 представлена энергетическая модель центра Pb^{++} во время воздействия с полем $E'_f(z)$, принимая, что полоса S связана с обычным дипольным переходом. На рис. 16 мнимое электрическое поле обозначено $E_f(z)$ с целью указания, что модель касается исключительно центров люминесценции, удовлетворяющих условию фотоселекции.

Из условий экспериментов, в которых наблюдается полоса S , видно, что центр люминесценции Pb^{++} в ZnS_{hex} сохраняет, в течении некоторого времени, память взаимодействия с лазерным светом. Оттуда вытекает, что поляризация центра люминесценции Pb^{++} в ZnS_{hex} является релаксационным процессом. Время релаксации поляризации центра τ_0 не короче среднего времени исчезновения люминесценции полосы S и длиннее 1 мксек.

На основании настоящей работы можно сделать следующие очень существенные выводы:

1. Во время взаимодействия соответственно возбужденному центру люминесценции Pb^{++} в ZnS_{hex} со светом рубинового лазера возникает поляризация центра и поглощение лазерного света.

2. Показано, что модель мнимого электрического поля успешно применяется для квантовых систем, содержащих более чем два собственных состояний.

3. Обнаружено, что поляризация центра люминесценции, вызвана лазерным светом, является релаксационным процессом с относительно длинным временем релаксации ($\tau_0 > 1$ мксек).

Авторы благодарят А. Енчика за проведение рентгеноструктурных исследований с высокой разрешающей способностью, использованных в работе люминофоров.

Настоящая работа частично проведена в рамках узлового вопроса, координированного Институтом физики ПАН в теме 03,3.

Литература

- [1] Uehara, Y.: J. Chem. Phys. **51**, 4401 (1969).
- [2] Koster, S. F., J. O. Dimmock, R. C. Wheeler, H. Statz: "Properties of the Hierarchy-two points groups" MIT Press; N. Y. 1963.
- [3] Frąckowiak, M.: Zeszyty Pol. Pozn. Fizyka **4**, 15 (1971).
- [4] Ewles, J.: Proc. Roy. Soc. A **167**, 34 (1938).
- [5] Kröger, F. A.: Physica, **7**, 1 (1946).
- [6] Broser, I., H. J. Schulz: J. Electrochem. Soc. **108**, 545 (1961).
- [7] Schulz, H. J.: phys. status. sol. **3**, 485 (1963).
- [8] Cochen-Tannoudji, C., J. Dipont-Roc: Phys. Rev. A **5**, 968 (1972).
- [9] Lehmann, J. C., C. Cochen-Tannoudji: Compt. Rend. **258**, 4463 (1964).
- [10] Pershan, P. S., J. P. van der Ziel, L. D. Malmstron: Phys. Rev. **143**, 574 (1966).
- [11] Happer, W., B. S. Mathur: Phys. Rev. **163**, 12 (1967).

TIME-DELAYED LUMINESCENCE SPECTRA OF $ZnS(Pb)$ PHOSPHORS EXCITED BY RUBY LASER AT $E=178$ eV

M. Frontskovyak, V. Gerhold, V. Susla

The mechanism of excitation of ruby laser-light stimulated luminescence of hexagonal $ZnS(Pb)$, illuminated by the UV spectrum of a Hg lamp, was studied. It was found that the imaginary electric field model can be successfully applied to quantum systems with more than two eigen-states. The experiments showed that the polarization of the luminescent centres caused by laser-light is a relaxation phenomenon with comparatively long ($\tau_0 > 1$ msec) relaxation time.