

Научная статья

ББК 74.262.23

УДК 372.853:535.37

С. М. Кокин, С. В. Мухин, С. Г. Стоюхин
ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ
КРИСТАЛЛОФОСФОРОВ В ПРАКТИКУМЕ
ПО КУРСУ ОБЩЕЙ ФИЗИКИ

Подробно описана лабораторная работа по курсу физики, раздел «Физика конденсированного состояния». Работа знакомит студентов с процессами, происходящими в кристаллических полупроводниках и диэлектриках под действием света, в результате которых возникает явление фотолюминесценции (рекомбинационной и внутрицентральной).

Ключевые слова: фотолюминесценция, люминофор, кристаллофосфор, центр свечения, лабораторная работа.

S. M. Kokin, S. V. Mukhin, S. G. Stoyukhin
INVESTIGATION OF PHOTOLUMINESCENCE
OF CRYSTAL PHOSPHORS IN A PRACTICS
COURSE IN GENERAL PHYSICS

The laboratory work on the physics course, section «Condensed matter physics» is described in details. The work introduces students to the processes occurring in crystalline semiconductors and dielectrics under the influence of light, which results in the phenomenon of photoluminescence (recombination and intracenter).

Keywords: photoluminescence, phosphor, crystal phosphor, glow center, laboratory work.

DOI: 10.62957/2307-5457-2024-3-24-30

Фотолюминесценция — одно из явлений, которое может быть рассмотрено в заключительной части курса общей физики (раздел «Физика конденсированного состояния»). Лабораторная работа на

эту тему позволяет еще раз напомнить обучающимся основы зонной теории, объяснить, как наличие примесей сказывается на оптических свойствах кристаллических диэлектриков и полупроводников, дать представление о том, какие процессы протекают в люминофорах, используемых в различных светоизлучающих устройствах: люминесцентных лампах, светодиодах, полупроводниковых лазерах. В связи с широкой распространенностью такого типа излучателей данная тематика является весьма актуальной, она кратко обсуждалась нами ранее в докладе [1].

Предлагаемая работа дает возможность рассказать студентам о генерации и рекомбинации неравновесных носителей заряда в твердых телах (о процессах, которые могут инициироваться светом), а также самостоятельно выявить, какой из механизмов люминесценции (рекомбинационный или внутризонный [2–4]) реализуется в исследуемых кристаллофосфорах (порошковых ZnS-люминофорах).

Напомним: *тепловая генерация* электронов из валентной зоны в зону проводимости (переход 1 на рис. 1) сопровождается обратным процессом, *рекомбинацией*.

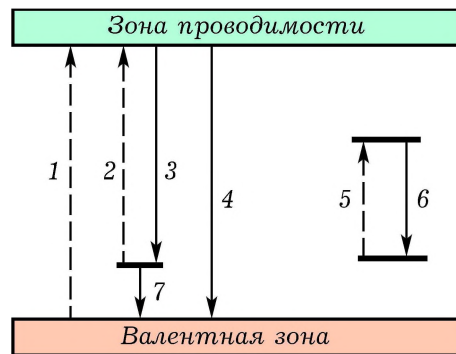


Рис. 1. Примеры электронных переходов, связанных с поглощением (1, 2, 5) и выделением (3, 4, 6, 7) энергии

При любой температуре между процессом тепловой генерации носителей и процессом их рекомбинации устанавливается равновесие, которому соответствует равновесная концентрация носителей. Такие носители называются *равновесными*. Кроме теплового возбуждения возможны и другие способы генерации свободных носителей в кристаллах, например, светом (при возбуждении фотолюминесценции). Свободные носители, появляющиеся дополнительно к генерируемому теплом, называются *неравновесными*.

В случае если энергия возбуждающих квантов недостаточна для осуществления переходов 1 и ее хватает лишь для переходов 2, то,

пренебрегая тепловой генерацией носителей, можно считать, что концентрация электронов в зоне проводимости n при таком фотовозбуждении оказывается равной концентрации N_A ионизированных центров: $N_A = n$.

Наряду с процессом генерации неравновесных носителей идут процессы рекомбинации: через уровни примесей (переход 3 на рис. 1) и из зоны в зону (переход 4).

Если рекомбинация идет с выделением квантов света (как правило, это происходит на ионизированных центрах, переход 3), она является *излучательной*, то есть имеет место *рекомбинационная люминесценция*. Интенсивность свечения I в этом случае пропорциональна скорости уменьшения концентрации N_A ионизированных центров свечения:

$$I = -\frac{dN_A}{dt}. \quad (1)$$

Знак «минус» в этой формуле позволяет учесть тот факт, что производная отрицательна, так как со временем ($dt > 0$), по мере осуществления переходов 3, число ионизированных центров уменьшается (то есть $dN_A < 0$), сама же интенсивность I по смыслу должна принимать лишь положительные значения.

С другой стороны, изменение концентрации ионизированных центров dN_A за малый промежуток времени dt зависит: а) от величины этого промежутка (с учетом знака «минус»), б) от концентрации участников процесса — ионизированных центров свечения N_A и свободных электронов n , а также в) от некоторого параметра β , характеризующего структуру и состав люминофора:

$$dN_A = -\beta N_A n dt. \quad (2)$$

Если $N_A = n$ (фотовозбуждение на рис. 1, которое отображается переходами 2), можно записать: $dn = -\beta n^2 dt$, или

$$\frac{dn}{dt} = -\beta n^2; \quad (3)$$

тогда интенсивность свечения

$$I = \beta n^2. \quad (4)$$

Принимая, что при $t = 0$ концентрация электронов $n = n_0$, решаем уравнение (3):

$$n = \frac{n_0}{1 + n_0 \beta t}. \quad (5)$$

Далее с учетом соотношения (4) выводим формулу, показывающую, как происходит спад интенсивности свечения со временем:

$$I = \frac{I_0}{(1 + \sqrt{I_0 \beta} \cdot t)^2}. \quad (6)$$

Здесь $I_0 = \beta n_0^2$ — интенсивность свечения в начальный момент времени (4). Мы получили, что закон затухания рекомбинационной люминесценции выражается уравнением гиперболы второго порядка. Для экспериментальной проверки результата выражение (6) удобно преобразовать, придав ему следующий вид:

$$\sqrt{\frac{I_0}{I}} - 1 = \sqrt{I_0\beta} \cdot t. \quad (7)$$

Поскольку I_0 и β со временем не меняются, то в координатах $\sqrt{I_0/I} - 1$ и t графиком, отражающим данную зависимость, является прямая линия с тангенсом угла наклона $\sqrt{I_0\beta}$.

На практике часто ситуация существенно усложняется из-за вклада в кинетику затухания *ловушек* различного типа, отличающихся друг от друга глубиной [3]. Тем не менее, математический анализ процесса показывает, что и в этом случае затухание рекомбинационной люминесценции подчиняется гиперболическому закону с показателем степени $1 \leq p \leq 2$. Итоговая закономерность описывается уравнением гиперболы дробной степени с некоторым усредненным коэффициентом δ :

$$I = \frac{I_0}{(1 + \delta t)^p}. \quad (8)$$

Данное уравнение, полученное на основе эмпирических данных, впервые было представлено Э. Беккерелем.

Может возникнуть и другая ситуация. Если при введении примеси образуется центр, у которого имеется не только локальный уровень, занятый электроном (*основной уровень*), но и локальный *возбужденный уровень*, то поглощение возбуждающего света переведет электрон с основного уровня на возбужденный (переход 5), а возвращение электрона в нормальное положение будет сопровождаться излучением (переход 6). Такую люминесценцию называют *внутрицентральной*; примеси, создающие центры свечения соответствующего типа, называются *активаторами*.

В случае внутрицентральной люминесценции излучательный переход в каждом центре происходит независимо от состояния других центров и определяется только его вероятностью. При этом если N_0 — число возбужденных центров свечения в момент времени $t = 0$, N — число возбужденных центров свечения в момент времени t , а τ — среднее время «жизни» возбужденного состояния, то число центров dN , переходящих в основное состояние за время dt , будет равно

$$dN = -N \frac{dt}{\tau}, \quad (9)$$

то есть при внутрицентральной люминесценции спад интенсивности свечения со временем происходит по экспоненциальному закону:

$$I = -\frac{dN}{dt} = \frac{N_0}{\tau} e^{-t/\tau} = I_0 e^{-t/\tau}. \quad (10)$$

В процессе проведения измерений студенты получают зависимость спада интенсивности фотолюминесценции со временем, строят графики в координатах $(\ln I/I_0, t)$ и $(\sqrt{I_0/I} - 1, t)$, по виду которых в итоге делают вывод о том, какую (внутрицентровую или рекомбинационную) люминесценцию они наблюдали.

Схема экспериментальной установки показана на рис. 2. В работе в качестве исследуемого кристаллофосфора используется порошок сульфида цинка, активированного марганцем (внутрицентровая люминесценция, желто-оранжевый цвет свечения) или медью (рекомбинационная люминесценция, зеленый цвет свечения). Слой люминофора, диспергированного в эпоксидном связующем, нанесен на твердую подложку кассеты.

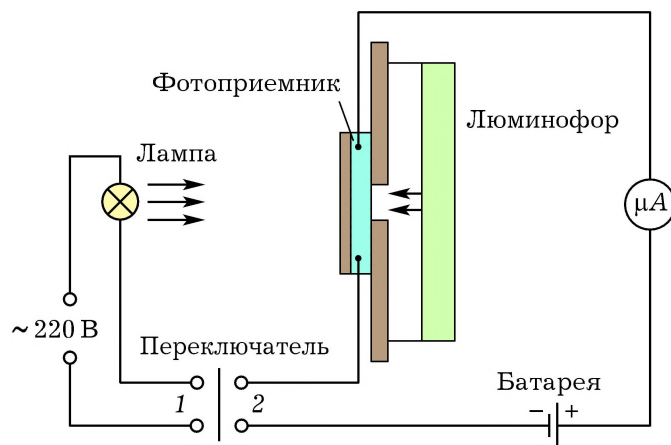


Рис. 2. Схема экспериментальной установки для лабораторной работы

При открытой кассете люминофор может облучаться источником света: лампой накаливания (со светофильтром, отсекающим часть спектра, приводящую к переходам I на рис. 1 — в сульфиде цинка соответствующая длина волны равна 337 нм) или светодиодом, максимум спектра излучения которого находится в фиолетовой части спектра. В крышку кассеты вмонтирован фотоприемник (при закрытой кассете он располагается напротив слоя кристаллофосфора): это может быть фоторезистор, спектральная чувствительность которого соответствует области длин волн 400–700 нм,

или фотодиод. В цепь включены также источник постоянного напряжения (батарея), микроамперметр (сила тока через который прямо пропорциональна интенсивности фотолюминесценции) и переключатель.

Основные шаги, выполняемые в ходе работы (они дают представление о времени, необходимом для ее выполнения), таковы:

1. Закрывать кассету с люминофором и, переводя переключатель в положение 2, измерить темновой ток фоторезистора.

2. Установить лампу на расстоянии R_1 напротив люминофора; включить источник света, переведя переключатель в положение 1; открыть кассету и освещать люминофор 3 минуты (промежуток времени, за который возбуждение данного кристаллофосфора доходит до насыщения).

3. Закрывать кассету, выключить источник света и включить фоторезистор, переведя переключатель из положения 1 в положение 2. Отсчитав по секундомеру 10 секунд с момента закрытия кассеты, начать снимать показания микроамперметра, записав значение начальной силы тока I_{01} . Далее фиксируется спад силы тока I_1 (фактически — интенсивности свечения) со временем t ; общее время измерений — не менее 3 минут. Результаты записываются в соответствующую таблицу.

4. Провести подобные измерения еще четыре раза, записав начальные значения силы тока I_{02} , I_{03} , I_{04} и I_{05} и сняв зависимости $I_2(t)$, $I_3(t)$, $I_4(t)$ и $I_5(t)$; полученные данные также занести в таблицу. Найти средние значения силы тока, вычестить из них значения темнового тока фотоприемника.

Далее в ходе обработки результатов студенты оценивают ошибку измерений и строят графики, по виду которых определяют закон затухания люминесценции, и на основе этого делают вывод о том, какой вид люминесценции (внутрицентровая или рекомбинационная) наблюдался в эксперименте. Пример подобного графика для случая рекомбинационной люминесценции представлен на рис. 3.

Заметим: вид формул (2) и (9), основан на предположении о том, что процесс идет так, что изменение рассматриваемой функции пропорционально самой функции (в нашем случае $dN \sim N$). Эта идея лежит в основе описания самых различных явлений. Студенты встречаются с ее применением при выводе барометрической формулы (МКТ газов), закона Ламберта–Бугера (оптика), уравнения радиоактивного распада (ядерная физика). Аналогичный прием используется и в технических науках, например, в теории отказов. Если же вспомнить историю математики, то выяснится, что рассмотрение данной зависимости позволило Д. Неперу в начале XVII века заложить основу теории натуральных логарифмов. Не случайно в технике для описания отношения некоторой физической величины f к физической величине, принимаемой за исходную f_0 , на-

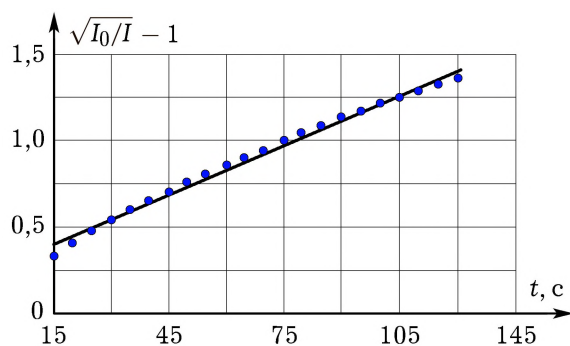


Рис. 3. Пример графика, построенного по результатам измерений спада со временем интенсивности послесвечения порошка сульфида цинка, активированного медью (рекомбинационная люминесценция)

ряду со внесистемной единицей измерения децибел ($10 \lg f/f_0$) используют (тоже внесистемную) единицу измерения непер ($\ln f/f_0$) [5]. Упоминание об этом факте (например, на лекции) методически полезно, поскольку позволяет расширить кругозор обучаемых.

Рассмотренная работа выполняется студентами уже в течение нескольких лет, и за прошедшее время зарекомендовала себя, как надежная, простая в обслуживании и понятная для студентов, изучающих данный раздел курса физики. Заметим: постановка самой работы не требует использования сложного оборудования и поэтому может быть осуществлена с участием студентов в рамках руководства их научно-исследовательской деятельностью (так, собственно, и были созданы первые варианты описанной установки).

ЛИТЕРАТУРА

1. Кокин С. М., Мухин С. В., Стоюхин С. Г. Лабораторная работа «Исследование люминесценции кристаллофосфоров» // Проблемы учебного физического эксперимента: Сборник научных трудов. Выпуск 39. — М.: ИСРО РАО, 2024. — С. 66–68.
2. Физика твердого тела: Учебное пособие для технических университетов / И. К. Верещагин, С. М. Кокин, В. А. Никитенко, В. А. Селезнев, Е. А. Серов; Под ред. И. К. Верещагина. — М.: Высшая школа, 2001. — 237 с.
3. Гурвич А. М. Введение в физическую химию кристаллофосфоров. — М.: Высшая школа, 1982. — 376 с.
4. Никитенко В. А., Кокин С. М. Физика. Часть III. Развернутый конспект лекций. — М.: РУТ (МИИТ), 2019. — 213 с.
5. Непер // Физическая энциклопедия. Гл. редактор А. М. Прохоров. Т. 3. — М.: Большая Российская энциклопедия, 1992. — 323 с.