

действию заместителей имеют несколько заниженную интенсивность. По-видимому, формула (7) и в этом случае остается в силе, так как при вычислении параметров $L_{\text{эксп}}$ по экспериментальным значениям коэффициентов поглощения получены величины, которые не противоречат данным рентгеноструктурного анализа о геометрических размерах бензольного кольца.

В результате выполнения оценочных расчетов найдено, что расхождение между вычисленными и экспериментальными значениями [8, 9] молекулярных коэффициентов поглощения (принимая $K_{\text{эксп}}(\nu_{\text{макс}}) \sim K_{\text{эксп}}(\nu_{0,0})$ в большинстве случаев не превышает 35%.

Литература

- [1] И. И. С о б е л ь м а н. Введение в теорию атомных спектров. Физматгиз, М., 1963.
- [2] N. S. B a y l i s s. J. Chem. Phys., 16, 287, 1948.
- [3] R. S. M u l l i k e n. J. Chem. Phys., 7, 14, 1939.
- [4] Н. Г. Б а х ш и е в, О. П. Г и р и н, В. С. Л и б о в. Опт. и спектр., 14, 476, 1963.
- [5] K. R u e d e n b e r g, C. S c h e r r. J. Chem. Phys., 21, 1565, 1953.
- [6] H. K u h n, J. Chem. Phys., 17, 1198, 1952.
- [7] G. A r a k i, T. M u r a i. Progr. Theor. Phys., 8, 639, 1952.
- [8] Г. Ф. Б о л ь ш а к о в, В. С. В а т а г о, Ф. Б. А г р е с т. Ультрафиолетовые спектры гетероциклических соединений. «Химия», 1969.
- [9] М. М. Ш е м я к и н, А. С. Х о х л о в, М. Н. К о л о с о в, Л. П. Б е р г е л ь с о н, В. К. А н т о н о в. Химия антибиотиков. Изд. АН СССР, М., 1961.

Поступило в Редакцию 12 июня 1974 г.

УДК 537.37 : 661.846.22 + 535.212

УВЕЛИЧЕНИЕ КВАНТОВОГО ВЫХОДА ЗЕЛЕННОЙ ПОЛОСЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ОКСИ ЦИНКА ПОСЛЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ОБЛУЧЕНИЯ УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫМ СВЕТОМ

К. В. Таганцев

При возбуждении кристаллофосфора происходит аккумуляция энергии. Одним из следствий этого процесса может оказаться изменение квантового выхода люминесценции во время облучения. Исследованию этого процесса на окиси цинка посвящена настоящая работа.

Если возбуждать окись цинка светом постоянной интенсивности из области фундаментального поглощения ($\lambda = 365$ нм) при комнатной температуре, то можно наблюдать медленный рост (порядка процентов в минуту) интенсивности зеленой полосы люминесценции. При указанных условиях интенсивность люминесценции может быть принята за относительную меру ее квантового выхода. Это следует из того, что в данном случае можно считать процесс люминесценции квазистационарным (время затухания исследуемой люминесценции порядка $10^{-7} - 10^{-4}$ с [1-3]), а поглощаемую мощность практически постоянной (свет существенно может изменить число только примесных центров поглощения, а в ZnO примесное поглощение на несколько порядков слабее фундаментального [1]).

В работах [3-6] наблюдался достаточно медленный рост интенсивности зеленой полосы люминесценции окиси цинка при комнатной температуре в процессе возбуждения ультрафиолетовым светом. В связи с вышеизложенным эти работы свидетельствуют об изменении квантового выхода люминесценции окиси цинка под влиянием облучения УФ светом.

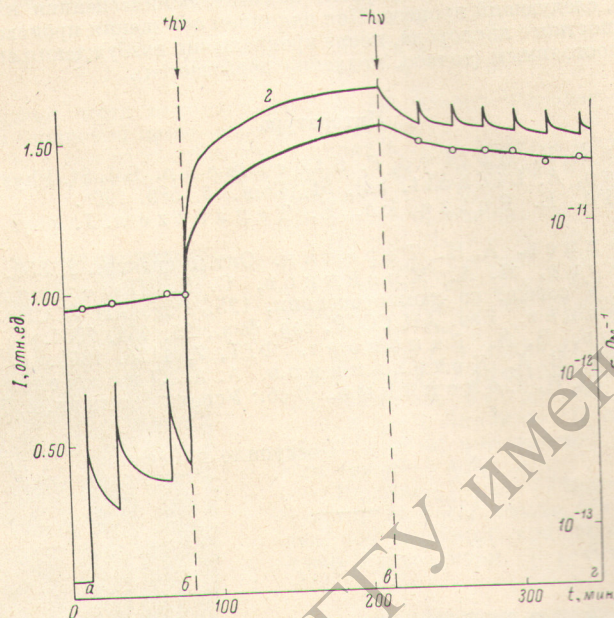
В работах [3, 4, 6] окись цинка находилась в атмосфере кислорода, хинона, паров воды, окиси азота; в работе [5] имела адсорбированный при комнатной температуре кислород. Во всех этих работах в качестве первичной причины, вызывающей изменение выхода люминесценции, принималась фотодесорбция соответствующего газа. Предполагалось, что фотодесорбция влияла на люминесценцию или за счет изменений изгиба зон [4, 6], или за счет снятия блокировки с центров люминесценции [5].

В настоящей работе обнаружен «эффект памяти» люминесценции окиси цинка к предварительному облучению УФ излучением ($\lambda = 365$ нм) в вакууме.

Типичная кривая изменения интенсивности люминесценции в процессе опыта показана на рисунке. Опыты проводились при комнатной температуре следующим образом. После тренировки образца (порошок окиси цинка марки М-1) в темноте производилось измерение интенсивности зеленой полосы люминесценции в режиме импульс-

ного возбуждения ($\lambda = 365$ нм, длительность светового импульса 2 с, темновой паузы — около 20 мин).¹ В процессе измерения люминесценция либо оставалась постоянной, либо медленно возрастала. Затем проводилось непрерывное облучение в течение 1—2 ч, приводившее к росту интенсивности люминесценции в 1.5—2 раза (в зависимости от предыстории образца и длительности освещения). После этого снова проводились измерения в импульсном режиме. При этом люминесценция оказывалась слабее люминесценции, измеренной в конце непрерывного возбуждения, и медленно спадала со временем. Однако даже через сутки она оставалась более интенсивной, чем была до включения непрерывного освещения (обычно спад люминесценции за 12 ч не превышал 30% от ее прироста за время непрерывного освещения).

Таким образом, «эффект памяти» люминесценции к предварительному освещению состоит в сохранении длительного время в темноте состояния кристаллофосфора с повышенным (под влиянием предварительного возбуждения) квантовым выходом.



Зависимость интенсивности люминесценции I от времени t (1) и зависимость измеренной на постоянном токе проводимости σ от времени t (2).

аб, бв — промежутки времени импульсного освещения,
бб — промежуток времени непрерывного освещения.

При этом длительное пребывание в темноте приводит к медленному падению квантового выхода.

Одновременно с исследованием люминесценции на том же образце производились измерения проводимости образца на постоянном токе. Результаты измерений представлены на том же рисунке. Как видно из рисунка, интенсивность люминесценции I и величина проводимости σ изменяются симбатно.

Во время проведения исследований образцы подвергались различным обработкам. Если после возбуждения образец прогревался в вакууме при 200°C в течение 10 мин, то происходил «отжиг» как люминесценции, так и проводимости — их величины возвращались к исходным значениям, имевшим место до возбуждения.² Другие обработки — термические, световые, в вакууме, в кислороде — за редкими исключениями также приводили к указанной выше симбатности изменения интенсивности люминесценции и величины проводимости. Несмотря на наличие симбатности, установить однозначную связь между I и σ не удается, однако можно думать, что основная причина, изменяющая обе величины, общая.

Природа роста проводимости порошка окиси цинка, измеренной на постоянном токе, под влиянием освещения (так называемой «медленной фотопроводимости») ис-

¹ Тренировка обычно проводилась в течение нескольких часов сначала в атмосфере кислорода при 500°C (для удаления следов органики), затем в вакууме при 500 — 400°C и окончательно при комнатной температуре в вакууме. Кювета с образцом отделялась от вакуумной системы, содержащей краны с замазкой и ртутный диффузионный насос, несколькими ловушками, охлаждаемыми жидким кислородом, и бесшумными вентилями из нержавеющей стали.

² «Отжиг» проводимости в аналогичных условиях на окиси цинка наблюдался ранее [7].

следовалась ранее в работах [7, 8]. Из них следует, что эта проводимость определяется главным образом высотой барьеров на границе зерен порошка. Сама высота барьеров в свою очередь определяется полем электронов, находящихся в «медленных» поверхностных состояниях. Такими электронами являются электроны поверхностного (хемосорбированного или решетчатого кислорода). Под влиянием освещения происходит частичная разрядка поверхностного кислорода, что приводит к понижению барьеров и, как следствие, к росту проводимости.

В связи с отмеченной симбатностью можно думать, что и интенсивность зеленой полосы люминесценции окиси цинка регулируется полем электронов, находящихся в «медленных» поверхностных состояниях. Возможность такого предположения подтверждает высокий коэффициент поглощения $k=10^{-5}$ см $^{-1}$ для $\lambda=365$ нм [1] (большое k обеспечивает ионизацию центров люминесценции в основном вблизи поверхности).

На основании приведенных соображений можно принять в качестве вероятной первичной причины, вызывающей «эффект памяти» люминесценции к предварительному освещению, следующий процесс. Под влиянием освещения происходит частичная разрядка поверхностного кислорода, после прекращения возбуждения его пониженный заряд остается постоянным (точнее, медленно повышается).

Литература

- [1] G. Heiland, E. Mollwo, F. Stöckmann. Sol. St. Phys., 8, 191, 1958.
- [2] T. Skettrup, A. Lidholt. Sol. St. Com., 6, 589, 1968.
- [3] A. Terenin, E. Putzeiko, K. Tagantzev. J. phys. et le rad. 17, 650, 1956.
- [4] К. В. Таганцев, А. Н. Теренин. Опт. и спектр., 2, 355, 1957.
- [5] Л. Н. Шехтер, И. А. Мясников, С. Я. Пшежецкий. В сб.: Материалы V совещ. по люминесценции, 125. Изд. АН ЭССР, Тарту, 1957.
- [6] К. В. Таганцев. Изв. АН СССР, сер. физ., 25, 464, 1961.
- [7] Л. Л. Басов, В. Л. Рапопорт. ФТТ, 7, 1124, 1965.
- [8] Л. Л. Басов, В. А. Котельников, А. А. Лисаченко, В. Л. Рапопорт, Ю. П. Солоницын. В сб.: Успехи фотоники, 1, 78. Изд. ЛГУ, 1969.

Поступило в Редакцию 21 января 1975 г.

УДК 535.854

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКАЧКОВ ФАЗЫ НА ГРАНИЦЕ ДИЭЛЕКТРИК—МНОГОСЛОЙНОЕ ПОКРЫТИЕ

И. Н. Шкляревский, Г. Зартов и В. П. Костюк

Одной из основных характеристик многослойных покрытий (многослойников) являются скачки фазы δ , возникающие при отражении света на границе диэлектрик—многослойник. Их величина и знак наряду с оптической толщиной центрального слоя определяют длину волны полосы пропускания интерференционного фильтра. При расчете фильтров необходимо знать, какой вклад в δ вносят внутренние и внешние слои многослойных зеркал, как изменится δ при добавлении слоя к многослойнику с четным (нечетным) числом слоев со стороны центрального слоя фильтра или со стороны окаймляющих сред. Для выяснения этого мы воспользовались описанной в [1, 2] методикой определения величины и знака δ металлических покрытий.

На рис. 1 приведены фотографии линий равной толщины, снятые в проходящем свете зеленой линии ртути. Интерференционные линии возникли в покрытых серебром клинообразных слоях криолита (рис. 1, а, е) и сернистого цинка (рис. 1, б), осажденных на серебро (I) и многослойники: на рис. 1, а — $D_3(LH)$ (II) и $DH_3(LH)$ (III), на рис. 1, б — $DL_3(HL)$ (II) и $D_4(HL)$ (III), на рис. 1, в — $D_4(HL')$ (II) и $DH_4(LH)$ (III). Здесь D — стеклянная подложка, а H , L и L' — четвертьволновые ($\lambda_0=550$ нм) слои сернистого цинка, криолита и фтористого стронция, показатели преломления которых равны 2.3, 1.35 и 1.44. На рис. 2 приведена интерферограмма линий равного хроматического порядка, возникших в лепестке слюды, покрытой с одной стороны серебром, а с другой — серебром (I) и многослойниками $D_4(LH)$ D_0 (II), $DH_4(LH)$ D_0 (III), $D_4(HL)$ D_0 (IV) и $DL_3(HL)$ D_0 (V). Здесь D — воздух, а D_0 — слюда. Так как скачки фаз δ_2 на границе диэлектрик—серебро известны [1], линии систем I на снимках могут служить реперами для определения δ_1 на границе диэлектрик—многослойник.

Прежде всего заметим, что линии с $\lambda \approx \lambda_0$ II и III системы рис. 1, а, б и линии с $\lambda \approx \lambda_0$ систем II и III и IV и V рис. 2 совпадают друг с другом. У соответствующих многослойников прилегающие к D_0 (центральный слой фильтра) четвертьволновые