

激发时紅外光照射对 ZnS-Cu·Sm 发光余輝的影响

許汝鈞、王瑞民、鍾格儀、黃美容

(中国科学院物理研究所)

提 要

本文研究了激发光强度及在激发时紅外光的照射对 ZnS-Cu·Sm 的发光衰减参数 α 及余輝强度 J 的影响。比較了經不同条件的日光激发后 α, J 的变化。借助于加热发光曲綫的測量, 闡明了在激发时以紅外光照射发光体引起余輝改变的機構。

有些发光材料經紫外光照射后还可以連續发光。这种激发后的发光叫做余輝。余輝較長的材料就是一般所說的長时发光材料。它是一种比較理想的发光材料, 用它可做低照度照明或做信号标识。而且使用簡便, 不需要复杂的激发光源, 只要用日光、电灯光照射数分鐘, 它就可以发光几十分鐘, 甚至十几小时。故有显著的經濟价值。

对長时发光的要求是余輝長、亮度高。由于在衰落后期的亮度 J 与時間 t 可以近似地以 $J = At^{-\alpha}$ 来表示, 我們用 α 表示它的衰落快慢。 α 小表示发光衰减慢, α 大則衰减快, 即发光延續的时间短。

ZnS-Cu·Sm 就是一种可以被日光、白熾灯、日光灯及紫外光所激发的長时发光材料。它有一般長时发光粉的优点。但当 ZnS-Cu·Sm 分別被日光与紫外光激发时, 它的亮度 J 与衰减斜率 α 有所改变。究竟什么是引起这种差别的因素及这些因素对 ZnS-Cu·Sm 发光規律的影响, 对于进一步了解一般長时发光材料的一些特性与規律, 为将来广泛应用以日光为激发光源的其他長时发光粉是非常有帮助的。

一. 初步的實驗結果

我們制备 ZnS-Cu·Sm 时, 改变了激活剂 Cu, Sm 的濃度、助溶剂的种类、灼燒时的溫度及气氛。分別以日光与紫外光(用 PPK-2 水銀灯及 UG-5 濾光片)激发它, 比較余輝的对数曲綫的斜率 α 及亮度 J , 得到下頁表数据(并附图 1, 2):

从以下数据可以看出, 用日光激发 ZnS-Cu·Sm 5 分鐘后的余輝强度比用紫外光激发 2 分鐘后的余輝强度一般要弱些。而它們的衰减斜率也不同。小部分数据中 α 很接近, 或在日光激发后的 α 稍大。在大多数結果中, 用日光激发后 α 較小。以 249 号由 1.36 \rightarrow 1.22 及 324 号材料的变化为最显著。

我們考虑造成这种差别的因素可能是: (1) 激发光源、日光与紫外光的强度不同; (2)

材 料	α_1	α_2	J_1	J_2	材 料	α_1	α_2	J_1	J_2
836 号	1.20	1.26	1900	2300	244 号	1.30	1.37	620	470
136 号	1.50	1.42	2000	2000	132 号	1.39	1.39	2100	2100
137 号	1.36	1.45	1650	1900	133 号	1.30	1.36	2300	2350
670 号	1.27	1.32	2900	3900	134 号	1.34	1.43	2600	2600
672 号	1.20	1.28	1600	1700	246 号	1.50	1.56	350	600
683 号	1.37	1.36	1300	1500	247 号	0.87	0.88	760	1300
593 号	1.27	1.31	850	1000	248 号	0.83	0.89	450	1050
594 号	1.29	1.30	800	1000	249 号	1.22	1.36	1600	2350
597 号	1.32	1.29	2600	2200	987 号	1.47	1.45	3300	3500
598 号	1.33	1.40	3200	3500	828 号	1.29	1.29	1300	1800
539 号	1.23	1.28	420	1080	829 号	1.12	1.20	900	1000
540 号	1.24	1.25	510	900	830 号	1.30	1.22	2100	2900
541 号	1.24	1.26	750	620	831 号	1.25	1.26	850	1000
542 号	1.19	1.27	550	800	832 号	1.19	1.22	550	880
324 号	1.32	1.40	460	1250	834 号	1.27	1.29	1800	1900
325 号	1.28	1.33	1000	1500	835 号	1.20	1.24	900	750
326 号	1.33	1.32	1500	1800					

- 說明：1. 其中 J_1 是日光激发后的衰減亮度的相对單位(激发停止后 200 秒时的光电流)； J_2 是紫外光激发后的衰減亮度的相对單位(激发停止后 200 秒时的光电流)； α_1 是日光激发后的衰減斜率； α_2 是紫外光激发后的衰減斜率。
2. 日光激发时间是 5 分。
3. 紫外光源是用 ПРК-2 水銀灯經過 UG-5 濾光片。紫外光激发时间是 2 分。

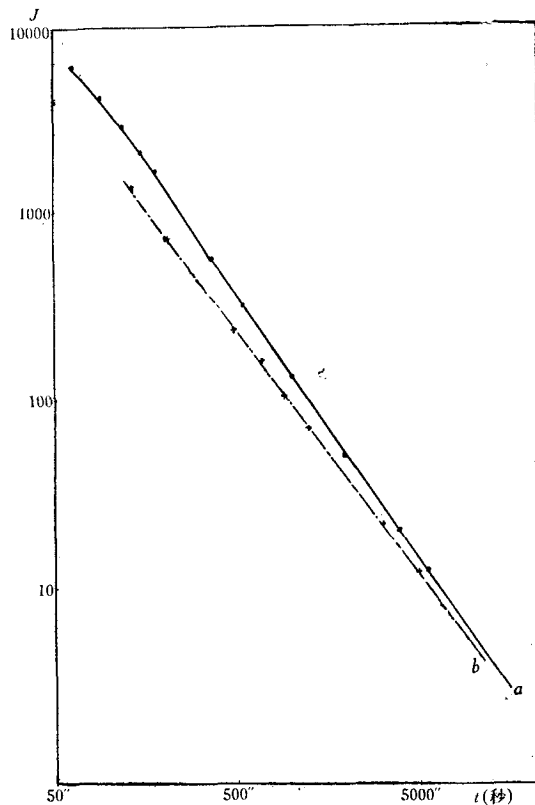


图 1. ZnS-Cu·Sm (249 号材料) 被不同激发光源激发后的衰減曲綫
 曲綫 a—水銀灯(ПРК-2)的紫外光激发 2 分鐘；
 曲綫 b—日光激发 5 分鐘

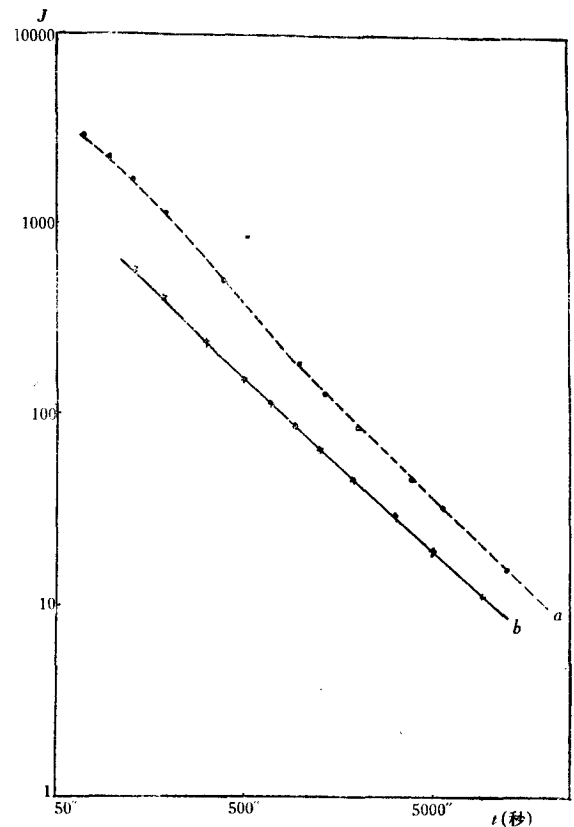


图 2. (同图 1) 324 号 ZnS-Cu·Sm 的衰減曲綫

日光中混有紅外光。

为了了解这些因素的影响,我們用紅外光照射經紫外光激发过的 $\text{ZnS-Cu}\cdot\text{Sm}$, 发现有瞬时閃光。

其次我們比較了日光与水銀灯的紫外光激发样品时的余輝强度。我們均以 UG-5 做濾光片, 濾去可見光, 用相同時間激发 (5 分鐘), 所得发光强度見图 3。用 ППК-2 水銀灯激发的比用日光激发的强 1.8 倍(停止激发后 200 秒时的光电流相对强度)。

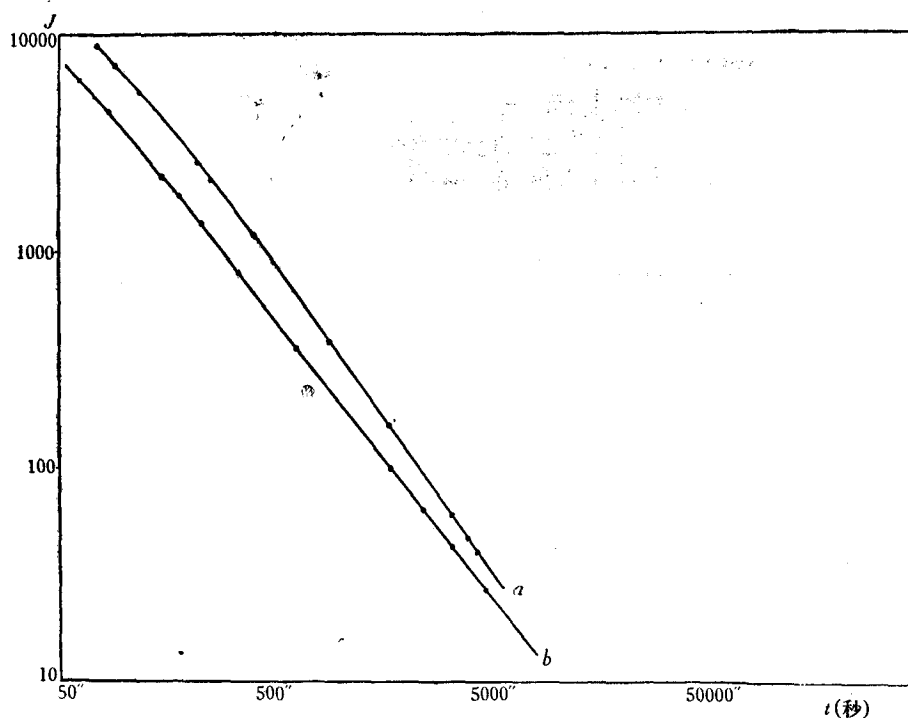


图 3. $\text{ZnS-Cu}\cdot\text{Sm}$ 的衰減曲綫用日光与水銀灯 (ППК-2) 的紫外光激发在均用 UG-5 濾光片的余輝强度的比較, 激发時間相同 (5 分鐘)
曲綫 a——水銀灯激发; 曲綫 b——日光激发

因此紅外光对 $\text{ZnS-Cu}\cdot\text{Sm}$ 发光有影响, 激发光强度对它也有影响, 是肯定的。至于它們所起的具体作用如何, 我們作了以下的分析。

二. 紅外光的影响

所用紅外光源是 220 V 200 W 的鎢絲灯。以 RG-7 濾光片去掉可見光。透过光波長从 8000 \AA 起, 向長波伸展, 其最大能量在 1.2μ 附近。

(1) 紅外光起猝灭作用还是起閃光作用? 它对亮度 J 的影响如何?

以紅外光照射激发了的 $\text{ZnS-Cu}\cdot\text{Sm}$ 时, 可看到閃光, 随后发光逐漸減弱。从以紫外光及紅外光共同激发样品所得出的热釋光和(見图 4) 同样比單純用紫外光做激发光源的热釋光和要小很多, 也可以看出紅外光对 $\text{ZnS-Cu}\cdot\text{Sm}$ 发光起作用。

从 $\text{ZnS-Cu}\cdot\text{Sm}$ 的热釋光和中看出: 用紅外光照射被紫外光激发过的 $\text{ZnS-Cu}\cdot\text{Sm}$ 后所得到的热釋光和与閃光光之和的总合, 与不經過紅外光照射所获得的热釋光和相比

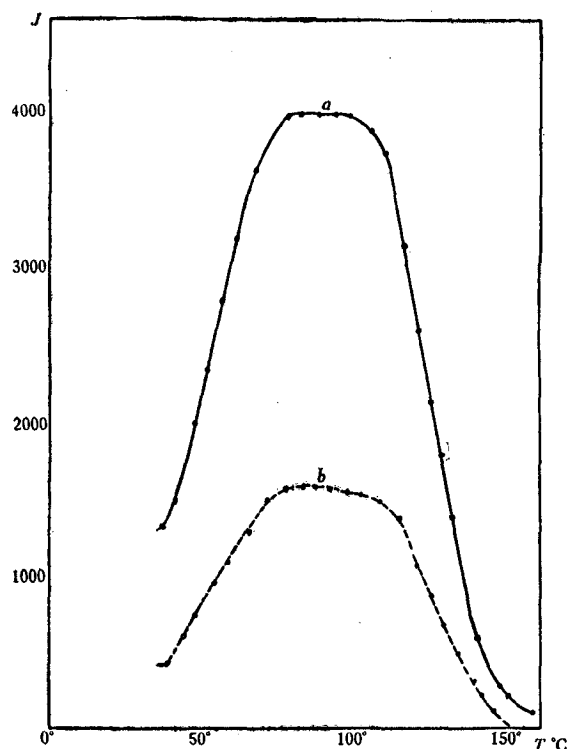


图4. ZnS-Cu·Sm 的热释光曲线
 曲线 a——ПРК-2 水银灯的紫外光激发；
 曲线 b——以紅外光及紫外光 (ПРК-2 水银灯) 共同激发

較；从二者之差来判断紅外光的作用。

图5中曲线 a 是将 ZnS-Cu·Sm 在室温用紫外光激发5分鐘，然后自室温均匀升温所得到的热释光曲线。曲线 b 是在室温用紫外光激发5分鐘后，先用紅外光刺激10秒鐘，迅速將閃光记录下来，然后立刻开始加热所做出的热释光曲线。从图上清楚地看出：产生的閃光光和非常小，它瞬时上升，然后就下降了。

再从 a 与 b 二条曲线的面积即它们的热释光和来看，经过紅外光照射的热释光和加上它的非常小的閃光光和，比不經紅外光照射的热释光和要小 $1/2$ 左右。

紅外光限制了光和的积累，所以使 ZnS-Cu·Sm 余輝亮度降低。从图3可以看出，用紅外光与紫外光同时激发后余輝的亮度就低。这与 В. Л. Лёвшин 及 В. В. Литонов-Романовский 的工作^[1]是符合的。

(2) 紅外光对 ZnS-Cu·Sm 衰减斜率 α 的影响。

用紫外光激发 ZnS-Cu·Sm，然后在它发光衰减过程的不同阶段上用紅外光照射一定时间，观察紅外光对 ZnS-Cu·Sm 发光的影响(见图6)。

测量的一系列数据如下頁附表。

从图6曲线 b, c 可以看出紅外光对 ZnS-Cu·Sm 的影响，閃光是很小的，紅外光照射的第一秒产生强的閃光，第二秒即迅速下降，这与从热释光和中得出的结果相符合。

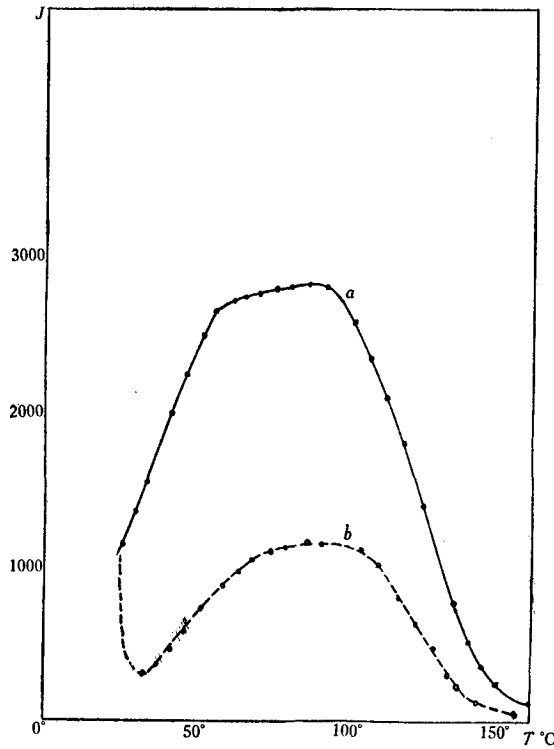


图5. ZnS-Cu-Sm的热释光曲线
 曲线 a——被紫外光激发后的热释光曲线；
 曲线 b——被紫外光激发,再用红外光刺激
 10 秒后的闪光与热释光曲线

材料号	红外光开始刺激的时间 (从激发停止点起)	红外光刺激时间	衰减恢复正常后的斜率
324 号	—	不刺激	1.0
	3分	10秒	0.69
	5分	10秒	0.91
	10分	10秒	0.95
	10分	15秒	0.78
	15分	10秒	1.00
249 号	—	不刺激	1.36
	3分	15秒	1.24
	5分	15秒	1.18
	15分	15秒	1.35

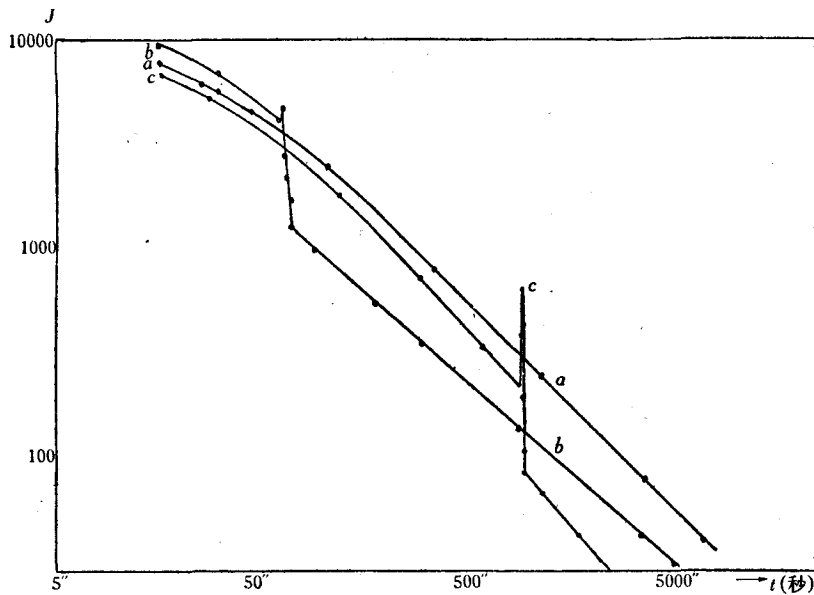


图6. 红外光对 ZnS-Cu-Sm 衰减斜率的影响
 曲线 a——紫外光激发后的衰减曲线；曲线 b——紫外光激发后 1 分钟用红外光照射
 10 秒的衰减曲线；曲线 c——紫外光激发后 15 分钟用红外光照射 10 秒的衰减曲线

在衰減过程中的不同阶段，用紅外光照射后，发光衰減的基本規律沒有变化，即仍为双曲綫式。但由图 6 与上表的数据看来，在衰減不同阶段上用紅外光照射一定時間，待衰減恢复正常状态后，它的斜率改变了。这种变化是有規律的，它离开停止激发的時間愈远，一定時間的紅外光照射所起的影响愈小，在停止激发 15 分鐘后，紅外光的照射不能引起斜率的改变。但假如加强紅外光照射時間，則紅外光起的作用更加显著。如表上 324 号材料衰減到 10 分用紅外光刺激 10 秒时 $\alpha=0.95$ ，刺激 15 秒时 $\alpha=0.78$ 。

我們認為衰減的这种变化是由于 ZnS-Cu·Sm 发光材料内有深淺不同的定域能級。电子在不同能級上的分布对衰減的快慢有很大影响。在衰減初期紅外光的照射影响較大，可能由于初期淺能級中电子較多，紅外光釋放了淺能級中的部分电子，所以对电子在深淺能級中分布的影响較大，因而影响了衰減斜率。在衰減后期，电子大多数处在深能級中，而紅外光对深能級电子的作用可能較小，所以这时紅外光的照射对电子分布沒有很大影响，因而衰減斜率沒有多少改变。

(3) 紅外光对电子按能級分布的影响在加热发光曲綫上的反映。

为了了解 ZnS-Cu·Sm 的定域能級的結構与它被激发后的电子按能級分布状况及紅外光照射是否会引起电子分布的改变，我們測量了加热发光曲綫：以紫外光激发 ZnS-Cu·Sm，再以紅外光照射不同時間后測量相应的加热发光曲綫，然后与只經過紫外光激发后測量出的加热发光曲綫进行比較分析(附图 7)，即可看出紅外光对电子分布的影响。

在測量加热发光曲綫的試驗时，將样品由室温 30°C 升至 200°C ，使温度等速上升，上升速度为 $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 。用紅外光照射的時間分别为 10 秒，30 秒，5 分(图 7 的曲綫 b, c, d)。

从測量的結果来看：單純用紫外光激发的加热发光曲綫 a 的最高峯值在 80°C 与 100°C 之間，是平的，它很可能是由几个峯迭加而成的。进一步以經過紅外光照射一定時間后的 b, c, d 的加热发光曲綫来看，峯的形狀已經有了变化，出現了两个峯值，所以可以認為 ZnS-Cu·Sm 内至少有兩種不同深度的定域能級存在。

从結果上也可以看出，随着紅外光照射時間的不同(10 秒，30 秒，

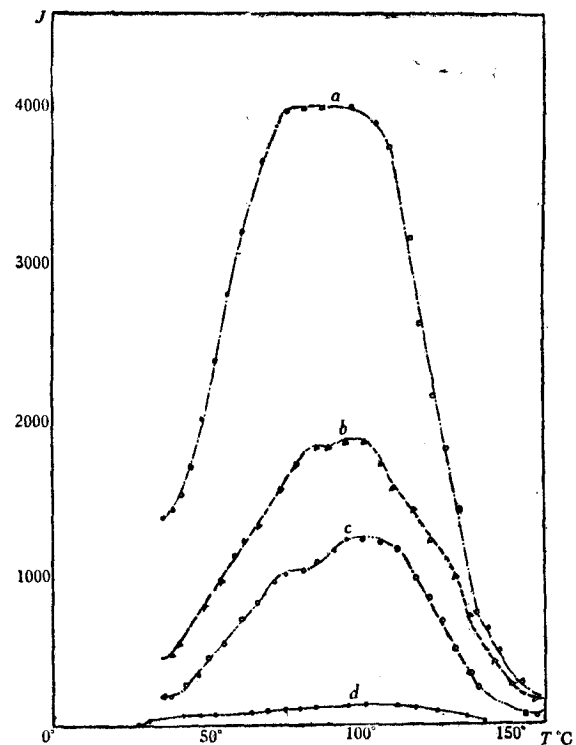


图 7. 紅外光对 ZnS-Cu·Sm 的热释光曲綫的影响
 曲綫 a——紫外光激发后不經紅外光照射；
 曲綫 b——紫外光激发后經紅外光照射 10 秒鐘；
 曲綫 c——紫外光激发后經紅外光照射 30 秒鐘；
 曲綫 d——紫外光激发后經紅外光照射 5 分鐘

5分),它的加热发光曲线的峰值在变化,红外光照射时间愈长,较低温度的峰受红外光影响愈大,而较高温度的峰则变化较小。这说明红外光对这种材料的几种定域能级上的电子所起的作用是不同的。红外光照射使浅能级上的电子消失得较多较快,而使深能级上的电子消失得较少。所以加热发光曲线上出现了二个峰。

由于电子的重复被俘过程,即使红外光对两种能级的作用相同,在总的光和变得很小时,加热发光曲线的两峰也会变化不同^[2]。但是这一现象只在能级上电子很少时才明显,所以,这里看到的显著变化与电子的重复被俘过程所引起的复杂现象无关。

从红外光对加热发光曲线的影响,验证了发光衰减规律受红外光作用后的改变,确系由于 ZnS-Cu·Sm 的电子分布状况起了变化。在衰减初期,较浅能级上的电子在复合发光中所占的比例很大,而红外光对浅能级中的电子作用又很大,因而改变了衰减斜率。

三. 激发光强度的影响

为了了解激发光的强度对 α 与 J 的影响,我们用不同透过率的铜丝网来减弱紫外光强度,并在白天的不同时间以日光激发 ZnS-Cu·Sm。

紫外光源是附有 UG-5 滤光片的 ИПК-2 水银灯,所用铜丝网分别可减弱光强 30% 与 47%,在不经过和经过铜丝网的情形下,激发样品 5 分钟,然后测量其衰减与亮度(激发停止后 200 秒时光电流读数)。

1. 不减弱激发光源	$\alpha = 1.36$	$J = 1600$
2. 减弱 30% 激发光源	$\alpha = 1.26$	$J = 920$
3. 减弱 47% 激发光源	$\alpha = 1.00$	$J = 300$

用日光为激发光源是在中午(晴天 12 点)与下午(4—5 点)及阴天中午,各激发 10 分钟,测其衰减变化与亮度变化(200 秒时的衰减电流读数):

晴天中午	$\alpha = 0.83$	$J = 400$
晴天下午	$\alpha = 0.85$	$J = 620$
阴天中午	$\alpha = 0.95$	$J = 560$

从上述数据中可以看出:激发光强度对 ZnS-Cu·Sm 的余辉是有影响的。紫外光为激发光源时,光强由强变弱则引起发光衰减斜率由 1.36→1.26→1.00。发光的相对亮度是由大变小,即激发光较强时,发光体的发光增大而衰减变快。在以日光为激发光源时,由于已不是单纯的紫外光,而是又加进了红外光,所以在晴天中午虽然是光最强的时候,但相对地红外光也最强,所以衰减斜率不是最大,亮度也不是最大。而在阴天激发,由于红外光弱了,衰减斜率成为 0.95。

B. B. 安东诺夫-罗曼诺夫斯基测量了 ZnS-Cu 个别晶体在不同激发光强度下的发光衰减,他发现激发光愈强, $\lg J$ 和 $\lg t$ 之间的线性关系就开始得愈早^[8]。在他测量用 Tl 激活的碲卤磷光体的衰减时,也得出同样结论。看起来当时对激发光强对衰减斜率的影响未加以探讨^[4]。

现在看来,激发光强度的变化也引起发光的 α 和 J 的变化,所以用日光激发与用紫外光激发之发光规律不同,激发光强不同是一个因素。

四. 紫外光, 紅外光同时做激发光源对 α, J 的影响

紅外光可以使 ZnS-Cu·Sm 发光被部分猝灭, 激发光强的变化也是影响这种材料发光的因素, 观察一下两种因素加起来对 ZnS-Cu·Sm 发光的影响是有实际意义的。

試驗的紫外光源仍同前, 紅外光源是 200 W 的鎢絲灯及 RG-7 濾光片, 比較單用紫外激发与紅外光加上紫外光共同激发, 其衰减与光强沒有明显变化。

$$\text{紫外光激发 5 分} \quad \alpha = 1.37 \quad J = 1600$$

$$\text{紫外光+紅外光激发 5 分} \quad \alpha = 1.39 \quad J = 1000$$

但当改变紫外光激发光强, 紅外光强不变时, 我們发现发光衰减有了明显的变化。

$$\text{减弱紫外光强 47\%} \quad \alpha = 1.00 \quad J = 300$$

$$\text{减弱紫外光强 47\%+紅外光共同激发} \quad \alpha = 0.82 \quad J = 65$$

从以上試驗看出, 紅外光所起的影响与紫外光强度有关, 在强紫外光激发时, 加上紅外光只减低发光亮度而对发光斜率沒影响。在弱紫外光的激发下, 紅外光对发光亮度影响极大, 衰减斜率这时也发生了改变。从对另一个材料的測量上看, 随着紫外光的减弱, 衰减斜率的变化更加明显。

在紫外光比較强时, 不因紅外光的照射衰减斜率而有明显的变化, 可以認為是紅外光不够强, 如能加强紅外光的强度, 就会看出它的影响。

激发光源种类	减弱激发光强30%的衰减斜率	减弱激发光强47%的衰减斜率
紫外光	$\alpha = 1.24$	$\alpha = 0.72$
紫外光+紅外光	$\alpha = 1.1$	$\alpha = 0.6$

这样就可以了解日光激发 ZnS-Cu·Sm 时, 发光特性何以不同于紫外光激发下的发光特性。它类似于紫外光及較强紅外光共同激发的情况。

五. 結 論

紅外光对被激发了的 ZnS-Cu·Sm 主要起猝灭作用(其中也包括有瞬时光出現)。ZnS-Cu·Sm 至少有二种深淺不同的定域能級, 紅外光对淺能級中的电子作用大, 由于它改变了电子在定域能級的分布, 衰减斜率因之改变。

另一方面激发光强度变化也会影响 α 和 J 的变化。但在日光激发下, 发光衰减情况的变化, 不仅是由于日光中紫外光較弱, 其中也包含紅外光的影响。

尽管利用日光激发 ZnS-Cu·Sm 时, 由于紅外光的作用, 儲存的光和变小了, 但衰减却相对地減慢了。

紅外光对这种材料的猝灭作用也可应用于很多特殊需要上。

作者深切感謝徐鈺璠先生、許少鴻先生的指导, 并蒙对本文进行了审查与修改。此外, 張存林、楊惠清兩同志协助进行了部分測量, 一併致謝。

参 考 文 献

- [1] Лёвшин, В. Л., Антонов-Романовский, В. В., *ЖТФ* 4 (1933), 1032; В. Л. 辽夫申著, 液体和固体的光致发光(科学出版社), 1958, 337.
- [2] Сюй Сюй-Юн, *Оптика и Спектроскопия* 1 (1956), 246.
- [3] Антонов-Романовский, В. В., *Ж. Физ. Хим.* 6 (1953), 1022; В. Л. 辽夫申著, 液体和固体的光致发光(科学出版社), 1958, 322.
- [4] Антонов-Романовский, В. В., *Труды. ФИАН.* 2 (1942), 157; В. Л. 辽夫申著, 液体和固体的光致发光(科学出版社), 1958, 375.

ВЛИЯНИЕ ОСВЕЩЕНИЯ ИНФРАКРАСНОГО СВЕТА ПРИ
ВОЗБУЖДЕНИИ НА ПОСЛЕСВЕЧЕНИЕ $ZnS-Cu-Sm$

Шуй Жу-диунь Уан Жуй-минь Чжун Гэ-и Хуан Мэй-жун
(Физический Институт АН Китая)

РЕЗЮМЕ

Исследованы влияния интенсивности возбуждения и освещения инфракрасным светом при возбуждении на параметр α кривой затухания и яркость J послесвечения фосфора $ZnS-Cu-Sm$. Изучено изменение α и J после возбуждения дневного света при разных условиях. Выяснен механизм изменения параметра затухания, вызванного освещением фосфора инфракрасного света при возбуждении.