

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum
Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica

Lubomír Dvořák; Zdeněk Kupka

Метод разложения сложных спектров люминесценции ZnS на элементарные
полосы

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica, Vol.
12 (1972), No. 1, 231--235

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/119983>

Terms of use:

© Palacký University Olomouc, Faculty of Science, 1972

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

*Katedra experimentální fyziky a metodiky fyziky přírodovědecké fakulty
Vedoucí katedry: Prof. Paed. Dr. Josef Fuks*

МЕТОД РАЗЛОЖЕНИЯ СЛОЖНЫХ СПЕКТРОВ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ZnS НА ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ПОЛОСЫ

METODA ROZKLADU LUMINISCENČNÍCH SPEKTER ZnS NA ELEMENTÁRNÍ PÁSY

ЛИБОМИР ДВОРЖАК, ЗДЕНЕК КИЧКА

(Поступило в редакцию 30. мая 1971 г.)

Посвящается проф. д-р. Я. ФУКЕ в 65-ой годовщине со дня рождения.

Для экспериментального подтверждения различных моделей люминесцентных центров сернистого цинка используются спектральные характеристики люминофоров, как положения максимумов и полуширины отдельных полос и относительная яркость этих полос в общем спектре люминесценции, в зависимости от условий приготовления и возбуждения люминофоров.

Как показано напр. в работах [1—4], спектры люминесценции ZnS обыкновенно составляют из несколько широких перекрывающихся полос. Поэтому в последнее время, довольно много статей посвящено разложению сложных спектров на индивидуальные составляющие [5—8].

В настоящей работе приводится метод установления максимумов и полуширин элементарных полос и относительной яркости этих полос в спектрах люминесценции основанный на предположении, что индивидуальные полосы гауссовы. По С. И. Пекару [8] возможно форму люминесцентной полосы выразить рядом:

$$B = B_0 \exp \left[-\frac{(\omega - \omega_m)^2}{2g''} + \frac{1}{6} \frac{g'''}{g''^3} (\omega - \omega_m)^3 + \dots \right], \quad (1)$$

где B_0 , g'' и g''' постоянные, ω и ω_m частоты фотонов излучения (ω_m отвечает максимуму полосы). В области максимума полосы, взглядом на пренебрежное значение $(\omega - \omega_m)$, можно принимать только первый член этого ряда. В этом случае имеет полоса гауссову форму. Прочие члены ряда вызывают асимметрию полосы, которая начинает проявляться за границами полуширины; на коротковолновой стороне нарастает спектральная кривая быстрее чем на длинноволновой.

Х. Трентов [6] предлагает, что к переводению измеренной кривой в кривые Гаусса, нужно в случае люминесценции сернистого цинка, делить измеренные значения на фактор $(hv)^4$, где hv энергия соответствующего фотона. Для Х. Трентова представляет гауссовое распределение

функции:

$$\frac{B}{(h\nu)^4} = \frac{B_0}{(h\nu_m)^4} \exp \left[-\frac{A(h\nu_m - h\nu)^2}{\delta^2} \right], \quad (2)$$

где B измеренное значение интенсивности излучения для энергии фотонов $h\nu$, B_0 интенсивность излучения в максимуме полосы, отвечающая фотону энергии $h\nu_m$, δ интервал энергии фотонов, в котором убывает интенсивность излучения на $1/e$ максимального значения.

У. Уэхара [7] утверждает, что выражение $B/(h\nu)^4$ не имеет никакого физического смысла и что тоже в случае люминесценции сернистого цинка надо прямо уважать первый член уравнения (1). В этом случае отдельные люминесцентные полосы имеют гауссову форму. На основе этого возможно найти метод установления максимумов и полуширин отдельных полос в люминесцентных спектрах ZnS.

В общем функция Гаусса принимает форму:

$$\varphi(x) = \frac{1}{\sigma(2\pi)^{1/2}} \exp \left[-\frac{(x-s)^2}{2\sigma^2} \right]. \quad (3)$$

Логарифмированием и дифференцированием уравнения (3) переводим гауссовую кривую на прямую с угловым коэффициентом $k = -1/\sigma^2$. Как видно из выражения (3), координаты точки пересечения этой прямой и оси координат ($x = S$) определяют максимум кривой Гаусса. Теперь обратим внимание на формулу для полуширины H этой кривой. Пиковую величину распределения Гаусса получаем в виде

$$\varphi_{max}(x) = 1/(2\pi)^{1/2}. \quad (4)$$

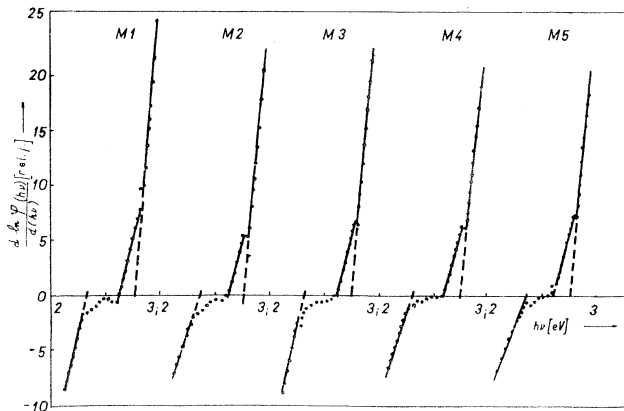


Рис. 1

Из уравнений (3) и (4) видно, что функция Гаусса принимает значение равно половине пиковой величины в точках, определенных уравнением

$$1/2\sigma(2\pi)^{1/2} = [1/\sigma(2\pi)^{1/2}] \exp\left[-\frac{(x-s)^2}{2\sigma^2}\right]. \quad (5)$$

Это уравнение имеет две решения:

$$x_{1,2} = s \pm (2\sigma^2 \ln 2)^{1/2} \quad (6)$$

и для полуширины H получим

$$H = x_1 - x_2 = 2\sigma(2 \ln 2)^{1/2} \quad (7)$$

или при помощи целесообразного выбора координат

$$H = (8 \ln 2/k)^{1/2}. \quad (8)$$

Это значит, что при помощи этого метода переводим измеренную кривую в прямую, или в несколько прямых в случае излучения в большем числе полос. Пересечения этих прямых с оси координат определяют положения максимумов элементарных спектральных полос и при помощи угловых коэффициентов прямых возможно по уравнению (8) найти полуширины этих полос. Применение этого метода на электролюминесцентные спектры ZnS—Cu (3,08 · 10⁻⁴ г Cu/г ZnS) при различных условиях возбуждения приведено на рис. 1. В работах [9, 10] показано, что погрешность определения максимума этим методом ± 0,5 %, погрешность определения полуширины ± 2 %.

Перейдем к теории установления относительной яркости элементарных спектральных полос в общих спектрах люминесценции. Интегральную интенсивность излучения в элементарной полосе получим интегрированием выражения (3). При целесообразном выборе координат, возможно для интегральной яркости B_k k -ой полосы писать.

$$B_k = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(x) dx = 2 \int_0^{\infty} B_{k \max} \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right) dx. \quad (9)$$

Интегрированием уравнения (9) при помощи выражения (8) получаем:

$$B_k = (\pi/4 \ln 2)^{1/2} B_{k \max} H_k. \quad (10)$$

В случае излучения в n индивидуальных полосах, получаем для относительной яркости k — ой полосы в спектре излучения:

$$\frac{B_k}{\sum_{i=1}^n B_i} = \frac{B_{k \max} H_k}{\sum_{i=1}^n B_{i \max} H_i} \quad (11)$$

Из уравнения (11) следует, что для относительной яркости элементарной полосы нужно вычислить полуширину этой полосы и значение интенсивности излучения в максимуме полосы $B_{k \max}$. Полуширину полосы возможно найти с достаточной точностью при помощи приведенного метода. Значение интенсивности излучения в максимуме полосы установим следующим способом. При помощи уравнений (1), (3), (8) воз-

можно выразить аналитически отдельную полосу уравнением

$$B = B_{max} \exp \left[-\frac{2,78(h\nu - h\nu_m)^2}{H^2} \right], \quad (12)$$

которое является выгодным для вычисления величины B_{max} (величины $h\nu$, $h\nu_m$ и H в eV). Это значит, что напр. в случае излучения в трех полосах с максимумами $h\nu_1$, $h\nu_2$ и $h\nu_3$ и их полуширинами H_1 , H_2 и H_3 имеем для интенсивности излучения в максимумах полос B_{1max} , B_{2max} и B_{3max} систему трех уравнений о трех неизвестных:

$$\begin{aligned} A_1 &= B_{1max} + B_{2max} \exp \left[-\frac{2,78(h\nu_2 - h\nu_1)^2}{H_2^2} \right] + \\ &+ B_{3max} \exp \left[-\frac{2,78(h\nu_3 - h\nu_1)^2}{H_3^2} \right] \\ A_2 &= B_{1max} \exp \left[-\frac{2,78(h\nu_2 - h\nu_1)^2}{H_1^2} \right] + B_{2max} + \\ &+ B_{3max} \exp \left[-\frac{2,78(h\nu_3 - h\nu_2)^2}{H_3^2} \right] \\ A_3 &= B_{1max} \exp \left[-\frac{2,78(h\nu_3 - h\nu_1)^2}{H_1^2} \right] + \\ &+ B_{2max} \exp \left[-\frac{2,78(h\nu_3 - h\nu_2)^2}{H_2^2} \right] + B_{3max} \end{aligned} \quad (13)$$

где A_1 , A_2 и A_3 величины общего излучения в точках соответствующих максимумам отдельных полос, которую возможно вычислить из измеренной спектральной кривой. В случае излучения в двух полосах получим систему двух уравнений с двумя неизвестными итд. В работах [9, 10] было установлено, что точность этого метода высшая в случае излучения в большем числе полос. Погрешность установления относительной яркости около $\pm 2,5\%$.

Предлагаемый метод имеет преимущество в том, что кроме установления максимумов и полуширин отдельных полос, возможно при помощи этого метода прямо вычислить, относительную яркость полос в общих спектрах люминесценции из измеренной спектральной кривой, без эмпирического разложения этой кривой. Использование метода разрешает различать близкие максимумы голубой люминесценции 450 нм и 475 нм [9, 10]. Недостатком метода является упрощающее предположение о гауссовской форме элементарных полос и факт, что построение прямой, которая определяет максимумы и полуширины полос не всегда однозначное. Поэтому нужно снимать спектры исследуемого люминофора несколько раз в различных условиях. Использование этого метода обладает в сравнении с методом М. В. Фока и М. Н. Аленичева [5] преимуществом, что разделение сложного спектра на элементарные полосы не определяют экспериментальные данные крайних спектров, где погрешность измерения велика.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Shionoya S.*: Intern. Lumineszenz-Symposium für die Physik und Chemie der Szintillatoren red. Riehl-Kallmann, K. Thiernig, München 1966, 352.
- [2] *Schulz H. J.*: Festkörperprobleme, Akademie-Verlag, Berlin, 1967, Bd. 7, 75.
- [3] *Graser R., Scharmann A.*: Zs. Phys., 189 (1966), 339.
- [4] *BYRKE, F. E., u dr.*: ЖЛГ, 12 (1970), 1047.
- [5] *Фок, М. В.*: ЖЛГ, 11 (1969), 926.
- [6] *Treptow H.*: Phys. Stat. Sol., 6 (1964), 555.
- [7] *Uehara Y.*: Proc. of the International Conference on Luminescence, Budapest 1966, Akademiai Kiadó, Budapest 1968, 1360.
- [8] *Pekar S. I.*: Fortschritte der Physik, 1 (1953 - 54), 367.
- [9] *Dvořák L.*: Кандидатская диссертация, Оломуц 1971.
- [10] *Kupka Z.*: Кандидатская диссертация, Оломуц 1971.

SHRNUTI

METODA ROZKLADU LUMINISCENČNÍCH SPEKTER ZnS NA ELEMENTÁRNÍ PÁSY

LUBOMÍR DVOŘÁK, ZDENĚK KUPKA

V práci je popsána metoda stanovení maxim, pološířek a relativního zastoupení elementárních emisních pásů v luminiscenčních spektrech ZnS. Metoda vyhodnocování luminiscenčních spekter je založena na předpokladu, že emisní pásy mají tvar odpovídající Gaussově křivce. Použitá metoda dává dobré výsledky při vyhodnocování složitých luminiscenčních spekter ZnS-Cu.

SUMMARY

A METHOD FOR DISINTEGRATION OF SPECTRUMS OF LUMINESCENCE ZnS ON ELEMENTARY EMISSION BANDS

LUBOMÍR DVOŘÁK, ZDENĚK KUPKA

In this paper is described a method of determination of maximum, halfwidth and proportional representation of elementary emission bands in spectrum of luminescence ZnS. The method is based on the assumption, that elementary emission band has the Gaussian form. Described method gives good results in application on spectrums of luminescence of ZnS-Cu.