

Ф. И. ВЕРГУНАС и Ф. Ф. ГАВРИЛОВ

**ТЕМПЕРАТУРНОЕ ГАШЕНИЕ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ОКИСИ  
ЦИНКА***(Представлено академиком С. И. Вавиловым 14 I 1947)*

Постановка вопроса. Гернеем и Моттом <sup>(1)</sup> в 1938 г. для описания температурного гашения люминесценции кристаллофосфоров, свечение которых вызывается процессами мономолекулярного типа, была предложена формула:

$$\eta = \frac{1}{1 + Ce^{-U/kT}}, \quad (1)$$

где  $\eta$  — число квантов люминесценции, приходящихся на один поглощенный квант,  $U$  — энергия активации, нужная для совершения электроном безизлучательного перехода из возбужденного состояния в нормальное;  $C$  — отношение частоты ионных колебаний к вероятности излучения атома. Несмотря на то, что эта формула предназначена для описания температурного гашения люминесценции фосфоров, излучение которых происходит по мономолекулярной схеме, В. Е. Лашкарев и К. М. Косоногова <sup>(2)</sup> описали ею температурное гашение инфракрасной люминесценции закиси меди; то же самое было сделано В. А. Ястребовым <sup>(3)</sup> по отношению к люминесценции цинк-сульфидных фосфоров, излучение которых является результатом бимолекулярного процесса.

В настоящей работе качественно обосновывается пригодность формулы типа (1) для описания гашения люминесценции кристаллофосфоров и делается попытка вложить в  $C$  и  $U$  определенный физический смысл, вытекающий из предположения о рекомбинационном характере свечения. Результаты, полученные при изучении температурного гашения люминесценции окиси цинка, служили критерием правильности сделанных нами предположений.

На основании исследований, выполненных в нашей лаборатории, мы считаем возможным связать темновую проводимость  $ZnO$  и его фотолюминесценцию с переходом электронов одних и тех же уровней избыточных атомов цинка в зону проводимости или в освободившиеся в результате поглощения места основной зоны. Вероятность первого процесса пропорциональна  $Ve^{-U/2kT}$ , где  $U$  — энергия активации, нужная электронам для перехода с уровней цинка в зону проводимости. Обозначим через  $A$  вероятность рекомбинации этих же электронов с пустыми местами основной зоны. Она должна возрастать с увеличением концентрации избыточных атомов цинка и концентрации пустых мест, определяющейся интенсивностью возбуждающего света.

Предполагая, что электроны уровней цинка имеют только эти две возможности, для относительной интенсивности люминесценции получим выражение:

$$I = \frac{A}{A + B e^{-U/2kT}}$$

или

$$I = \frac{1}{1 + C e^{-U/2kT}}, \quad (2)$$

где  $U$  и  $C$  имеют физический смысл, отличный от вкладываемого в соответствующие величины формулы (1). Согласно экспериментально найденного температурного хода люминесценции с формулой (2)

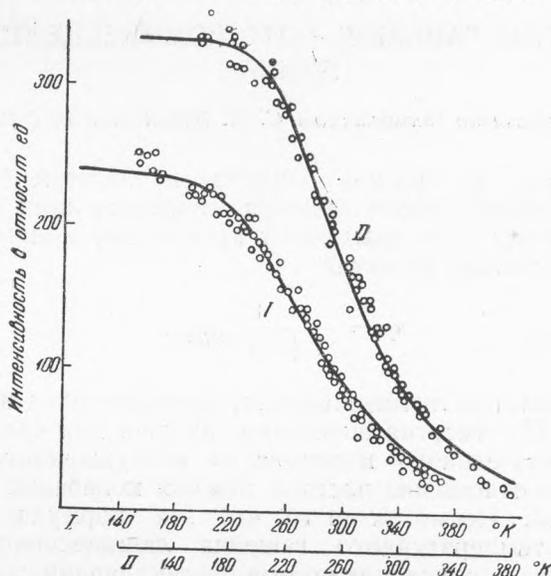


Рис. 1

можно ожидать только в случае, когда изменением поглощения возбуждающего света можно будет пренебречь. Для линии 366  $m\mu$  в случае ZnO это условие выполняется (4).

Для проверки пригодности формулы (2) для описания гашения люминесценции ZnO и для подтверждения законности сделанных нами предположений о физическом смысле  $U$  и  $C$  исследовался температурный ход люминесценции образцов ZnO, имеющих одинаковую концентрацию избыточных атомов цинка, но возбуждаемых светом разной интенсивности, и образцов с разной концентрацией избыточного цинка, а следовательно, и разными значениями  $U$ .

Исследовалась кальбаумовская окись цинка с яркой зеленой фотолюминесценцией. Концентрация избыточных атомов цинка в ней уменьшалась путем ее прогрева на воздухе при температуре 600 и 730° С. Прогревание производилось в кварцевой вращающейся пробирке, что обеспечивало равномерное окисление порошка по всему объему. При снятии температурного хода люминесценции ZnO нагревание и охлаждение образцов проводились в специальном вакуумном приборе. Люминесценция возбуждалась светом ртутной лампы сверхвысокого давления, отфильтрованным фиолетовым стеклом. Режим горения лампы поддерживался постоянным. Измерение относительной интенсивности люминесценции производилось фотометром Пульфриха.

Результаты измерений. Из температурного хода темновой проводимости, снятого в области температур 18—100° С, было получено значение  $U$ , равное 0,36 eV для образцов ZnO, не прогретых и 0,6 и 0,8 eV для образцов, прогретых до 600 и 730° С.

Несмотря на то, что темновая проводимость и интенсивность фотолюминесценции ZnO, измеренные при комнатной температуре, имели наибольшее значение у необработанных и наименьшее у прогретых до 730°С образцов, интенсивность люминесценции всех образцов при температуре 17°С нами условно принималась за 100%.

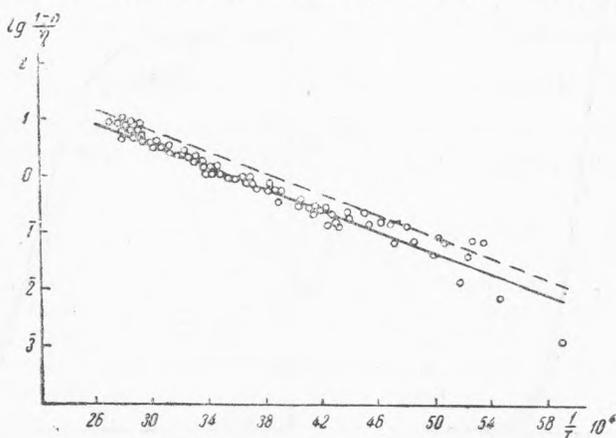


Рис. 2

На рис. 1, кривая I приведен температурный ход люминесценции необработанного ZnO, снятый при постоянной интенсивности возбуждающего света. На рис. 1, кривая II дан ход для того же образца, возбуждаемого светом, ослабленным в 11,4 раза. Сплошные линии соответствуют аналитической зависимости (2) при значении  $U = 0,36$  eV в обоих случаях;  $C = 1,87 \cdot 10^3$  для неослабленного возбуждающего света и  $C = 3,15 \cdot 10^3$  для ослабленного.

На рис. 2 дана логарифмическая зависимость  $\frac{1-\eta}{\eta}$  от обратной абсолютной температуры для тех же образцов; при этом все интенсивности отнесены к интенсивности насыщения, принятой за 100%. Экспериментальные точки и сплошная прямая соответствуют неослабленному возбуждающему свету, пунктирная прямая — ослабленному. По угловому коэффициенту этих прямых мы определяли  $U$ , а по отрезку, отсекаемому ими на оси ординат,  $C$ . Видно, что при уменьшении интенсивности возбуждающего света  $U$  остается неизменным, а  $C$  увеличивается. Это находится в согласии с нашими ожиданиями.

Температурный ход люминесценции ZnO, прогретого до 730° С, представлен на рис. 3, где сплошной линии соответствуют значения  $U = 0,8$  eV и  $C = 1,9 \cdot 10^8$ . Закон гашения люминесценции образца ZnO, прогретого до температуры 600°, описывается формулой (2) при значениях  $U = 0,64$  eV и  $C = 6,3 \cdot 10^5$ , начиная от комнатной температуры и выше (сплошная линия на рис. 4). Чтобы описать гашение люминесценции при низкой температуре, нужно положить  $U = 0,36$  eV и  $C = 2,06 \cdot 10^3$ . Таким образом, гашение люминесценции этого образца обусловлено переходами электронов с уровня 0,36 eV при низких температурах и с уровня 0,64 eV при высоких. Вероятно, это можно объяснить уменьшением концентрации электронов на уровне 0,36 eV в результате прогревания образца до температуры 600° С.

Сравнивая значения  $S$  для ZnO, не обработанного и прогретого до 600 и 730° С, мы видим, что  $S$  увеличивается с уменьшением концентрации избыточных атомов цинка, в соответствии с нашими ожиданиями, совпадение же значений  $U$ , определенных из температурного хода фотолюминесценции и темновой проводимости, делает правдоподобным наше предположение об уходе электронов с уровней

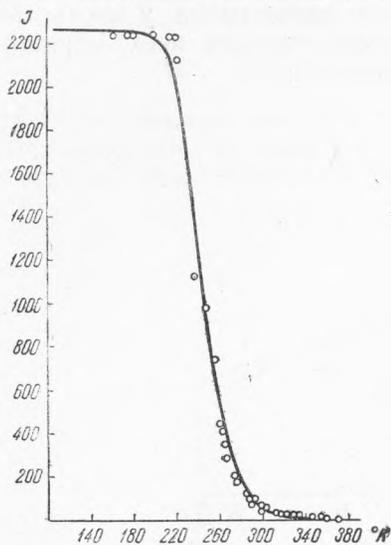


Рис. 3

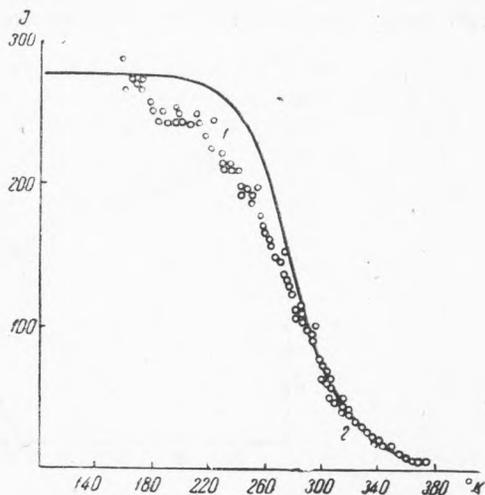


Рис. 4.  $U_1 = 0,36$  eV,  $C_1 = 2,06 \cdot 10^3$ ,  
 $U_2 = 0,64$  eV,  $C_2 = 6,3 \cdot 10^5$

цинка в зону проводимости, приводящем к температурному гашению люминесценции по крайней мере одного кристаллофосфора — окиси цинка. Вопрос о путях безизлучательного перехода электронов из зоны проводимости в основную зону выходит за рамки настоящего исследования.

Влияние нагревания и температурной обработки на распределение интенсивности в спектре люминесценции ZnO будет рассмотрено в следующей статье.

Сибирский  
физико-технический институт  
при Томском государственном  
университете

Поступило  
30 XII 1946

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> R. W. Gerney and N. F. Mott, Trans. Farad. Soc. **35**, 69 (1939). <sup>2</sup> В. Е. Лашкарев и К. М. Косоногова, ДАН, **54**, № 2 (1946). <sup>3</sup> В. А. Ястребов, Тр. ФИАН, **3**, 12, 3, (1945); ЖЭТФ, **17**, № 3 (1947). <sup>4</sup> В. М. Кудрявцева, Ф. И. Вергунас и П. С. Литвинова, Изв. АН СССР, сер. физ., **9**, 403 (1945).