

М. Л. КАЦ и Н. В. ЖУКОВА

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ВОЗБУЖДЕНИЯ НА ТЕМПЕРАТУРНОЕ ВЫСВЕЧИВАНИЕ ZnS — Си-ФОСФОРОВ

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 1 X 1948)

Для объяснения большой длительности послесвечения кристаллофосфоров на основе квантовой теории полупроводников вводится понятие об акцепторных уровнях, на которых локализуются электроны, попадающие в процессе возбуждения в зону проводимости. Акцепторные уровни служат резервуаром запасаемой фосфором световой суммы, которая испускается по мере теплового высвобождения локализованных на них электронов.

В 1939 г. М. Л. Кац и Р. Е. Соломонюк⁽¹⁾ предложили весьма удобный метод исследования спектра локальных уровней, основанный на изучении кривых температурного высвечивания. Было показано, что если возбуждение люминофора производится при низкой температуре, то при последующем нагревании кристалла интенсивность люминесценции, изменяясь, обнаруживает при определенных температурах резкие пики, каждый из которых обусловлен наличием уровней определенной энергетической глубины.

Ввиду принципиального значения понятия об акцепторных уровнях в вопросе о физической природе люминесценции кристаллофосфоров, исследование этих уровней, их распределение и физические условия захвата ими электронов представляют большой интерес. Поэтому метод Каца и Соломонюка исследования спектров локальных уровней получил в последние годы широкое применение в ряде работ Дьяченко, Рендэлла и Уилкинса, Вильямса и Эйринга и др.⁽²⁾

Температурное высвечивание цинк-сульфидных фосфоров было исследовано Рендэллом и Уилкинсом⁽²⁾. Однако остается невыясненным вопрос о влиянии температурных условий, при которых производится возбуждение, на локализацию электронов на акцепторных уровнях. В частности, небезынтересно установить, на каких уровнях локализуются электроны, обуславливающие фосфоресценцию ZnS — Си-фосфора при комнатной температуре, и их отношение к общему числу возможных мест локализации. С этой целью нами предпринято данное исследование.

Измерения интенсивности люминесценции производились при помощи цезиевого фотоэлемента и усилителя, представлявшего собой двухламповую мостовую схему с коэффициентом усиления порядка 10^5 . Возбуждение фосфора производилось светом лампы ПРК-4.

На рис. 1 кривая *a* изображает зависимость интенсивности свечения от температуры ZnS — Си-фосфора, возбужденного при температуре жидкого кислорода. Кривая содержит два пика при -153 и -63° С. Если возбуждение производить при комнатной температуре

и затем быстро охладить фосфор и продолжить возбуждение при температуре жидкого кислорода, то наблюдается еще один сравнительно слабый пик при -8° . Варьируя экспозиции возбуждения при комнатной и низкой температурах, можно получить кривые температурного высвечивания с различным соотношением интенсивности в отдельных максимумах.

Таким образом, полученные данные ясно показывают, что в исследованном интервале температур проявляются три группы акцепторных уровней, расположенных на различной глубине относительно зоны проводимости. Чтобы выяснить, на каких уровнях локализуются элек-

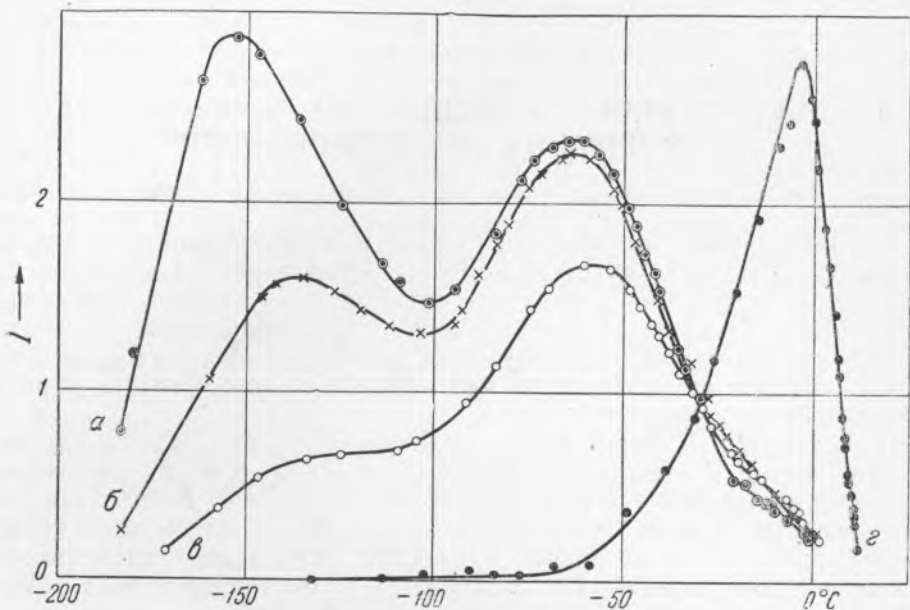


Рис. 1

троны, когда возбуждение производится при комнатной температуре, нами было проведено следующее измерение. ZnS — Cu-фосфор возбуждался при комнатной температуре до насыщения и затем быстро охлаждался до температуры жидкого кислорода, после чего была промерена кривая (г на рис. 1) температурного высвечивания. Из рис. 1 видно, что кривая температурного высвечивания состоит в этом случае только из одного пика с максимумом при -4° .

Заметим, что масштаб ординат кривой г примерно в 14 раз больше масштаба ординат остальных кривых рис. 1, т. е. световая сумма свечения ZnS — Cu-фосфора, возбужденного при комнатной температуре и затем охлажденного, составляет небольшую часть (около 7%) общей световой суммы, запасенной фосфором при его возбуждении при низкой температуре. Это значит, что число глубоких акцепторных уровней, на которых локализуются электроны при комнатной температуре, составляет незначительную долю общего числа более мелких акцепторных уровней, на которые электроны локализуются при низкой температуре.

Такое относительно низкое значение световой суммы не является следствием произведенных с фосфором манипуляций (быстрое охлаждение после возбуждения и последующее нагревание). Это доказывает тот факт, что величина высвечиваемой световой суммы оказывается одной и той же как при естественном затухании, так и при температурном высвечивании.

Если пренебречь световой суммой третьего пика, ввиду ее относительно малого значения, то можно определить глубину уровней, соответствующих второму пику, пользуясь методом, предложенным В. В. Антоновым-Романовским⁽³⁾. С этой целью температурное высвечивание фосфора, возбужденного при низкой температуре, прерывалось после высвечивания первого пика путем быстрого охлаждения фосфора, после чего промерялась кривая температурного высвечивания. Затем подобное измерение повторялось, но температурное высвечивание прерывалось уже при более высокой температуре, чем в предыдущем случае. Как видно из кривых рис. 2, предварительное

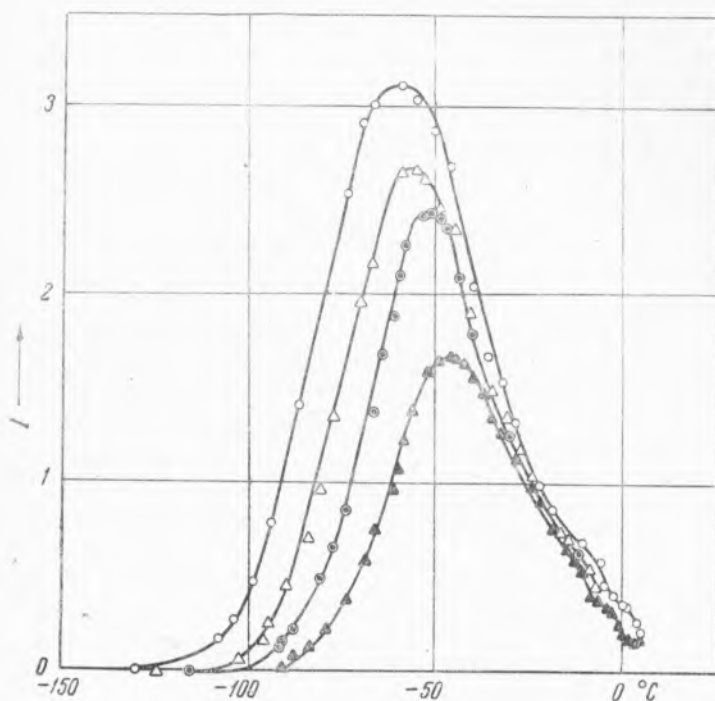


Рис. 2

высвечивание фосфора до его повторного охлаждения вызывает уменьшение световой суммы и смещение максимума кривой температурного высвечивания.

Известно, что вероятность теплового высвобождения локализованного электрона

$$p = p_0 e^{-E/kT}.$$

В случае бимолекулярной схемы $p = I/n^2$, где n определяется по площади под кривыми вправо от соответствующих ординат.

Найденные нами значения p из кривых рис. 2 хорошо укладываются в координатах $\ln p$ и $1/T$ на прямую, по наклону которой была определена энергия термической активации E , которая оказалась равной 0,3 eV.

Кривая б рис. 1 получена после того, как ZnS—Cu-фосфор выдерживался в темноте по прекращении возбуждения, производившегося при температуре жидкого кислорода, в течение 5 мин. Кривая в получена при таких же условиях возбуждения, по прекращении которого ZnS—Cu-фосфор облучался инфракрасным светом (максимум прозрачности фильтра при $\lambda \approx 1,5 \mu$) в течение 5 мин. Из сравнения

кривых видно, что чувствительность отдельных пиков к инфракрасному свету примененной спектральной области различна.

К моменту оформления данной статьи была опубликована работа Гарлика и Уилкинса (⁴), в которой также устанавливается влияние условий возбуждения на форму кривых температурного высвечивания ZnS — Cu-фосфора.

В своей работе Гарлик и Уилкинс считают, что при слабом возбуждении электроны должны при наличии повторной локализации главным образом застревать на глубоких уровнях и, следовательно, отношение интенсивности свечения при высокой температуре к интенсивности свечения при низкой температуре должно при слабом возбуждении значительно превышать подобное отношение при сильном возбуждении, между тем как получаемое ими на опыте различие незначительно. На этом основании Гарлик и Уилкинс утверждают, что в ZnS — Cu-фосфорах отсутствует явление повторной локализации электронов на акцепторных уровнях.

Однако, если учесть, что глубокие акцепторные уровни составляют в ZnS — Cu лишь небольшую долю общего числа малых уровней, то станет очевидным, что указанное выше различие в интенсивностях свечения при слабом и полном возбуждении может оказаться незначительным и при наличии повторной локализации электронов на акцепторных уровнях.

Таким образом, экспериментальные данные, полученные Гарликом и Уилкинсом, еще недостаточны для обоснования их теоретического построения о механизме свечения ZnS — Cu, основанного на утверждении об отсутствии повторной локализации электронов на акцепторных уровнях.

В заключение считаем своим приятным долгом выразить благодарность В. Л. Левшину и А. А. Черепневу за любезное представление образцов ZnS — Cu-фосфоров.

Институт физики
Саратовского государственного университета

Поступило
11 VI 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. Л. Кац и Р. Е. Соломонюк, ДАН, **24**, 682 (1939). ² J. T. Randall and M. Wilkins, Proc. Roy. Soc., A, **184**, 366 (1945); F. Williams and H. Eyring, J. Chem. Phys., **15**, 289 (1947); М. Л. Кац, ДАН, **58**, 1935 (1947). ³ В. В. Антонов-Романовский, Изв. АН СССР, сер. физ., **10**, 477 (1946). ⁴ W. Wilkins and G. Garlik, Nature, **161**, 565 (1948).