

К. В. ШАЛИМОВА

## СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И ИЗЛУЧЕНИЯ ОКСИ ЦИНКА

(Представлено академиком Д. В. Скобельцыным 10 IV 1951)

Пленки окиси цинка готовились обычным способом. На стенку кварцевой пробирки при давлении  $10^{-4}$ — $10^{-5}$  мм рт. ст. возгонялся химически чистый цинк. Затем пробирка заполнялась воздухом и цинковое зеркало прогревалось. Таким способом, меняя температуру нагрева, можно приготовить пленки окиси цинка с различным содержанием избыточных против стехиометрического состава атомов цинка. Люминесцентная способность окиси цинка, как известно из литературных данных <sup>(1)</sup>, обусловлена наличием в ней избыточных атомов цинка. Наши опыты показали, что пленки в зависимости от концентрации активатора — атомов цинка — дают зеленое, зелено-голубое, голубое или желто-оранжевое свечение. Косвенными опытами нами было установлено, что зеленое свечение соответствует малому содержанию цинка, зелено-голубое — большему, а пленки, обнаруживающие желто-оранжевое свечение, имеют весьма большую концентрацию избыточных атомов цинка. Кроме того, можно изготовить нелюминесцирующие пленки окиси цинка. Были сфотографированы спектры поглощения и излучения пленок окиси цинка при комнатной температуре, при температуре жидкого воздуха и при температурах выше комнатной. Спектры поглощения фотографировались напросвет. Источником света служила криптоновая лампа; время фотографирования измерялось долями секунды. В настоящей статье излагаются полученные результаты исследования и возможное объяснение фотолюминесценции ZnO.

1. Пленка с зеленым свечением. На спектрограмме рис. 1 А и на рис. 2 А приведен спектр поглощения нелюминесцирующей пленки окиси цинка. Как видно из этих рисунков, поглощение окиси цинка находится в ультрафиолетовой области спектра и имеет максимум при 2480 Å. Длинноволновый конец полосы поглощения простирается до 4000 Å. (см. вклейку к стр. 1193). На спектрограмме рис. 1 Б и на рис. 2 Б дается спектр поглощения пленки с зеленым свечением. Как следует из рисунков, у окиси цинка при наличии в ней избыточных против стехиометрического состава атомов цинка появляется дополнительное поглощение, принадлежащее активатору и расположенное на длинноволновом крае фундаментальной полосы. Полоса поглощения активатора имеет два максимума: длинноволновый при 3750 Å и коротковолновый при 2820 Å. При температуре жидкого воздуха (спектрограмма рис. 1 В и рис. 2 Б, кривая 2) полосы поглощения активатора становятся уже и интенсивней. Максимумы смещены в сторону коротких длин волн примерно на 60 Å.

На спектрограмме рис. 1 Г представлен спектр поглощения пленки окиси цинка различной толщины. Верхняя часть снимка соответствует толстой части пленки, которая при данной экспозиции фотографирования поглощает весь падающий на нее свет. Эта часть снимка похожа на спектр поглощения порошка окиси цинка, снятый при диффузном рассеянии <sup>(2)</sup>. Свечение пленки окиси цинка при комнатной температуре

зеленое. При температуре жидкого воздуха люминесценция желто-зеленая. Спектр излучения, изображенный на рис. 2 В, имеет четыре максимума при 4950, 5350, 5900 (наиболее интенсивный) и 6400 Å.

Таким образом, наши исследования приводят к заключению, что у люминесцирующей окиси цинка имеется дополнительное поглощение, обусловленное поглощением активатора. Эта полоса ошибочно принималась за фундаментальную полосу вследствие того, что поглощение промерялось на толстых пленках (3) или на порошках окиси при диффузном рассеянии (2). Наличие полосы поглощения активатора, резко от-

деленной от собственной полосы чистой окиси цинка, свидетельствует о том, что процессы поглощения протекают в самом активаторе, т. е. в избыточном атоме цинка, в результате чего

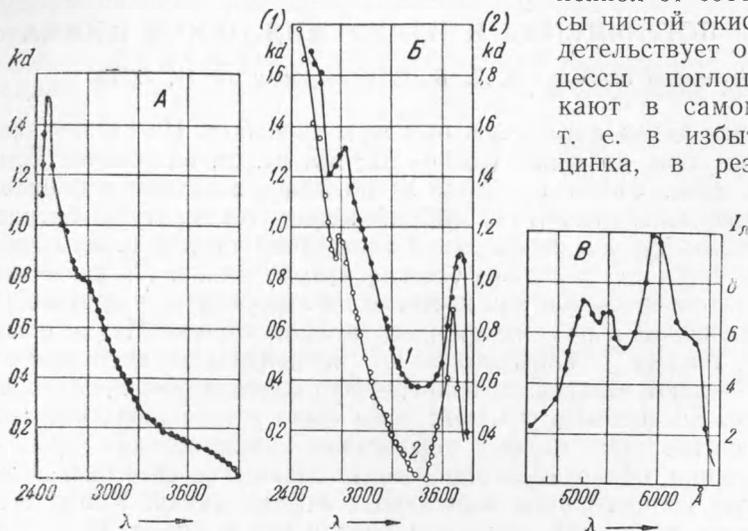


Рис. 2

происходит его фотовозбуждение. В этом случае спектры поглощения атома цинка, находящегося в решетке фосфора, можно сопоставить со спектрами свободного атома цинка. При сопоставлении можно ограничиться рассмотрением только резонансных переходов, так как возбуждение оптическое. Между избыточным атомом цинка и полем решетки окиси цинка будет проявляться взаимодействие, приводящее к значительному искажению атома цинка. Это взаимодействие видоизменит атомные уровни, сделав их подобными молекулярным уровням, и, кроме того, уменьшит расстояние между ними (4). Экспериментальным подтверждением этого является большая ширина полос поглощения и излучения активированных фосфоров в сравнении с линиями свободного атома, а также появление значительного расхождения положения полос поглощения и излучения. Схематическое изображение энергетических уровней свободного атома цинка и избыточного атома, связанного с решеткой окиси цинка, представлено на рис. 3 А и Б. Длинноволновый максимум поглощения 3750 люминесцирующей окиси цинка может быть приписан переходам электрона в деформированном атоме цинка с основного уровня  $4s^{21}S_0$  на уровень возбуждения  $4s4p^3P_1$ . Коротковолновый максимум 2820 Å появляется в результате переходов на уровень  $4s4p^1P_1$ . Неизменность цвета фотолюминесценции пленки окиси цинка (зеленый) при облучении светом в области длинноволновой и коротковолновой полосы поглощения активатора может быть в том случае, если излучение происходит при переходе электрона в активаторе — атоме цинка — с уровня  $4s4p^3P_1$  на уровень  $4s^{21}S_0$ . Тогда переходы между уровнями  $4s4p^1P_1$  и  $4s4p^3P_1$  должны быть неоптическими или с излучением инфракрасной радиации. Следует указать что у ZnO имеется инфракрасная люминесценция (3).

2. Пленка с зелено-голубым свечением. У пленки с зелено-голубым излучением полосы поглощения активатора, как это видно из спектрограммы рис. 1 Д и на рис. 4 А, шире, чем у пленки с зеленым свечением. Рост концентрации активатора привел не только к расширению области поглощения, но и к ее усложнению. В коротковолновой полосе, кроме максимума 2820 Å, проявляются еще два дополнительных при 2620 и 2980 Å. Полоса излучения та же, что и пленок с зеленым свечением, только относительная высота максимума 4950 Å больше остальных.

3. Пленка с желто-оранжевым свечением. Спектр поглощения пленки окиси цинка с весьма большим содержанием активатора представлен на спектрограмме рис. 1 Е, Ж и на рис. 4 Б, В. В этом случае полосы поглощения избыточных атомов цинка имеют триплетный характер. Особенно это хорошо видно при температуре жид-

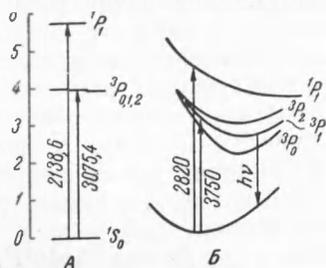


Рис. 3

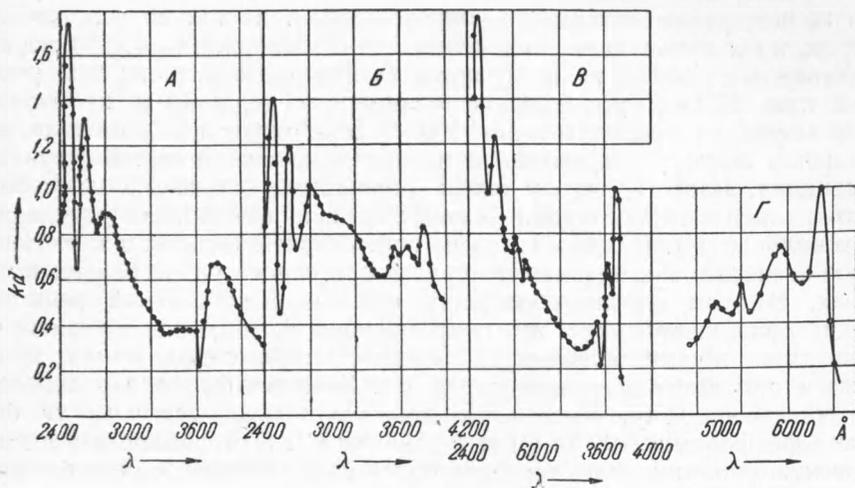


Рис. 4

кого воздуха (спектрограмма рис. 1 Ж и кривая поглощения В). При комнатной температуре в длинноволновой полосе максимумы приходятся на 3550, 3660 и 3800 Å; в коротковолновой области максимумы те же (2620, 2820, 2980 Å), что у пленки с зелено-голубым свечением. При температуре жидкого воздуха наблюдается смещение максимумов в сторону коротких волн, достигающее для всех максимумов 20—40 Å. Для максимума 3800 Å смещение составляет около 100 Å. При температуре выше комнатной полоса поглощения, принадлежащая активатору, расширяется и смещается в красную часть спектра. Это можно видеть из спектрограммы рис. 1, на которой представлено поглощение при комнатной температуре (К), при температуре порядка 250° (И) и при температуре около 400° (З). В полосе излучения проявляются те же максимумы, что и у пленок с зеленым и зелено-голубым свечением; максимум 6400 Å выше остальных (рис. 4 Г). При температуре жидкого воздуха интенсивность люминесценции пленки сильно увеличивается; окраска свечения не изменяется.

В исследуемых нами пленках окиси цинка усложнение спектра поглощения, вероятно, вызвано расщеплением (триплетным) уровней возбуждения активатора, атома цинка,  $4s4p^1P_1$  и  $4s4p^3P_1$  под действием не-

симметричного поля решетки фосфора при введении в последнюю большого количества активатора. Подобный эффект расщепления уровней возбуждения активатора при изменении концентрации примеси наблюдается у щелочно-галогидных фосфоров, активированных таллием<sup>(5)</sup> и у галогидно-серебряных солей, содержащих избыточные атомы серебра<sup>(6)</sup>. Три максимума в полосе излучения окиси цинка 4950, 5350 и 5900 Å обусловлены, скорее всего, триплетным расщеплением уровня  $4s4p^3P_1$ , а максимум 6400 Å вызван переходами электрона с уровня  $4s4p^3P_0$  на основной  $4s^2S_0$ , запрет для которых нарушен. Этот уровень в поглощении атома цинка, расположенного в решетке фосфора, может не проявиться, так как у свободного атома энергетическое расстояние между уровнями  $4s4p^3P_1$  и  $4s4p^3P_0$  измеряется сотыми долями электрон-вольта. В силу различного взаимодействия поля решетки фосфора с уровнями  $4s4p^3P_1$  и  $4s4p^3P_0$  глубина потенциальных кривых этих уровней может быть различной<sup>(4)</sup>. Следовательно, в излучении они будут энергетически отделимы. Это предположение находит подтверждение в различном поведении полос поглощения при изменении температуры фосфора. При температуре жидкого воздуха длинноволновый максимум 3800 Å испытывает более сильное смещение, чем остальные.

Интересно, что изменение окраски свечения окиси цинка при увеличении концентрации активатора сопровождается не только усложнением спектров, но и изменением положения длинноволновой полосы поглощения. У пленки с малой концентрацией активатора максимум был расположен при 3750 Å, у пленки с большим содержанием избыточных атомов цинка он приходится на 3660 Å. Этот сдвиг положения полосы поглощения может быть вызван изменением кристаллической структуры окиси цинка. Известно, что у окиси цинка имеется две модификации решеток: низкотемпературная — кубическая и высокотемпературная — гексагональная<sup>(7)</sup>. Пленки с малым содержанием активатора, имеющие зеленое свечение, как правило, готовятся при относительно низких температурах. В этом случае образуется фосфор с кубической решеткой. Пленки, обнаруживающие желто-оранжевую фотолюминесценцию, что соответствует весьма большому содержанию избыточных атомов цинка, готовятся при высоких температурах<sup>(3)</sup>. Решетка фосфора в основном будет гексагональной. Косвенным доказательством этого могут быть опыты с фосфорами  $ZnSCu$ <sup>(8)</sup> и  $AgJ - Ag$ <sup>(9)</sup>. Эти фосфоры, имеющие кубическую решетку, дают свечение более длинноволновое, чем фосфоры с гексагональной решеткой. В свете этих предположений можно найти объяснение различного положения максимумов в спектре излучения пленок окиси цинка, приготовленных нами и Ф. И. Вергунас и Ф. Ф. Гавриловым<sup>(3)</sup>. Мы работали с образцами пленок окиси цинка, изготовленных при более низких температурах, чем в опытах указанных авторов.

Физический институт им. П. Н. Лебедева  
Академии наук СССР

Поступило  
28 III 1950

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. М. Кудрявцева и Г. И. Синяпкина, Уч. зап. ТГУ, №3, 33 (1948); Ф. И. Вергунас и Г. К. Привалова, Тр. СФТИ, 24, 191 (1947). <sup>2</sup> В. М. Кудрявцева, Изв. АН СССР, сер. физ., 8, 115 (1949); В. М. Кудрявцева и Г. И. Синяпкина, ДАН, 59, 1411 (1946); G. F. J. Garlick, Luminescent Materials, Oxford, 1949. <sup>3</sup> Ф. И. Вергунас и Ф. Ф. Гаврилов, Тр. СФТИ, 24, 181 (1947); 26, 146 (1948); ЖЭТФ, 18, 229 (1948). <sup>4</sup> F. Seitz, Journ. Chem. Phys., 6, 150 (1938). <sup>5</sup> К. В. Шалимова, Тр. СФТИ, 24, 204, 209 (1947); 28, 129, 357 (1949); ДАН, 61, 1030 (1948); 66, 625, 851 (1949); 70, 225 (1950); 71, 651 (1950); О. В. Фиалковская, ДАН, 60, 49 (1948). <sup>6</sup> К. В. Шалимова и А. В. Белкина, ЖЭТФ, 21, 326 (1951). <sup>7</sup> А. Ф. Уэллс, Строение неорганических веществ, М., 1948; Б. Ф. Ормонт, Структуры неорганических веществ, М., 1950. <sup>8</sup> В. Л. Левшин и И. В. Вейц, ЖЭТФ, 20, 411 (1950); H. W. Lovgrenz, An Introduction to Luminescence of Solids, London, 1950. <sup>9</sup> G. C. Farnell, R. Hallama and P. C. Burton, Nature, 64, 146 (1949).