

К. В. ШАЛИМОВА

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ СУБЛИМАТ-ФОСФОРОВ СУЛЬФИДА И СЕЛЕНИДА ЦИНКА

(Представлено академиком Д. В. Скобельцыным 23 VII 1951)

Введение

Спектральные характеристики сульфида и селенида цинка служили объектом многочисленных исследований. Однако количественные данные имеются только для спектров излучения, так как измерения поглощения представляли большие трудности из-за порошкообразного вида этих веществ. Эти измерения осуществлялись поэтому обычно методом диффузного отражения⁽¹⁾. В этом случае можно определить поглощение лишь в области его длинноволнового спада, и притом только качественно. Обычно этот спад принимался за начало фундаментальной полосы поглощения. С помощью недавно развитой специальной микроскопической методики, позволяющей получать спектр поглощения отдельных кристалликов, были получены несколько неожиданные результаты. Оказалось, что в области от 3500 до 2700 Å у ZnS — Zn-фосфора два максимума поглощения — при 3340 и 3130 Å⁽²⁾.

Разработанная нами методика измерения поглощения заключалась в измерении поглощения (на просвет) тонких сублимированных слоев фосфоров. Такой метод позволял также, в отличие от других, весьма просто варьировать концентрацию активатора в очень широких пределах.

Результаты эксперимента

а) Сублимат-фосфор, приготовленный из Zn и S. Изготовление ZnS-сублимат-фосфора проводилось следующим образом. При давлении порядка 10^{-5} мм рт. ст. на стенку кварцевой пробирки сублимировался химически чистый цинк. Затем пробирка отключалась от вакуумной установки, и цинковое зеркало прогревалось в парах серы. В результате прогрева цинк сульфидировался, образуя местами белую пленку и пленку, имеющую разную окраску в проходящем и отраженном свете. Последнее обстоятельство указывает на присутствие коллоидных частиц металла. Люминесценция наблюдалась у пленки, имеющей белую окраску. Цвет свечения желто-оранжевый, более желтый, чем свечение ZnO—Zn⁽³⁾. При температуре жидкого воздуха интенсивность свечения резко возрастает. Длительное послесвечение не было обнаружено. Люминесцирующую пленку можно получить при одновременной возгонке цинка и серы.

На спектрограмме рис. 1 (см. вклейку) и на рис. 2 приведены спектры поглощения (А) и излучения (Б) пленки ZnS с желто-оранжевым свечением. На рис. 2 по оси ординат отложен относительный коэффициент поглощения kd . В спектре поглощения имеется три максимума: при

2840, 3130 и 3340 Å. Спектр излучения состоит из трех полос с максимумами при 4550, 5350 и 5900 Å, Максимум 5900 Å относительно выше остальных.

На спектрограмме рис. 1 В дается поглощение пленки сульфида цинка с коллоидными частицами.

Можно приготовить белую пленку ZnS, которая не дает свечения. Спектр поглощения нелюминесцирующей пленки представлен на спектрограмме рис. 1 Г и на рис. 2 Б. Как следует из приведенных рисунков, в полосе поглощения чистого ZnS имеются максимумы при 2840 и 3130 Å.

Сублимат-фосфор сульфида цинка был прогрет в атмосфере кислорода. Пленка с коллоидными частицами исчезла. Кроме пленки с желто-оранжевым свечением, которое стало более оранжевым, появилась пленка с ярко зеленой люминесценцией.

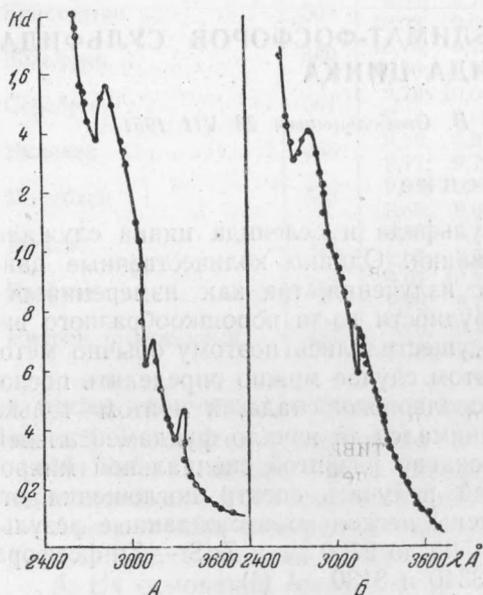


Рис. 2

На спектрограмме рис. 1 Д изображен спектр поглощения прогретой в атмосфере кислорода пленки ZnS с желто-оранжевым излучением. В поглощении, кроме ранее обнаруженных максимумов (2840, 3130 и 3340 Å), появились новые при 3550, 3660 и 3800 Å, характерные для поглощения окиси цинка (3).

б) Сублимат - фосфор, приготовленный из нелюминесцирующего порошка ZnS. Пленка сублимировалась из нелюминесцирующего порошка ZnS. Сублимат-фосфор при комнатной температуре обнаруживал флуоресценцию и при температуре жидкого воздуха фосфоресценцию зеленого цвета. После сублимирования порошок приобрел сероватую окраску и стал светиться зеленым светом.

У пленки с зеленым свечением в спектрах поглощения и излучения (рис. 1 Е) наблюдаются те же максимумы, что и у пленки с желто-оранжевым свечением. В полосе люминесценции относительно высоким является максимум при 5350 Å.

в) Сублимат-фосфор, приготовленный из ZnS — Zn-фосфора. Пленка сублимировалась из ZnS — Zn-фосфора, дающего флуоресценцию с максимумом при 4600 Å (рис. 1 Ж) и фосфоресценцию голубого цвета. У сублимат-фосфора имелось зелено-голубое (рис. 1 З) и местами желто-оранжевое свечение. Длительное послесвечение наблюдалось только при температуре жидкого воздуха у пленки с зелено-голубым излучением. Кроме того, получают пленки белого цвета, не показывающие люминесценции. Спектральные кривые поглощения и излучения пленок, полученных из ZnS — Zn-фосфора, такие, как и у вышеописанных пленок, только в полосе зелено-голубого свечения наиболее интенсивным является максимум при 4550 Å.

г) Сублимат-фосфор, приготовленный из Zn и Se. Для получения пленок селенида цинка использовался кальбаумовский металлический цинк. При возгонке в вакууме селен дает красную пленку. Сублимат-фосфор ZnSe был получен в результате прогрева цинковой пленки в парах селена. Пленка ZnSe обнаруживает ярко красное свечение, особенно интенсивное при температуре жидкого воздуха.

На рис. 1 И представлено поглощение нелюминесцирующей (нижняя часть снимка) и люминесцирующей (верхняя часть снимка) пленки ZnSe. Спектр излучения сублимат-фосфора (рис. 1 К) одинаков со спектром мелкокристаллического порошка ZnSe (1): полоса свечения узкая с максимумом при 6410 Å.

Обсуждение результатов

Как выше было показано, люминесцирующие пленки сульфида цинка можно получить при сульфидировании цинка или при сублимировании порошков нелюминесцирующего ZnS, в котором нет избыточных против стехиометрического состава атомов цинка, и люминесцирующего ZnS — Zn, дающего голубое свечение. Голубая люминесценция приписывается избыточным атомам цинка (5).

Известно, что большинство солей при возгонке в вакууме разлагается с выделением металла, входящего в состав сублимируемой соли. В данном случае ZnS будет разлагаться на цинк и серу. Так как сера более летуча, чем цинк, то, вероятнее всего, в процессе возгонки сульфида цинка происходит обогащение сублимат-фосфора избыточными атомами цинка. Избыточные атомы цинка, связанные с кристаллической решеткой ZnS, будут являться активатором. В том случае, когда сублимированный порошок не содержит избыточных атомов цинка, люминесцирующие пленки будут иметь активатор, полученный в результате разложения ZnS. Когда же сублимируется люминесцирующий порошок, то количество активатора в сублимат-фосфоре будет определяться избыточными атомами цинка, выделившимися в результате разложения соли, и избыточными атомами из возгоняемого порошка. В силу этого можно полагать, что пленки, приготовленные из неактивированного порошка ZnS, содержат меньшее количество активатора, чем пленки, полученные из ZnS — Zn-фосфора.

Кроме того, как следует из результатов нашего опыта, у пленки ZnS имеется три полосы свечения: голубая, зеленая* и желто-оранжевая. С другой стороны, пленки ZnS, отличающиеся по окраске свечения, содержат различное количество активатора. Следовательно, цвет свечения фосфора зависит от концентрации избыточных атомов цинка. Пленки с малым содержанием цинка показывают зеленую люминесценцию.

Увеличение количества активатора сопровождается изменением цвета свечения фосфора: зеленая люминесценция переходит в голубую, а затем в желто-оранжевую. При этом изменение цвета свечения сублимат-фосфора не ведет к изменению спектра излучения, происходит только перераспределение интенсивности люминесценции в максимумах полосы излучения. Этот эффект перераспределения при изменении концентрации активатора наблюдается в ряде фосфоров (3, 7).

В спектре поглощения нелюминесцирующей ZnS-пленки, не содержащей избыточных атомов цинка, как показали наши исследования, имеется два максимума при 2840 и 3130 Å. У люминесцирующего сублимат-фосфора ZnS — Zn, кроме наблюдающихся максимумов в фундаментальной полосе поглощения чистого сульфида цинка, обнаруживается третий максимум при 3340 Å. Следовательно, этот максимум вызван поглощением избыточными атомами цинка. Тогда облучение ZnS — Zn-фосфора светом из полосы с максимумом 3340 Å приводит к поглощению света в самом активаторе, а не в решетке фосфора, как это принято считать (1, 4, 8). В этом случае поглощение избыточного атома цинка в ZnS — Zn-фосфоре можно сопоставить, как это было сде-

* Следует указать, что при определенных условиях приготовления у мелкокристаллического порошкообразного ZnS — Pb-фосфора наблюдается зеленое свечение, которое приписывается избыточным атомам цинка (6).

лано нами для $ZnO - Zn$ (³), с поглощением свободного атома цинка. В решетке фосфора активатор в какой-то мере сохраняет электронную оболочку свободного атома. Полоса поглощения с максимумом при 3340 Å появляется в результате переходов электрона с нормального уровня в избыточном атоме цинка $4s^2\ ^1S_0$ на уровень возбуждения активатора $4s4p\ ^3P_1$. Из сопоставления спектров поглощения атома цинка, находящегося в свободном состоянии и в решетках ZnO и ZnS , следует, что переходы электронов в активаторе с уровня $4s^2\ ^1S_0$ на верхний резонансный уровень $4s4p\ ^1P_1$ должны дать полосу поглощения с максимумом около 2500 Å. Таким образом, коротковолновая полоса поглощения $ZnS - Zn$ -фосфора должна находиться в области собственного поглощения сульфида цинка. Такое своеобразное поглощение избыточных атомов цинка в решетке сульфида цинка и определяет, как нам представляется, его люминесцентные свойства, характерные для так называемых кристалло-фосфоров.

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

Поступило
12 VI 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. H. Gisolf, *Phys.*, **6**, 84 (1939). ² Е. М. Брумберг и Ф. М. Пекерман, *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **13**, 218 (1949). ³ К. В. Шалимова, *АН, 78*, № 6 (1951). ⁴ Н. W. Lovgrenz, *An Introduction to Luminescence of Solids*. London, 1950. ⁵ А. А. Бундель и А. И. Русанова, *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **13**, 173 (1949). ⁶ N. W. Smich and F. A. Kröger, *JOSA* **39**, 661 (1949). ⁷ Ф. Д. Клемент, *Вестн. Ленингр. ун-та*, **4-5**, 38 (1946). К. В. Шалимова, *АН*, **61**, 1031 (1948); Н. Hutten and P. Pringsheim, *Journ. Chem. Phys.*, **16**, 241 (1948); К. В. Шалимова и А. В. Белкина, *ЖЭТФ*, **21**, 326 (1951). ⁸ D. E. Reynolds and C. J. Czyzak, *Phys. Rev.*, **79**, 543 (1950).

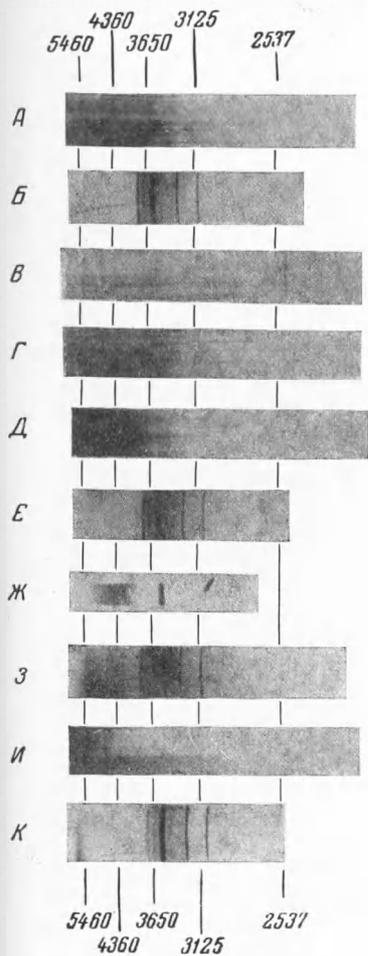


Рис. 1. Спектрограммы спектров поглощения и излучения ZnS — Zn и ZnSe — Zn-фосфоров. А — поглощение пленки ZnS с желто-оранжевым свечением, Б — излучение пленки ZnS с желто-оранжевым свечением, В — поглощение пленки ZnS с коллоидными частицами, Г — поглощение нелюминесцирующей пленки ZnS, Д — поглощение пленки ZnS, прогретой в атмосфере кислорода, Е — излучение пленки ZnS с зеленым свечением, Ж — излучение ZnS — Zn-фосфора, З — излучение пленки ZnS с зелено-голубым свечением, И — поглощение пленки ZnSe, К — излучение пленки ZnSe

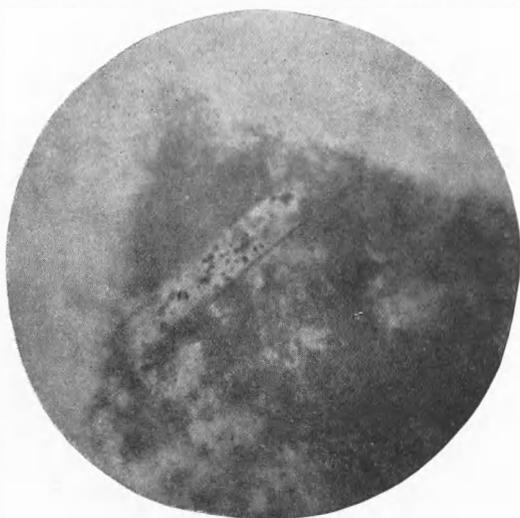


Рис. 2. Крупный кристалл корунда при введении двуокси титана. Температура обжига 1600°, увел. 300, николи ×

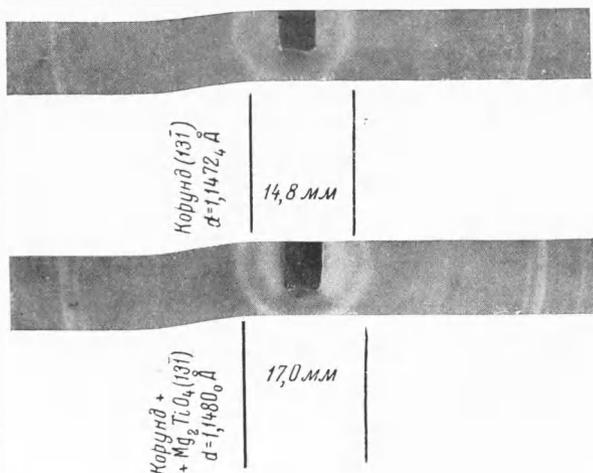


Рис. 3. Увеличение межплоскостного расстояния в кристаллической решетке корунда при введении ортотитата магния