

Н. В. ЖУКОВА

ВЛИЯНИЕ ПЛАВНЯ НА УРОВНИ ЛОКАЛИЗАЦИИ ЭЛЕКТРОНОВ В ZnS — Cu-ФОСФОРЕ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 11 VI 1952)

В явлении люминесценции кристаллофосфоров огромную роль играют локальные уровни, на которых запасаются электроны в процессе возбуждения. Для исследования этих уровней применяется метод температурного высвечивания (¹⁻⁶), дающий возможность установить распределение глубины и числа уровней. Метод заключается в возбуждении фосфора при низкой температуре и последующем измерении яркости его свечения в процессе непрерывного равномерного нагревания фосфора.

Имеется ряд исследований (⁷), посвященных выяснению влияния условий приготовления и состава люминофора на уровни локализации. Однако этот вопрос еще далеко не исчерпан. В настоящей работе методом температурного высвечивания было исследовано влияние щелочногалогенных плавней на образование локальных уровней фосфора. Известно, что электроны локализируются в местах нарушений решетки основного вещества. Естественно предположить, что добавление к составу люминофора, помимо двух компонентов — основного вещества и активатора, третьего компонента — плавня и внедрение атомов плавня в решетку при прокаливании должно сказаться на характере этих нарушений.

Объектом исследования служил ZnS, активированный медью. В качестве плавней применялись LiCl, NaCl и KCl. Прокаливание производилось в кварцевых тиглях в течение 15 мин. при $T = 1100^\circ$. Фосфор возбуждался 10 мин. светом с $\lambda = 365$ м μ . Интенсивность свечения измерялась визуально фотометром.

Для получения температурного высвечивания фосфора нами была сконструирована специальная установка, позволяющая совершенно точно осуществлять прямолинейную зависимость между временем нагревания и температурой возбужденного фосфора. Установка состояла из массивного латунного стержня, помещенного в дьюаровский сосуд. В центре стержня плотно прикреплялась алюминиевая пластинка, служащая подложкой для исследуемых образцов, которые наносились на нее равными слоями толщиной 0,01 мм осаждением из спирта. На всю поверхность стержня наматывалась проволока нагревателя. Для охлаждения образца перед возбуждением в дьюар наливался жидкий азот. Тотчас же после прекращения возбуждения включался ток нагревателя. Температура фосфора изменялась с постоянной скоростью 0,26°/сек.

На рис. 1, 2 и 3 представлены кривые температурного высвечивания ZnS — Cu-фосфора (концентрация меди $6 \cdot 10^{-5}$ г/г) без плавня и с различной концентрацией плавней LiCl, NaCl, KCl (концентрации молярные). Кривая фосфора без плавня имеет три максимума при температурах —132, —52 и +20°, которые соответствуют трем группам

локальных уровней различной глубины. Эта кривая доказывает, что нарушения кристаллической решетки, служащие местами локализации электронов, вызываются не внедрением плавня. Однако, как видно из рис. 1, 2 и 3, присутствие плавня значительно изменяет кривую температурного высвечивания.

Рис. 1 показывает, что введение плавня LiCl в количестве 2% и выше

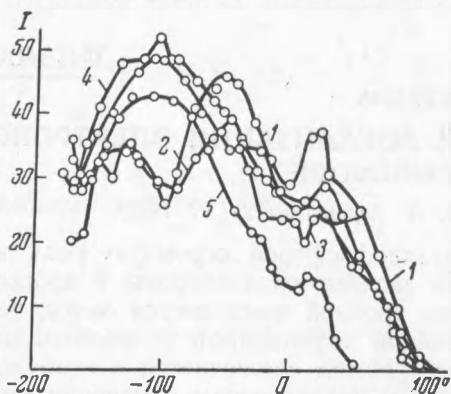


Рис. 1. 1—без плавня, 2—0,4% LiCl, 3—2% LiCl, 4—20% LiCl, 5—50% LiCl

вызывает слияние максимумов кривой температурного высвечивания, которые проявляются совершенно отчетливо, если LiCl отсутствует или введен в очень малых концентрациях. Следы второго максимума, заметные в виде ступеней на кривых температурного высвечивания, сохраняются, однако говорить об интенсивности этого максимума и температуре его положения уже нельзя. Третий максимум проявляется более отчетливо. В дальнейшем при обсуждении кривых температурного высвечивания фосфоров с плавнем LiCl будет рассматриваться суммарный максимум, получившийся от слияния первого и второго, и третий максимум. Плавень NaCl также вызывает слияние максимумов, хотя гораздо слабее, чем LiCl (см. рис. 2). Введение KCl не вызывает слияния максимумов (см. рис. 3). По-видимому, плавни LiCl и NaCl размывают полосы локальных уровней по глубине.

На рис. 4 представлено изменение интенсивности максимумов кривых температурного высвечивания, изображенных на рис. 1, 2 и 3, в функции концентрации плавня. Уже при введении малых количеств плавня наблюдается резкое увеличение интенсивности первого максимума. При концентрации ~ 10 —15% плавня интенсивность первого максимума достигает наибольшей величины. В случае LiCl она возрастает на 50%, в случае NaCl на 51%, в случае KCl на 17%. Затем начинается плавное снижение интенсивности первого максимума, причем плавни LiCl и NaCl вызывают более значительное снижение, чем KCl. Интенсивности второго и третьего максимумов при введении плавней сначала несколько падают, затем вновь нарастают и при концентрациях 15% для KCl, 12% для LiCl и 8% для NaCl достигают наибольшей величины. Третий максимум, например, увеличивается плавнями LiCl, NaCl и KCl на 15, 17 и 27%, соответственно. Наблюдающееся затем снижение интенсивностей второго и третьего максимумов, так же как и подъем, наиболее резко выражено в случае KCl и менее резко в случае NaCl и LiCl.

Кроме изменения интенсивностей максимумов кривых температурного высвечивания, с увеличением содержания плавней происходит также некоторое смещение положения максимумов в сторону высоких

температур. Это смещение происходит за счет слияния максимумов кривой температурного высвечивания, которые проявляются совершенно отчетливо, если LiCl отсутствует или введен в очень малых концентрациях. Следы второго максимума, заметные в виде ступеней на кривых температурного высвечивания, сохраняются, однако говорить об интенсивности этого максимума и температуре его положения уже нельзя. Третий максимум проявляется более отчетливо. В дальнейшем при обсуждении кривых температурного высвечивания фосфоров с плавнем LiCl будет рассматриваться суммарный максимум, получившийся от слияния первого и второго, и третий максимум.

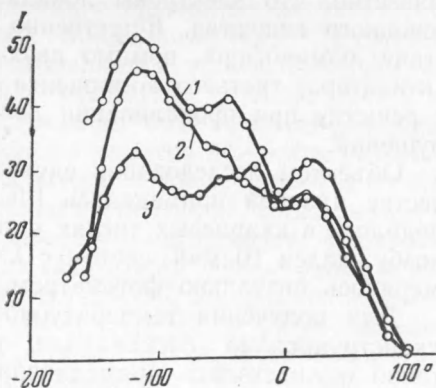


Рис. 2. 1—2,5% NaCl, 2—25% NaCl, 3—50% NaCl

температур. Наибольшее смещение испытывает первый максимум. При увеличении концентрации плавня до 50% плавень LiCl смещает его на 22°, NaCl на 20°, KCl на 36°. Второй максимум испытывает меньшее смещение. 50% NaCl смещает его на 14°, 50% KCl на 22°. Положение третьего максимума при введении плавней LiCl и NaCl не изменяется совершенно, при введении KCl — лишь на 8°.

Следует отметить, что интенсивности максимумов кривой температурного высвечивания в значительной степени зависят от присутствия в люминофоре гасящих примесей. Особенно резко гасятся высокотемпературные максимумы, второй и третий. Как показали наши предварительные опыты, первый максимум гораздо устойчивее к гасящим примесям, чем второй и третий.

Интенсивность каждого максимума характеризует число уровней локализации соответствующей группы, которые заполняются электронами при данных условиях возбуждения. Температура максимума пропорциональна глубине уровней локализации. Из всего сказанного следует,

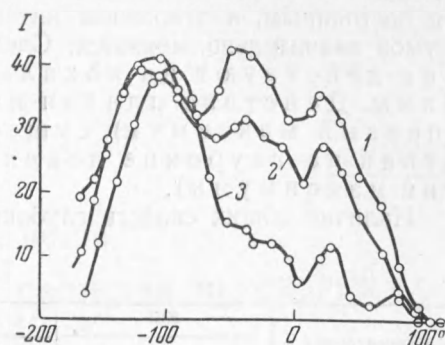


Рис. 3. 1—10% KCl, 2—25% KCl, 3—50% KCl

что введение плавней LiCl, NaCl и KCl не вызывает новых нарушений кристаллической решетки, могущих служить местами локализации возбужденных электронов.

Атомы плавня располагаются возле уже существующих дефектов решетки, являющихся, по видимому, атомами активатора, и значительно влияют на число заполняемых локальных уровней и их глубины. Кроме того, плавни LiCl и NaCl вызывают размывание полос локальных уровней по глубине, в результате чего происходит слияние максимумов на кривой температурного высвечивания.

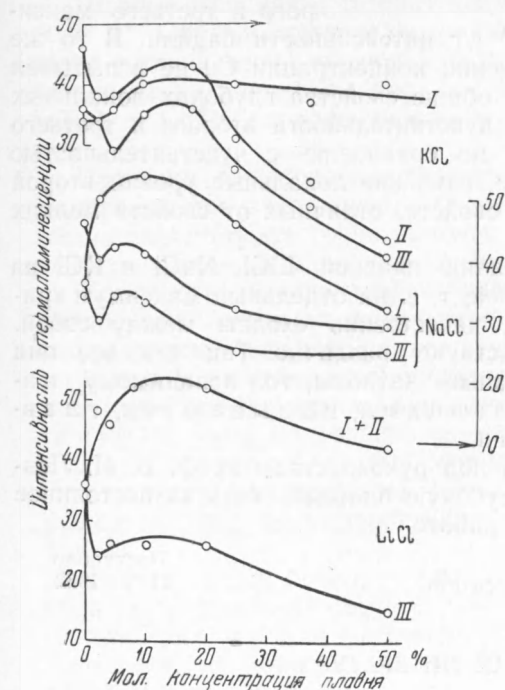


Рис. 4

Сравнение действия плавня на полосы локальных уровней различной глубины, т. е. на отдельные максимумы кривой высвечивания, показывает одинаковое изменение каждым плавнем числа глубоких локальных уровней (интенсивностей второго и третьего максимумов) и совершенно отличное от них изменение числа мелких локальных уровней (интенсивности первого максимума). Как видно из рис. 4, кривые, характеризующие изменение интенсивностей второго и третьего максимумов, идут параллельно. В табл. 1

приведено отношение интенсивностей максимумов кривых температурного высвечивания для четырех концентраций плавней NaCl и KCl. Как видно из таблицы, при введении плавня и увеличении его концентрации отношение интенсивностей второго и третьего максимумов остается постоянным, а отношение интенсивностей первого и третьего максимумов значительно меняется. Следовательно, плавни специфически действуют на локальные уровни различной глубины. Действие плавня на мелкие локальные уровни (первый максимум) существенно отличается от действия на глубокие локальные уровни (второй и третий максимумы).

Наличие общих свойств глубоких локальных уровней было замечено

Таблица 1

Концентрация плавня в %	KCl		NaC	
	I_I/I	I_{II}/I_{III}	I_I/I_{III}	I_{II}/I_{III}
0	0,9	1,3	0,9	1,3
5	1,2	1,3	1,6	1,2
15	1,1	1,2	1,8	1,3
25	1,5	1,2	1,8	1,2
40	2,3	1,2	1,4	1,2

нами также в другой серии опытов при исследовании влияния концентрации активатора Si на кривые температурного высвечивания ZnS — Si-фосфора. При увеличении концентрации Si с $3 \cdot 10^{-6}$ до $3 \cdot 10^{-4}$ г/г наблюдался непрерывный рост интенсивности второго и третьего макси-

мумов. Выше концентрации $3 \cdot 10^{-4}$ г/г интенсивности падали. В то же время первый максимум при изменении концентрации Si не испытывал существенных изменений. Наконец, общие свойства глубоких локальных уровней проявляются и в большей чувствительности второго и третьего максимумов к гасящим примесям по сравнению с чувствительностью первого максимума. Таким образом, глубокие локальные уровни второй и третьей групп имеют ряд общих свойств, отличных от свойств мелких локальных уровней первой группы.

Выше было показано, что влияния плавней LiCl, NaCl и KCl на отдельную полосу локальных уровней, т. е. на отдельный максимум кривой температурного высвечивания, качественно сходны между собой. Однако количественно плавни действуют различно. Так как все они имеют один и тот же анион и разные катионы, то, повидимому, изменения, производимые плавнями, вызываются, главным образом, их катионами.

Настоящая работа выполнялась под руководством проф. В. Л. Левшина, которому автор выражает глубокую благодарность за постоянное внимание и неизменный интерес к работе.

Физический институт
Московского государственного университета
им. М. В. Ломоносова

Поступило
11 VI 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. А. Бриллиантов и З. Л. Моргенштерн, ЖЭТФ, 8, 401 (1938).
² В. Л. Левшин, В. В. Антонов-Романовский, З. Л. Моргенштерн и З. Л. Трапезникова, ЖЭТФ, 17, 949 (1947); Изв. АН СССР, сер. физ., 13, 75 (1949); В. В. Антонов-Романовский, там же, 13, 91 (1949); З. Л. Моргенштерн, ДАН, 58, 783 (1947).
³ М. Л. Кац и Р. Е. Соломонюк, ДАН, 24, 682 (1939); М. Л. Кац, ДАН, 58, 1935 (1947); ЖЭТФ, 18, 501 (1948); 20, 166 (1950); М. Л. Кац и Н. В. Жукова, ДАН, 63, 247 (1948).
⁴ М. Н. Дьяченко, ЖЭТФ, 10, 288 (1940); 17, 124 (1947).
⁵ И. А. Парфианович, Изв. АН СССР, сер. физ., 13, 161 (1949).
⁶ J. T. Randall, M. H. F. Wilkins, Proc. Roy. Soc., 184 A, 366 (1945).
⁷ G. F. J. Garlick, A. F. Wells, M. F. Wilkins, J. Chem. Phys., 17, 399 (1949); J. S. Johnson, F. E. Williams, J. Opt. Soc. Am., 39, 709 (1949); R. H. Bube, Phys. Rev., 80, 655 (1950).