

К. В. ШАЛИМОВА

## ОПТИЧЕСКОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ И ВНУТРЕННИЙ ФОТОЭФФЕКТ ОКИСИ ЦИНКА

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 2 II 1954)

У кристаллофосфоров длительное послесвечение и фототок могут быть вызваны поглощением возбуждающего света в основном веществе фосфора либо центрами люминесценции. Первый тип абсорбции сопровождается переходом электрона из основной полосы в полосу проводимости. При этом центр люминесценции ионизируется, отдавая свой электрон в основную полосу. Второй процесс поглощения может привести к переходу электрона с уровня активатора в зону проводимости. Согласно общераспространенному мнению, наиболее вероятным процессом, приводящим к внутреннему фотоэффекту, у кристаллофосфоров можно считать поглощение света в основном веществе люминофора.

Как при первом, так и при втором процессе поглощения света фосфором возбужденный электрон, испытав ряд повторных прилипаний на уровнях локализации, вступает в рекомбинацию с ионизованным центром свечения. При этом возбужденный электрон вначале совершает неоптический переход на возбужденный уровень центра, а затем с излучением переходит на основной. Имеющиеся экспериментальные факты указывают на наличие у кристаллофосфоров такого двухстадийного процесса (1).

В зависимости от того, где будет происходить в кристаллофосфоре поглощение возбуждающего света, приводящее к появлению электронов в зоне проводимости, кривые спектрального распределения внутреннего фотоэффекта его будут различны. В соответствии с этими двумя крайними случаями, если поглощение света сопровождается процессом ионизации основного вещества люминофора, кривая фототока в зависимости от длины волны возбуждающего света будет повторять ход кривой фундаментальной абсорбции. Если внутренний фотоэффект возникает в результате ионизации центров люминесценции при поглощении ими света, то кривая фототока повторит кривую спектрального распределения поглощения, свойственного самим центрам свечения.

Настоящая работа была проведена с целью установления природы рекомбинационного свечения и фотоэффекта у сублиматфосфоров. В качестве объекта исследования были выбраны пленки окиси цинка, у которых, как известно, при возбуждении светом в полосах поглощения активатора (длинноволновая с максимумом при 3750 Å и коротковолновая при 2840 Å) имеется как флуоресценция, так и фосфоресценция (2). Нелинейная зависимость интенсивности люминесценции окиси цинка от интенсивности возбуждающего света (3) свидетельствует о рекомбинационном механизме длительного послесвечения. Мономолекулярная люминесценция пленок окиси цинка возникает в результате перехода электрона между энергетическими уровнями центра свечения при поглощении им возбуждающего света. Центром свечения является стехиометри-

чески избыточный атом цинка, электронная оболочка которого в поле кристалла испытывает деформирующее воздействие, приводящее к расширению и смещению его энергетических уровней <sup>(2)</sup>.

На одних и тех же образцах пленок окиси цинка нами были измерены спектральные кривые поглощения и фототока. Эти исследования были проведены в зависимости от концентрации активатора. Фотоэлектрическая чувствительность пленок исследовалась методом конденсатора \* <sup>(5)</sup>, а спектры поглощения их измерялись на спектрофотометре типа Бекмана. Пленки окиси цинка надымлялись на кварцевые пластинки при сжигании металлического цинка в тигле на воздухе.

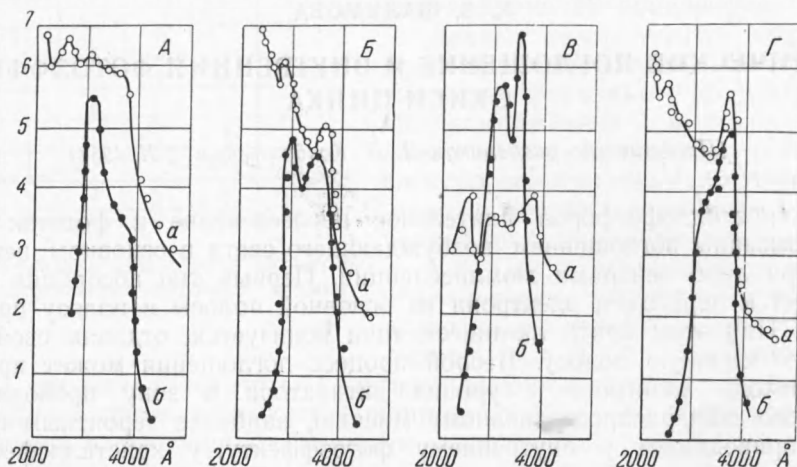


Рис. 1. Спектральное распределение поглощения (а) и фототока (б) пленок  $\text{ZnO-Zn}$ . Относительный коэффициент абсорбции и величина фототока даны в произвольных единицах

Если надымление пленки производится в первый момент горения цинка и кварцевая пластинка расположена над тиглем, в котором горит цинк, получаются нелюминесцирующие и не показывающие фототока пленки. Спектр поглощения надымленной нелюминесцирующей пленки тождественен спектру собственного поглощения окиси цинка, полученной окислением на воздухе металлического зеркала <sup>(2)</sup>. Максимум полосы фундаментального поглощения приходится на 2500 Å.

Надымление пленок можно производить, помещая кварцевую пластинку внутрь тигля на разные расстояния над горящим цинком. Таким способом можно приготовить образцы с различным содержанием активатора. Эти пленки обнаруживают люминесценцию и фототок.

На рис. 1 А представлено спектральное распределение поглощения (кривая а) и фототока (кривая б) пленки окиси цинка с малым количеством активатора. Кривая фоточувствительности повторяет кривую поглощения активатора, на которой в основном проявляется коротковолновой максимум при 3100 Å. В области собственного поглощения (максимум 2500 Å) фототок резко падает, а со стороны длинных волн в области 3700 Å кривая асимметрична за счет намечающегося длинноволнового максимума.

В спектральном распределении поглощения люминесцирующей пленки окиси цинка, содержащей большое количество стехиометрически избыточного цинка, кроме собственной абсорбции, наблюдаются два максимума поглощения активатора — длинноволновой при 3700 Å и коротковолновой 2900 Å (см. рис. 1 Б, кривая а). Спектральная кривая б рис. 1 Б фототока повторяет кривую поглощения активатора.

\* Измерения были проведены на установке Е. К. Пуцейко, которой автор выражает глубокую признательность.

Рис. 1 В дает спектральное распределение поглощения (кривая *a*) и фототока (кривая *б*) надымленной пленки окиси цинка, у которой концентрация активатора подобрана так, что высота коротковолнового максимума фототока больше высоты длинноволнового.

Кривая *a* рис. 1 Г изображает спектр поглощения пленки окиси цинка, коротковолновой максимум 2900 Å которой значительно замаскирован собственной абсорбцией основного вещества. Такое распределение поглощения активатора нашло отражение и на кривой фотоэффекта (кривая *б*). Кривая имеет только длинноволновой максимум 3700 Å, а в области 3000 Å она асимметрична.

Наши результаты измерения фоточувствительности сублимат-фосфора окиси цинка находят подтверждение в опытах Е. К. Пуцейко (<sup>4</sup>). По ее данным, некоторые образцы порошкообразной окиси цинка имеют полосу фототока с двумя максимумами, которые совпадают с промеренными нами.

Таким образом, во всех исследованных нами пленках окиси цинка наблюдается параллелизм между спектральными кривыми поглощения центров свечения и кривыми фототока, а в области фундаментального поглощения основного вещества фоточувствительность падает. Полученный результат свидетельствует о том, что внутренний фотоэффект и, надо полагать, рекомбинационное свечение в сублимат-фосфоре окиси цинка

происходят при поглощении возбуждающего света в центрах люминесценции, образованных стехиометрически избыточными атомами цинка.

Мыслимы несколько процессов ионизации центров излучения. В зависимости от длины волны возбуждающего света электрон с нормального уровня центра переводится на один из его уровней возбуждения. С возбужденного уровня электрон может перейти в зону проводимости термически или за счет энергии, высвобождающейся в результате перестройки системы после поглощения ею кванта света (<sup>5</sup>). Возможно, что электроны центра уходят на локальные уровни, примыкающие к нижнему краю зоны проводимости (<sup>6</sup>). На существование таких энергетических уровней в кристаллах указывает наличие длинноволнового края собственного поглощения вещества решетки. Известно, что чем менее совершенна решетка, тем длиннее край фундаментальной полосы (<sup>7</sup>).

Мы не обсуждаем конкретно, какой механизм ионизации центров излучения осуществляется в сублимат-фосфорах. Для этого пока нет достаточно экспериментальных данных.

Имеется уже немало работ, в которых экспериментально доказывается, что рекомбинационное свечение у кристаллофосфатов появляется в результате ионизации центров люминесценции при поглощении последними возбуждающего света. Это было установлено для щелочно-галогидных монокристаллов (<sup>5</sup>) и их сублимат-фосфоров (<sup>8</sup>), активированных таллием, для кристаллофосфоров ZnS—Zn, Ag, Cu, Co (<sup>9</sup>). Фосфоресценция, обусловленная тепловой ионизацией активатора, наблюдается у щелочноземельных фосфоров с примесью церия при возбуждении светом в полосе поглощения примеси (<sup>1</sup>).

У серебряно-галогидных сублимат-фосфоров фототок и рекомбинационное свечение также, скорее всего, появляются в результате ионизации возбужденных центров излучения. Об этом говорит совпадение кривых спектрального распределения поглощения активатора и фототока. На рис. 2

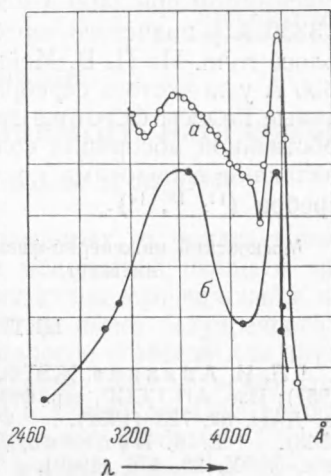


Рис. 2. Спектральное распределение поглощения (*a*) и фототока (*б*) пленки AgJ—Ag

представлены кривые поглощения (кривая *a* наши измерения) и фототока, промеренного Б. А. Барщевским <sup>(10)</sup> (кривая *б*) поликристаллических слоев иодистого серебра. У пленок иодистого серебра имеется две полосы фототока с максимумами при 3350 и 4350 Å, совпадающие с полосами поглощения стехиометрически избыточных атомов серебра <sup>(11)</sup>.

В заключение необходимо отметить, что некоторые авторы неправильно истолковывают результаты измерений фоточувствительности галоидно-серебряных солей. Б. А. Барщевский <sup>(10)</sup> считает, что полоска фототока с максимумом при 3400 Å у хлористого серебра, 3600 Å у бромистого и 4350 и 3350 Å у иодистого серебра вызваны поглощением света в собственной полосе соли. По П. В. Мейкляру <sup>(12)</sup> полоса фототока с максимумом при 4350 Å у иодистого серебра определяется поглощением *F*-центрами. Указанные полосы фототока галоидно-серебряных солей нельзя отнести ни к собственной абсорбции соли, ни к поглощению *F*-центрами, так как они совпадают с полосами поглощения стехиометрически избыточных атомов серебра <sup>(11, 13, 14)</sup>.

Московский инженерно-физический  
институт

Поступило  
18 I 1954

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Л. И. Аникина, ЖЭТФ, 21, 310 (1951). <sup>2</sup> К. В. Шалимова, ДАН, 78, 1127 (1951); Изв. АН СССР, сер. физ., 15, 638 (1951); К. В. Шалимова, Т. П. Беликова, ДАН, 82, 723 (1952). <sup>3</sup> Ф. И. Вергунас, Ф. Ф. Гаврилов, ЖЭТФ, 18, 224 (1948). <sup>4</sup> Е. К. Пуцейко, ДАН, 59, 471 (1948); Е. К. Пуцейко, А. Н. Теренин, ЖФХ, 23, 676 (1949). <sup>5</sup> Л. В. Антонов-Романовский, Тр. ФИАН, 2, 157 (1942). <sup>6</sup> Т. Н. Gisolf, Ann. d. Phys., 6, 3 (1946). <sup>7</sup> R. Hilsch, Zs. f. Phys., 44, 421 (1927); С. М. Москович, Усп. хим., 8, № 5, 719 (1939). <sup>8</sup> Ф. Клемент, Изв. АН СССР, сер. физ., 9, 411 (1945). <sup>9</sup> Е. Крылова, ЖЭТФ, 21 (1951). <sup>10</sup> Б. А. Барщевский, ЖЭТФ, 12, 225 (1942); 16, 815 (1946). <sup>11</sup> К. В. Шалимова, Н. С. Мендаков, ДАН, 82, 575 (1952). <sup>12</sup> П. В. Мейкляр, ДАН, 77, 891 (1951). <sup>13</sup> К. В. Шалимова, А. В. Белкина, ЖЭТФ, 21, 321 (1951). <sup>14</sup> П. Н. Коханенко, Изв. АН СССР, сер. физ., 15, 685 (1951).