

ИЗМЕРЕНИЕ КВАНТОВОГО ВЫХОДА ЭЛЕКТРО- И ФОТО-ЛИМИНЕСЦЕНЦИИ
КРИСТАЛЛОВ $ZnS:Cu$ С Sm , Eu ИЛИ Tm

А. Н. Ботоев, Ю. П. Тимофеев

УДК 535.373

Измерены квантовые выходы электро- и фото-лиминесценции кристаллов ZnS и определено их соотношение. Подтверждено, что возбуждение электролиминесценции происходит в объеме кристалла.

Известно, что в ряде случаев возникает необходимость измерения квантового выхода фотолиминесценции $\eta_{ФЛ}$, имеющего малую величину (единицы или десятые доли процента). В особенности трудно измерить квантовый выход электролиминесценции $\eta_{ЭЛ}$, который бывает еще на 1-2 порядка меньше.

В связи с обнаруженным в работе /1/ свечением в постоянном электрическом поле кристаллов $ZnS:Cu$ со вторым активатором - редкоземельным элементом (Sm , Eu или Tm) возникла необходимость измерения величин $\eta_{ФЛ}$ и $\eta_{ЭЛ}$.

Для измерения $\eta_{ФЛ}$ и $\eta_{ЭЛ}$ мы применили метод интегрирующей сферы, описанной в работе /2/, снабдив ее высоковольтными вводами на напряжение до 3 кВ. Сфера имела два небольших отверстия для ввода возбуждающего света и регистрации лиминесценции и отражающий экран, который мог перекрывать путь прямого прохождения возбуждающего света на фотоприемник. Поверхность сферы и все детали внутри нее покрывались отражающим слоем MgO толщиной ~ 1 мкм.

Фотолиминесценция (ФЛ) кристаллов лучше всего возбуждалась светом с $\lambda = 365$ нм. Однако и в этом случае интенсивность ФЛ наших кристаллов была мала по сравнению с фоном от рассеянного света возбуждения. Это не позволило использовать

для измерения их выхода наиболее точный компенсационный метод /2,3/. Поэтому мы измерили этим методом $\eta_{\text{ФЛ}}$ ряда известных люминесцентных экранов с большими значениями выхода и различным цветом ФЛ. Приемником в этом случае служил неселективный фотодиод типа ФД5Г. Затем с помощью фотоумножителя ФЭУ-14Б сравнивали интенсивности свечения экранов и исследуемых кристаллов и таким образом определяли выход последних. Для устранения фона от рассеянного возбуждающего света на входе ФЭУ устанавливался светофильтр ЗС-8 (или жидкостный на основе $K_2Cr_2O_7$). Для сравнения выбирались люминофоры со спектрами свечения, близкими к спектрам свечения кристаллов: для $ZnS:Cu$, Sm и $ZnS:Cu$, Eu - люминофор $ZnS_{0,5}CaS_{0,5}Ag$ и люмоген красный, а для $ZnS:Cu$, Tm - $ZnS:Ag$.

Выход ФЛ люминесцентных экранов определялся по формуле /2/:

$$\eta_{\text{ФЛ}} = \frac{S_B}{S_{\text{Л}}} \frac{\sigma_{\text{Л}} - \beta}{1 - \beta} R_3.$$

Здесь $S_B/S_{\text{Л}}$ - отношение квантовых чувствительностей фотодиода к возбуждающему (S_B) и люминесцентному ($S_{\text{Л}}$) свету; $\sigma_{\text{Л}} = U_1/U_2$, где U_1 и U_2 - сигналы фотодиода с люминофором в возбуждающем пучке и вне его, соответственно; $R_3 = 0,96$ - коэффициент отражения экрана; β - часть возбуждающего света, не поглощенная люминофором. Величина β была определена по отношению сигналов на фотодиоде при введенном в возбуждающий пучок и выведенном из него люминофоре. При этом свет ФЛ устранялся ультрафиолетовым светофильтром.

Выходящий из сферы световой поток во всех измерениях модулировался с частотой ~ 80 Гц, а электрический сигнал после резонансного усиления регистрировался на цифровом вольтметре.

Результаты измерений $\eta_{\text{ФЛ}}$ для эталонных экранов приведены во втором столбце табл. I. Они, как видно, согласуются с литературными данными (столбец 3), причем наилучшее совпадение наблюдается для люмогена, выход которого был измерен наиболее точно /4/. Точность измерений $\eta_{\text{ФЛ}}$ экранов $\sim 5\%$.

Таблица I

люминофор	$\eta_{\PhiЛ}$, %		λ_{\max} , нм
люминоген красный "К-67", $ZnS_{0,5}CdS_{0,5}:Ag$	54	52 /4/	642
$ZnS:Cu, Pb$	71	75 /5/	550
$ZnS:Cu, Pb$	83	73-96 /5/	525
"К-71", $ZnS:Ag$	64	83 /5/	465

Таблица 2

кристаллы	$\eta_{\PhiЛ}$, %	$\eta_{ЭЛ} \cdot 10^2$, %
$ZnS:Cu, Sm$	2	1,2
$ZnS:Cu, Eu$	0,2	6
$ZnS:Cu, Tm$	6	3

В табл. 2 приведены полученные значения $\eta_{\PhiЛ}$ для кристаллов с наибольшей эффективностью электролюминесценции. Величина $\eta_{\PhiЛ}$ всех исследованных кристаллов оказалась порядка нескольких процентов. Между тем ранее предполагалось, что выход $\eta_{\PhiЛ}$ на порядок больше. Точность измерений в этом случае $\sim 20\%$ от измеряемой величины. Она определяется главным образом неполным соответствием спектров кристаллов и экранов, тогда как разброс значений $\eta_{\PhiЛ}$ для кристаллов с одной и той же концентрацией примесей достигает одного порядка. (Концентрация примесей во всех кристаллах была порядка 10^{18} см^{-3}).

При определении квантового выхода электролюминесценции $\eta_{ЭЛ}$ прежде всего определялся энергетический выход. С этой целью при введенном экране сравнивались сигналы, полученные на ФЭУ

от кристалла и от градуировочного источника (светоизмерительная лампа и монохроматор МПР-2) со спектром излучения, близким к спектру излучения кристалла. Абсолютная мощность градуировочного излучения, поступающего в сферу, измерялась калориметром ИМО-2. Величина $\eta_{эл}$ определялась из экспериментальных значений энергетического выхода $\eta_{ЭН}$ по следующей формуле:

$$\eta_{эл} = \eta_{ЭН} eU/h\nu_{\max}$$

где e — заряд электрона; U — напряжение на кристалле; $h\nu_{\max}$ — энергия фотонов в максимуме спектра излучения.

Результаты измерений $\eta_{эл}$ приведены также в табл. 2. Напряжение для указанных кристаллов было ~ 1820 В. Для всех исследованных кристаллов выход $\eta_{эл}$ оказался порядка $10^{-2}\%$. Такой же порядок величины выхода был получен ранее на установке счета квантов /1/. Отношение величин $\eta_{эл}/\eta_{ФЛ}$ оказалось на порядок больше ожидавшегося и составляет величину $\sim 10^{-2}$.

Наименьшие значения $\eta_{эл}$ и $\eta_{ФЛ}$, которые удавалось измерить на этой установке, равны $2 \cdot 10^{-5}\%$ и $5 \cdot 10^{-2}\%$ соответственно.

Помимо измерений выхода, была предпринята попытка определения места локализации процессов, ответственных за электролюминесценцию. С этой целью различные области кристалла освещались лучом GaAs лазера с $\lambda = 0,91$ мкм и $W = 1$ мВт. Заметное увеличение интенсивности электролюминесценции было обнаружено при освещении средней части кристалла, ширина которого была ~ 3 мм, что по крайней мере на порядок больше ширины лазерного луча. Это подтверждает предположение об объемном характере возбуждения электролюминесценции /1/.

В заключение авторы выражают благодарность Е. Ю. Львовой и М. В. Фоку за обсуждение результатов работы.

Поступила в редакцию

27 июня 1980 г.

После переработки

16 декабря 1980 г.

Л и т е р а т у р а

1. М. В. Фок, Э. В. Девяток, Е. Ю. Львова, Труды ФИАН, 97, 3 (1977).
2. Е. М. Дманов и др., ДАН СССР, 224, 64 (1975).
3. А. Г. Аванесов и др., Квантовая электроника, 6, 2253 (1979).
4. З. Л. Моргенштерн, В. Б. Неуструев, М. И. Эпштейн, ЖПС, 3, 49 (1965).
5. Л. Я. Марковский, Ф. М. Пеккерман, Л. Н. Петошина, Лиминофоры; изд. "Химия", М. -Л., 1966 г.