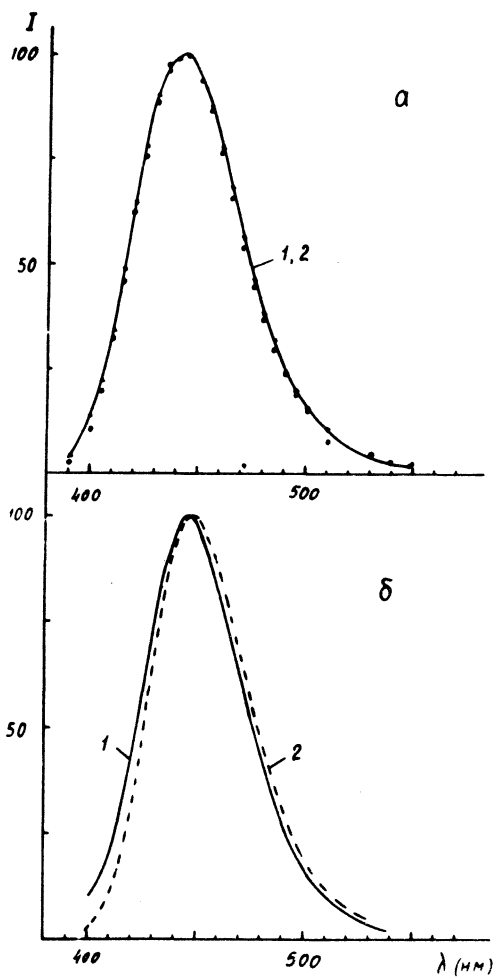


О ПРИЧИНАХ СМЕЩЕНИЯ ПОЛОС ИЗЛУЧЕНИЯ ZnS - ФОСФОРОВ ПРИ ЗАТУХАНИИ И ИЗМЕНЕНИИ ИНТЕНСИВНОСТИ ВОЗБУЖДЕНИЯ

А. М. Гурвич, В. Б. Гутан, М. А. Ильина

В последнее время появился ряд работ, авторы которых рассматривают зеленое излучение фосфоров ZnS-Cu и синее излучение фосфоров ZnS - Ag как результат перехода электронов внутри донорно-акцепторных пар, образованных хаотически распределенными в кристалле атомами активатора (Cu, Ag) и соактиватора (Cl, Al). Доказательством этого считают смещение соответствующих полос в спектре излучения в длинноволновую сторону в процессе затухания и при уменьшении интенсивности возбуждения¹. Однако, эти данные получены при исследовании люминофоров с содержанием активатора, превосходящим на порядок его концентрацию в обычных фото-, катодо- и рентгенолюминофорах. Наше исследование, проведенное при возбуждении люминесценции катодными лучами ($V = 15$ кв), показало, что при оптимальной концентрации активатора* ($\sim 10^{-4}$ г-ат/моль) и условиях получения люминофора, обеспечивающих преобладание центров свечения одного типа, упомянутого смещения не происходит (рис. 1а и 3а) или оно незначительно - менее 0,01 эв (рис. 1б). При повышенной же концентрации активатора оно дей-

* В дальнейшем в символах люминофоров концентрация активатора (в г-ат/моль) указана цифрой перед обозначением активатора.



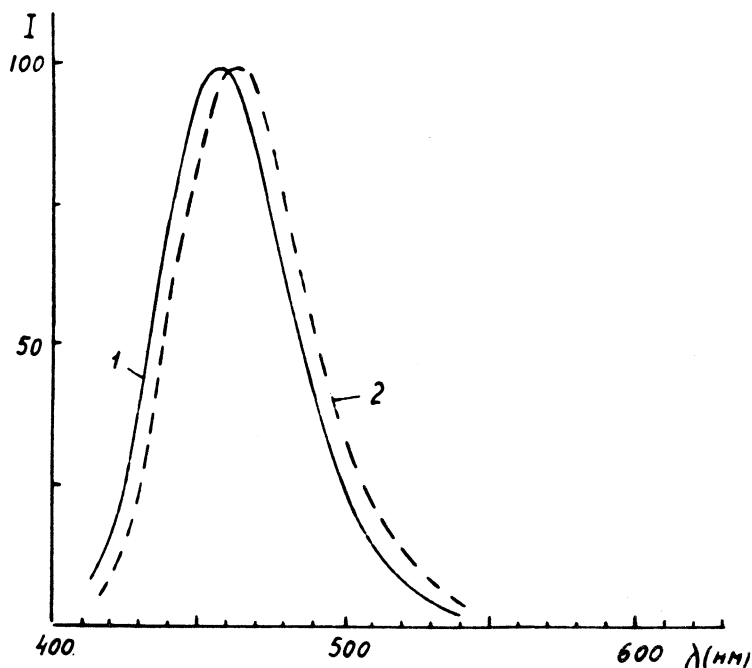
Р и с. 1. Спектры стационарной катодолуминесценции (1) и фосфоресценции (2) люминофора $\text{ZnS} - 1 \cdot 10^{-4} \text{Ag}$, $c_1 - 1100^\circ\text{C}$ при 293°K (а) и 80°K (б). Спектры фосфоресценции измерялись в интервале 0,005–0,01 сек после прекращения возбуждения. Кривые нормированы по максимуму.

ствительно наблюдается, достигая 0,03 - 0,07 эв (рис. 2, 3б). Этот эффект можно было бы приписать наложению на основную полосу излучения зелено-голубой полосы ассоциативных центров в случае $ZnS - Ag^2$ и синей полосы в случае люминофора $ZnS - Cu$. Однако отжиг $ZnS - Ag$, разрушающий ассоциативные центры, и увеличение концентрации активатора в фосфоре $ZnS - Cu$, подавляющее влияние синей полосы, не устраняют смещения.

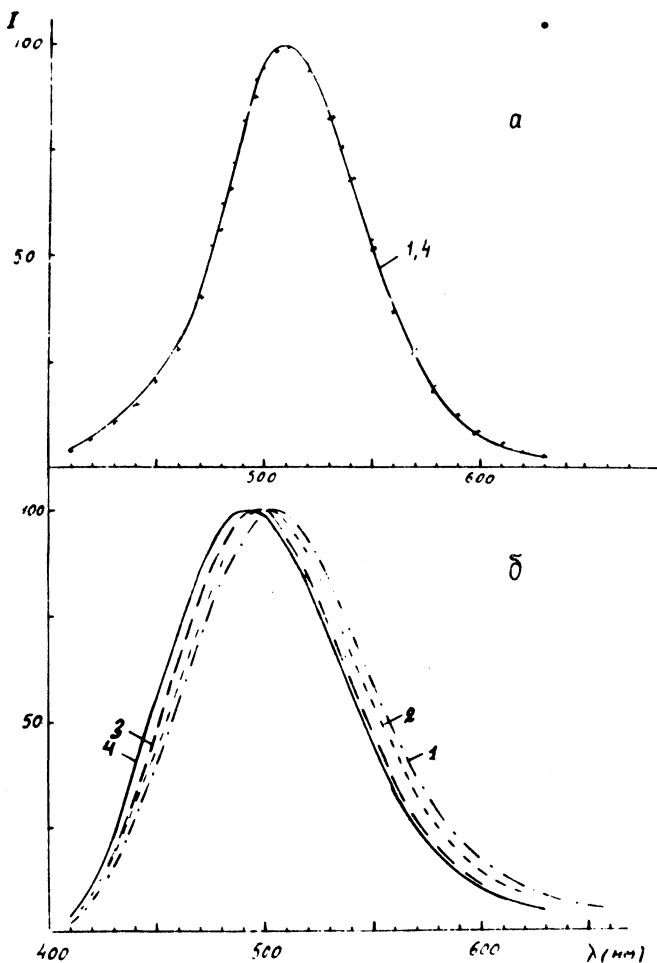
То обстоятельство, что смещение полосы излучения через 0,005 сек после прекращения возбуждения при температуре жидкого азота столь же велико, как и при комнатной температуре, или даже превышает его, указывает на отсутствие связи этого явления с обычным рекомбинационным взаимодействием между центрами свечения. Характер смещения полосы, не изменяющей при этом своей конфигурации, дает основание полагать, что причиной его является наличие в спектре нескольких близко расположенных полос, принадлежащих центрам, сходным друг с другом по природе. Это не связано со структурной неоднородностью, которая может быть обусловлена чередованием слоев с кубической и гексагональной упаковкой атомов, поскольку в случае фосфоров $ZnS \cdot CdS - Cu$, не обладающих такой неоднородностью, все явления подобны описанным для фосфоров $ZnS - Cu$. Так как при "нормальной" концентрации активатора смещение, которое является необходимым признаком излучения донорно-акцепторных пар с различным межпримесным расстоянием¹, не наблюдается, по крайней мере, при комнатной температуре, то нет основания считать что мы здесь имеем дело с такого рода люминесценцией^{*)}.

По нашему мнению, описанное явление, характерное для люминофоров с повышенной концентрацией активатора

*) Возможность перехода электронов при низких температурах с уровня захвата на уровень центра свечения, минуя зону проводимости³, мы не исключаем.



Р и с. 2. Спектры стационарной катодолюминесценции (1) и фосфоресценции (2) люминофора $\text{ZnS} - 5 \cdot 10^{-4} \text{Ag, Cl} - 1100^\circ\text{C}$ при 80°K . Спектр фосфоресценции измерялся в интервале $0,005-0,01$ сек после прекращения возбуждения. Кривые нормированы по максимуму.



Р и с. 3. Спектры катодолюминесценции при 293°К фосфоров $\text{ZnS} - 8 \cdot 10^{-5} \text{Cu, Cl} - 1100^\circ\text{C}$ (а) и $\text{ZnS} - 3 \times 10^{-3} \text{Cu, Cl} - 1100^\circ\text{C}$ (б) при плотности тока (A/cm^2): 1 - $1 \cdot 10^{-9}$, 2 - $5 \cdot 10^{-9}$, 3 - $5 \cdot 10^{-8}$, 4 - $3 \cdot 10^{-7}$. Кривые нормированы по максимуму.

тора, обусловлено тем, что при сближении друг с другом противоположно заряженных дефектов, образованных активатором и соактиватором, усиливается электростатическое взаимодействие между ними и вследствие этого распределение их в кристалле становится в какой-то мере упорядоченным. Следуя теории Дебая-Гюккеля⁴, мы принимаем, что каждый заряженный дефект стремится окружить себя облаком дефектов, обладающим суммарным зарядом противоположного знака. Средняя потенциальная энергия дефекта в таком облаке составляет

$$П = - \frac{e^2 z}{2\epsilon(1 + z r_0)},$$

где $z = [4\pi e^2(n_D + n_A)/\epsilon kT]^{1/2}$, e - заряд электрона,

ϵ - статическая диэлектрическая постоянная ZnS , r_0 - минимальное расстояние между донором и акцептором, n_D и n_A - их средние концентрации, выраженные числами дефектов в 1 см^3 . Если считать, что в ZnS - фосфорах локальные уровни центров свечения образуются вследствие возмущающего действия эффективно заряженного дефекта на окружающую область решетки, то естественно принять, что экранирующее влияние облака дефектов уменьшает возмущение на величину $П$. Соответственно изменяется положение энергетического уровня центра свечения (в работе⁵ подобным же образом учтено влияние концентрации электронов на положение донорного уровня).

Увеличение концентрации активатора и компенсирующего его соактиватора приводит к увеличению $П$ (см. табл. 1). При концентрациях Ag и Cu порядка $5 \cdot 10^{-4}$ и более имеет место сегрегация примесей в области дислокаций, субграниц и вблизи поверхности. Это вызывает резкие колебания концентрации примесей. Изменение ее в пределах одного порядка приводит к колебаниям в положении энергетических уровней центров,

составляющим 0,03–0,04 эв*). Очевидно, что чем больше экранирующее действие положительно заряженного облака дефектов, тем больший положительный потенциал создает оно в месте расположения центра свечения,

Таблица 1

Концентрация активатора (г-ат/моль)	Потенц. энергия П, (эв)
$5 \cdot 10^{-5}$	0,017
$1 \cdot 10^{-4}$	0,022
$5 \cdot 10^{-4}$	0,039
$1 \cdot 10^{-3}$	0,049
$5 \cdot 10^{-3}$	0,070

что должно привести к увеличению эффективного сечения рекомбинации. Следовательно, параллельно с увеличением энергии квантов излучения, обусловленным приближением уровня к валентной зоне, будет увеличиваться скорость затухания. Напротив, центры свечения, дающие более длинноволновое излучение, будут обладать малым эффективным сечением рекомбинации (в фотопроводниках типа CdS они могут играть роль "очувствляющих" центров). Таким образом, становится понятным, почему в процессе затухания полоса излучения смещается в длинноволновую сторону. Уменьшение интенсивности возбуждения приводит к такому же смещению полосы потому, что увеличивается доля участия в излучении каналов медленной рекомбинации – центров, окруженных менее плотным облаком дефектов.

Поступила в редакцию
8 октября 1970 г.

*) Мы здесь пренебрегаем влиянием поля дислокации на форму облака дефектов.

Л и т е р а т у р а

1. K. Era, S. Shionoya, Y. Washizawa, H. Ohmatsu. J. Phys. Chem. Sol. 29, 1827, 1843, (1968).
2. A. M. Gurvich, M. A. Ilina. Proc. Internat. Conference on Luminescence, 1966, Akademiai Kiado, Budapest, 1968, p. 1271.
3. G. Baur, N. Riehl, P. Thoma. Z. Physik, 206, 229 (1967).
4. Н. А. Измайлов. Электрохимия растворов, Изд. Харьковского ун-та, 1959 г., гл. 3.
5. W. W. Harvey. Phys. Rev., 123, 1666 (1961).