

<https://doi.org/10.3176/phys.math.1975.2.09>

УДК 535.37

И. РАММО, Э. ЮРМА

ИК СТИМУЛЯЦИЯ ФОТОПРОВОДИМОСТИ МОНОКРИСТАЛЛОВ ZnS—Cu

Исследованию явления инфракрасной (ИК) стимуляции в ZnS-фосфорах посвящено много работ. В основном это работы по изучению ИК стимуляции люминесценции (см., напр., [1-8]). Значительно менее исследована ИК стимуляция фотопроводимости [9-17].

В настоящей работе исследовалась в основном ИК стимуляция фотопроводимости в монокристалле ZnS—Cu с тем, чтобы получить новые данные об этом явлении, а также выяснить процессы, протекающие в кристаллофосфорах ZnS—Cu при их ИК облучении.

Аппаратура и методика эксперимента

Исследовался монокристалл ZnS, активированный медью методом термодиффузии. Кристалл с размерами $1,1 \times 4,1 \times 9,8$ мм³ находился в наполненном сухим воздухом криостате.

Кристалл возбуждался линией ртути 365 нм, выделенной фильтрами из светового потока лампы СВД-120А. ИК подсветка выделялась из светового потока 300-ваттной кинопроекционной лампы монохроматором СРМ-2 с призмой из LiF.

Интенсивность люминесценции регистрировалась с помощью фотоэлектронных умножителей ФЭУ-17 или ФЭУ-51. Необходимый участок спектра люминесценции выделялся монохроматором УМ-2. При исследовании воздействия ИК излучения или температуры на интенсивность синей, зеленой и красной полос свечения этим монохроматором выделялись узкие участки спектра около 2,73; 2,39 и 1,78 эв соответственно (рис. 1-3).

Для измерения фотопроводимости на кристалл наносились индиевые контакты. Фототок регистрировался автокомпенсационным микровольтнаноамперметром Р325. В некоторых случаях измерения проводились зондовым методом с помощью электрометра УТ-6801*.

Экспериментальные данные

В спектре люминесценции исследуемого монокристалла наблюдаются синяя, зеленая и красная полосы активатора меди. Из рис. 1 видно, что синяя и зеленая полосы свечения и фотопроводимость убывают не только при увеличении температуры (температурное тушение), но и при уменьшении ее. Интенсивность красной полосы зависит от температуры мало.

Влияние ИК излучения на фотопроводимость в стационарном режиме характеризуется величиной

* Этот электрометр разработан и изготовлен в ТГУ под руководством О. Сакса [23].

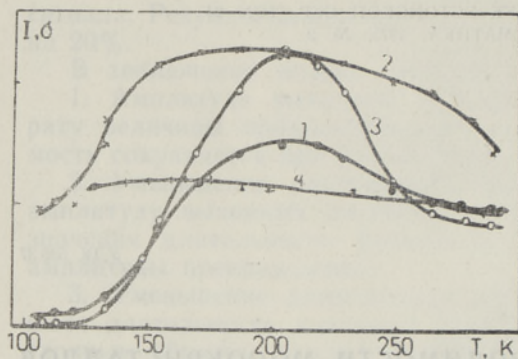


Рис. 1. Зависимость фотопроводимости (1) и интенсивности синей (2), зеленой (3) и красной (4) полос свечения от температуры.

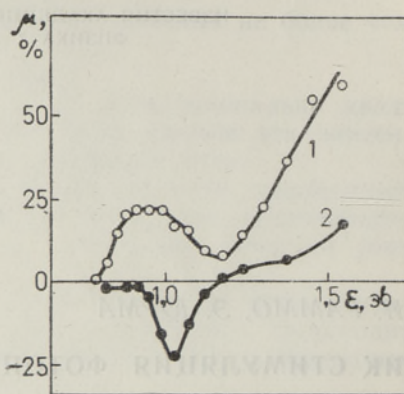


Рис. 2. Спектры воздействия ИК излучения на фотопроводимость при температуре 293 К (1) и 104 К (2).

$$\mu = \frac{\sigma_0 - \sigma}{\sigma_0},$$

где σ_0 и σ — величины соответственно стационарной фотопроводимости под действием коротковолнового возбуждения и при одновременном облучении кристалла коротковолновым и ИК излучением. В случае положительных μ имеем ИК тушение, а в случае отрицательных μ — стационарную ИК стимуляцию фотопроводимости.

При комнатной температуре спектр ИК тушения фотопроводимости исследованного монокристалла (рис. 2) состоит из двух известных полос (см., напр., [9–11]). При температуре 104 К в области коротковолновой полосы наблюдается по-прежнему ИК тушение, а в области длинноволновой полосы появляется стационарная ИК стимуляция фотопроводимости с максимумом около 1,03 эв (рис. 2). Стационарная ИК стимуляция фотопроводимости начинается около 125 К и быстро растет с уменьшением температуры **.

При включении ИК излучения при температурах ниже 140 К становится заметным временной рост фотопроводимости и люминесценции, т. е. их нестационарная ИК стимуляция. Эта стимуляция наблюдается как в режиме стационарного возбуждения, так и после выключения возбуждающего излучения.

Коэффициент нестационарной ИК стимуляции фотопроводимости (люминесценции) определялся как отношение максимального приращения фотопроводимости (интенсивности люминесценции), вызванного ИК облучением, к величине фотопроводимости (интенсивности люминесценции) в момент включения ИК излучения.

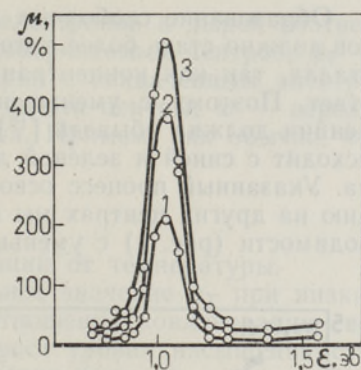
Спектры нестационарной ИК стимуляции синей и зеленой полос свечения и фотопроводимости, измеренные через 30 сек после выключения возбуждающего излучения (рис. 3), а также в стационарном режиме возбуждения, имеют резкий максимум около 1,03 эв и весьма одинаковую форму.

ИК стимуляция красной полосы во время послесвечения была слишком слабой для определения ее спектра, а в стационарном режиме возбуждения ее нам вообще не удалось обнаружить.

** Без предварительного возбуждения кристалл был нечувствителен к ИК излучению.

На рис. 4 ИК стимуляция фотопроводимости характеризуется абсолютной величиной максимального приращения фототока Δi , вызванного ИК излучением. Энергия кванта ИК излучения при этих измерениях

Рис. 3. Спектры нестационарной ИК стимуляции синей (1) и зеленой (2) полос свечения и фотопроводимости (3), измеренные через 30 сек после выключения возбуждающего излучения ($T = 104 \text{ K}$).



была $1,03 \text{ эв}$. Из рисунка видно, что ИК стимуляция достигает насыщения при уменьшении температуры. Этот уровень насыщения медленно растет при увеличении интенсивности возбуждающего излучения.

Приведенная на рис. 4 зависимость фототока i от температуры измерена одновременно с ИК стимуляцией фотопроводимости.

Обсуждение экспериментальных данных

Сходство спектров нестационарной ИК стимуляции люминесценции и фотопроводимости, а также спектра обнаруженной в настоящей работе стационарной ИК стимуляции фотопроводимости (см. кривые на рис. 3 и длинноволновую часть кривой 2 на рис. 2) указывает на то, что первичный процесс для всех этих явлений один и тот же.

ИК стимуляцию люминесценции и фотопроводимости фосфоров типа ZnS большинство исследователей связывают с освобождением электронов из центров захвата (см., напр., [14, 18]).

Естественно предположить, что все названные выше явления в исследуемом ZnS—Cu -монокристалле связаны также с освобождением электронов ИК излучением из центров захвата.

Способность ИК излучения стационарно стимулировать фотопроводимость объясняется легко, если предположить, что эти центры захвата при низких температурах становятся эффективными центрами рекомбинации. Действительно, при понижении температуры время пребывания захваченных электронов на этих центрах, а следовательно, и вероятность рекомбинации на них сильно возрастают. Если теперь облучать кристалл ИК излучением из области $1,03 \text{ эв}$, то электроны выбрасываются из этих центров и эффективность рекомбинации должна уменьшаться. Очевидно, такой механизм и приводит к стационарной стимуляции фотопроводимости.

Эффективность функционирования этого канала рекомбинации и, следовательно, возможность стационарной ИК стимуляции фотопроводимости зависят от наличия в кристалле свободных дырок. Можно указать по крайней мере на две возможности появления свободных дырок в кристалле в случае примесного возбуждения и низких температур (см., напр., [19]). Либо возбуждающее излучение, либо реабсорбция излучения самого кристалла могут переводить электроны из валентной зоны на ионизованные центры свечения.

Способность излучения кристалла освобождать дырки с ионизованных центров свечения подтверждается перекрытием спектров свечения и ИК тушения люминесценции, установленным в работах [20, 21].

Образование свободных дырок вследствие указанных выше процессов должно стать более интенсивным при уменьшении температуры кристалла, так как концентрация ионизованных центров при этом возрастает. Поэтому с уменьшением температуры интенсивность люминесценции должна убывать [19]. Как следует из рис. 1, именно это и происходит с синей и зеленой люминесценцией исследуемого монокристалла. Указанный процесс освобождения дырок и их быструю рекомбинацию на других центрах мы считаем одной из причин падения фотопроводимости (рис. 1) с уменьшением температуры.

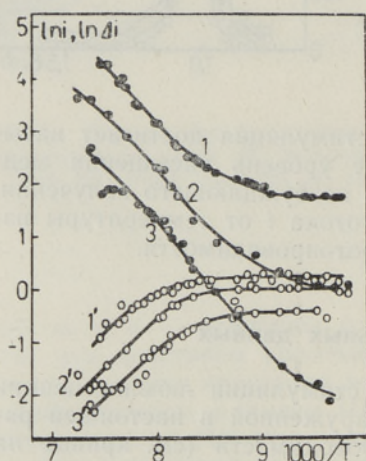


Рис. 4. Зависимость фотопроводимости (i , 2 и 3) и ее нестационарной ИК стимуляции ($1'$, $2'$ и $3'$) от температуры при разных интенсивностях возбуждающего излучения. Отношение интенсивностей возбуждающего излучения при снятии кривых $1(1')$, $2(2')$ и $3(3')$ было соответственно 6,6 : 1,0 : 0,13.

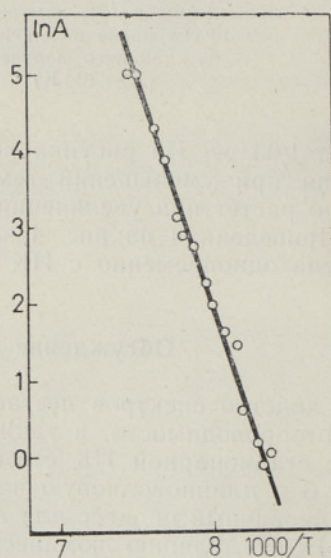


Рис. 5. Зависимость величины $\ln A$ (см. текст) от обратной температуры.

Отметим, что падение интенсивности люминесценции с уменьшением температуры не является всеобщим свойством ZnS-фосфоров. Например, в работе [17], где исследовались ZnS—Cu, Cl-монокристаллы, интенсивность люминесценции при температурах ниже 200 К оставалась постоянной. Таким образом, условия для уменьшения интенсивности люминесценции при убывании температуры возникают не во всех ZnS-фосфорах.

Температурные зависимости фотопроводимости и нестационарной ИК стимуляции фотопроводимости, приведенные на рис. 4, позволяют оценить термическую энергию высвобождения электрона ϵ из центров, ответственных за ИК стимуляцию. Для этого предположим, что максимальное значение приращения фототока, вызванного ИК облучением, пропорционально концентрации электронов n_T на этих центрах.

Нетрудно видеть, что в стационарном состоянии n_T может быть представлена формулой

$$n_T = \frac{N_T}{1 + \frac{\omega}{\gamma N^-} + \frac{\beta_T N^+}{\gamma N^-}}, \quad (1)$$

где N^- и N^+ — концентрации свободных электронов и дырок соответственно; N_T — общая концентрация рассматриваемых центров; β_T — коэффициент рекомбинации свободной дырки с захваченным электроном; γ — вероятность захвата электронов на эти центры; ω — вероятность термического освобождения электрона. Примем, как обычно, что

$$\omega = \omega_0 e^{-\frac{\epsilon}{kT}}$$

Здесь ω_0 — частотный фактор, не зависящий от температуры.

Из формулы (1) видно, что максимальное значение n_T при низких температурах (когда $\omega \rightarrow 0$) зависит от отношения концентрации свободных дырок и электронов. Медленный рост уровня насыщения стимуляции при росте интенсивности возбуждения (рис. 4) согласно формуле (1) показывает, что концентрация электронов возрастает быстрее, чем концентрация дырок. Кроме того, из этого экспериментального факта следует, что роль процесса рекомбинации захваченных электронов уменьшается с увеличением интенсивности возбуждающего излучения.

Применение формулы (1) для определения энергии активации затруднительно, так как концентрация дырок неизвестна. Однако оценка параметра ϵ осуществима, если предположить, что рекомбинацией захваченных электронов можно в расчетах пренебречь, т. е. $\beta_T N^+ = 0$. Нетрудно видеть, что в таком случае выполняется равенство

$$\ln \left[N^- \left(\frac{N_T}{n_T} - 1 \right) \right] = \ln \frac{\omega_0}{\gamma} - \frac{\epsilon}{kT}$$

Сделанное предположение выполняется лучше при наибольшей интенсивности возбуждения из выбранных нами. Поэтому используем эти данные для оценки ϵ . При этом предположим, что концентрация электронов N^- пропорциональна фототоку i .

На рис. 5 представлена зависимость $\ln A = \ln \left[i \left(\frac{N_T}{n_T} - 1 \right) \right]$ от $\frac{1}{T}$, рассчитанная на основе данных, приведенных на рис. 4. Согласно этому рисунку $\epsilon = 0,53$ эв. Эту цифру следует принимать как нижний предел ϵ , так как аналогичный расчет по данным, соответствующим заниженным уровням возбуждения, дал несколько более низкие значения ϵ . Данный результат весьма близок к величине 0,6 эв, полученной на основе измерения ИК стимуляции люминесценции в работе [22].

Выводы

1. Установлено, что ИК излучение способно при низкой температуре вызывать стационарную ИК стимуляцию фотопроводимости. Максимум спектра стимуляции находится около 1,03 эв.

2. Ответственные за ИК стимуляцию центры действуют при низкой температуре, как эффективные центры рекомбинации.

3. Рекомбинация через ответственные за ИК стимуляцию центры возможна в силу того, что при низкой температуре происходит освобождение дырок из центров синего и зеленого свечения за счет реабсорбции собственной люминесценции и/или поглощения возбуждающего излучения.

4. Выдвинуто предположение, что указанный в выводе 3 процесс освобождения дырок обуславливает при уменьшении температуры па-

дение не только интенсивности синего и зеленого свечения, но и фотопроводимости.

5. Энергия термического высвобождения электрона с центров, ответственных за ИК стимуляцию, равна приблизительно 0,53 эв.

ЛИТЕРАТУРА

1. Luchner K. M., Kallmann H. P., Wachter P., Phys. Rev., **129**, 593 (1963).
2. Mason D. E., Rev. Mod. Phys., **37**, 743 (1965).
3. Ребане К.-С. К., Руттас В. И., Ж. прикл. спектроскопии, **2**, 350 (1965).
4. Knobloch J., Kallmann H., Kramer V., Intern. Symposium on Luminescence. The Physics and Chemistry of Scintillators, München, 1966, p. 420.
5. Горюнов В. А., Филина Л. И., Ж. прикл. спектроскопии, **13**, 824 (1970).
6. Ребане К.-С. К., Руттас В. И., Ж. прикл. спектроскопии, **15**, 1030 (1971).
7. Раммо И. Х., Проблемы физики соединений $A^{IV}B^{VI}$, т. II, Вильнюс, 1972, с. 101.
8. Коджеспиров Ф. Ф., Гордиенко Ю. Н., Ж. прикл. спектроскопии, **20**, 76 (1974).
9. Kallmann H., Kramer V., Perlmutter A., Phys. Rev., **99**, 391 (1955).
10. Brozer I., Brozer-Warminsky, J. Phys. Rad., **17**, 791 (1956).
11. Brozer I., Brozer-Warminsky, Z. Electrochem., **61**, 209 (1957).
12. Goldstein V., Dropkin J. J., Phys. Rev., **126**, 966 (1962).
13. Luchner K., Intern. Conf. on Luminescence of Organic and Inorganic Materials, Washington, 1962, p. 596.
14. Горюнов В. А., Левшин В. Л., Ж. прикл. спектроскопии, **3**, 504 (1965).
15. Горюнов В. А., Левшин В. Л., Ж. прикл. спектроскопии, **4**, 256 (1966).
16. Горюнов В. А., Левшин В. Л., Ж. прикл. спектроскопии, **4**, 316 (1966).
17. Kang S. C., Phipps R. V. P., Bube R. H., Phys. Rev., **156**, 998 (1967).
18. Фок М. В., Введение в кинетику люминесценции кристаллофосфоров, М., 1964.
19. Shionoya S., Kallmann H., Kramer V., Phys. Rev., **121**, 1607 (1961).
20. Раммо И., Воолайд Х., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., **18**, 286 (1969).
21. Раммо И. Х., Саар А. М.-Э., Тр. ИФА АН ЭССР, № 36, 249 (1969).
22. Ребане К.-С. К., Докт. дис., Тарту, 1972.
23. Кайтса Э. К., Кирсс Ю. Э., Мадисе Т. В., Рээбен В. А., Сакс О. В. Тр. ВНИИФТРИ, сер. Электрометрия, вып. 10 (40), 18 (1973).

Тартуский государственный университет

Поступила в редакцию
30/IX 1974

I. RAMMO, E. JURMA

ZnS—Cu—MONOKRISTALLIDE FOTOJUHTIVUSE IP STIMULATSIOON

Tehti kindlaks, et madalal temperatuuril (104 K) ZnS—Cu-monokristalli fotojuhtivus suureneb, kui kristalli lisaks lühilainelisele ergutusele ($\lambda = 365 \text{ nm}$) kiiritada infrapunase (IP) kiirgusega. Efektiivsem on kiirgus lainepikkusega $1,20 \mu\text{m}$. Fotojuhtivuse statsionaarse suurenemise seletamiseks oletatakse, et haardetsentrid, millelt IP kiirgus ($1,20 \mu\text{m}$) vabastab elektrone, hakkavad madalal temperatuuril osalema rekombinatsiooniprotsessis. Hinnang näitas, et elektroni termilise vabanemise energia nendelt haardetsentritelt on 0,53 eV. Töös analüüsitakse luminesentsi sinise ja rohelise kiirgusriba intensiivsuse ja fotojuhtivuse kahanemise põhjusi temperatuuri alanedes.

I. RAMMO, E. JURMA

IR STIMULATION OF THE PHOTOCONDUCTIVITY OF ZnS—Cu MONOCRYSTALS

It has been established that the photoconductivity of a ZnS—Cu monocrystal increases if infrared (IR) irradiation is added to excitation by short-wavelength ($\lambda = 365 \text{ nm}$) irradiation. IR irradiation is more effective at a wavelength of $1.20 \mu\text{m}$. To explain the stationary increase of photoconductivity, it is assumed that the traps from which IR irradiation ($1.20 \mu\text{m}$) releases electrons start to participate in the process of recombination at a low temperature. Estimation showed that the energy of the thermal release of electrons from the traps accounts for 0.53 eV. The reasons for a decrease in the intensity of blue and green luminescence and in photoconductivity at a low temperature have been analysed.