

И. РАММО

СПЕКТРЫ ВОЗДЕЙСТВИЯ ИК ИЗЛУЧЕНИЯ НА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ И ФОТОПРОВОДИМОСТЬ ZnS—Cu-МОНОКРИСТАЛЛОВ

Явление инфракрасного (ИК) тушения люминесценции ZnS—Cu-фосфоров исследовалось во многих работах (см., напр., [1–9]).

Спектры ИК тушения, получаемые при комнатной температуре, можно в настоящее время успешно объяснить (во всяком случае качественно) на основе имеющихся представлений о прямом и косвенном механизме ИК тушения люминесценции (см., напр., [9]).

Спектры ИК тушения, получаемые при пониженных температурах, не всегда согласуются между собой. К примеру, спектры ИК тушения синей полосы ZnS—Cu, полученные в работах [10–13], имеют максимум около 0,94 эв и минимум около 1,03 эв. В работе [9] спектр ИК тушения синей полосы, измеренный приблизительно в этой же области температур, получился бесструктурным.

Зеленая полоса ZnS—Cu-фосфоров при низких температурах под действием ИК квантов с энергией менее 1,1 эв, по данным некоторых исследователей, не меняет своей стационарной интенсивности (см., напр., [3]), а по данным других [14], — стационарно стимулируется. Если первый вариант поведения зеленой полосы можно понять на основе обычных представлений об ИК тушении этой полосы, то второму варианту объяснения не предложено.

Несомненно, при выяснении процессов, протекающих при ИК тушении люминесценции, большое значение имеют параллельно проводимые исследования фотопроводимости. Однако данные о таких параллельных исследованиях ИК эффектов в ZnS—Cu-фосфорах приводятся лишь в немногих работах [2, 4, 6, 8].

В настоящей работе исследуется влияние ИК излучения на отдельные полосы свечения и фотопроводимость ZnS—Cu-монокристалла. Целью предпринятых исследований является получение новых данных об этих явлениях и уточнение процессов, протекающих при пониженных температурах в возбужденных ZnS-фосфорах при их ИК облучении.

Экспериментальные данные

Исследовался тот же монокристалл ZnS—Cu и на той же установке, что и в работе [15].

Спектр излучения * исследованного монокристалла (рис. 1) при комнатной температуре состоит из синей (2,71 эв), зеленой (2,36 эв) и красной (1,87 эв) полос свечения. При температуре 105 К четко выделяются лишь синяя (2,78 эв) и красная (1,83 эв) полосы свечения. Все три полосы свечения можно приписать активаторным центрам меди (см., напр., [16, 17]).

* На оси ординат отложено относительное число квантов на единичный интервал энергии.

Влияние ИК излучения на интенсивность люминесценции характеризуется величиной

$$\mu = \frac{I_0 - I_{\text{ИК}}}{I_0},$$

где I_0 и $I_{\text{ИК}}$ — значения соответственно интенсивности стационарной люминесценции под действием коротковолнового возбуждения и при

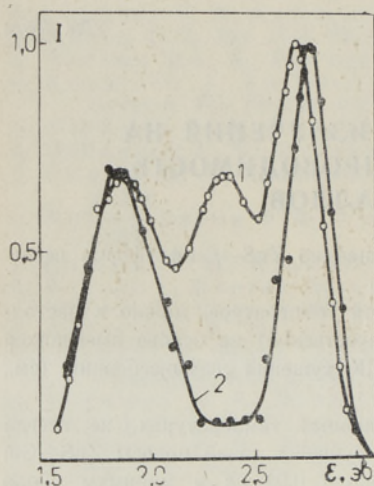


Рис. 1. Спектры свечения ZnS—Cu монокристалла, измеренные при температурах 289 К (1) и 105 К (2). Спектры нормированы.

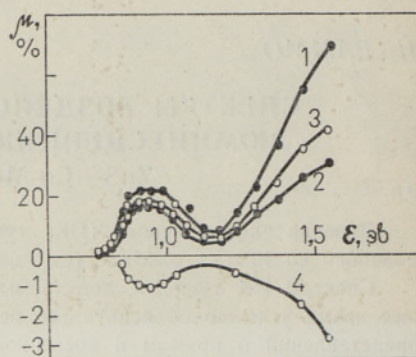


Рис. 2. Спектры ИК тушения фотопроводимости (1), синей (2) и зеленой (3) полос свечения и стационарной стимуляции красной полосы (4) при температуре 293 К.

одновременном облучении кристалла коротковолновым и ИК излучением. Если μ положительна, то имеем ИК тушение, а если μ отрицательна, то — стационарную

ИК стимуляцию люминесценции.

Влияние ИК излучения на фотопроводимость характеризуется аналогичным образом.

Из рис. 2 следует, что при комнатной температуре спектры ИК тушения синей и зеленой полос свечения и фотопроводимости весьма сходны, а спектр стационарной ИК стимуляции красной полосы зеркально симметричен этим спектрам тушения. При низких температурах спектры воздействия ИК излучения на синюю и зеленую полосы свечения и фотопроводимости отличаются друг от друга значительно (рис. 3—5).

Начиная примерно с 125 К появляется стационарная ИК стимуляция фотопроводимости, которая быстро возрастает с уменьшением температуры. Максимум спектра стационарной ИК стимуляции фотопроводимости находится около 1,03 эв (рис. 3). Невозбужденный кристалл был нечувствителен к ИК излучению из этой области спектра.

Стационарная ИК стимуляция с максимумом около 1,03 эв наблюдается также в области зеленой полосы свечения в том же интервале температур, где и стационарная стимуляция фотопроводимости (рис. 4).

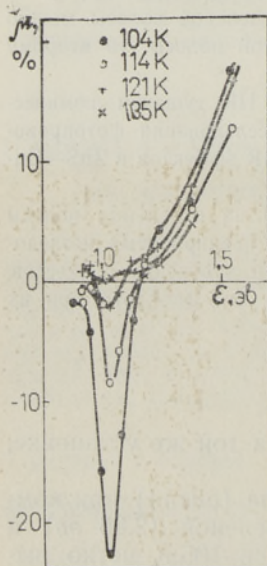


Рис. 3. Спектры воздействия ИК излучения на фотопроводимость, измеренные при разных температурах.

Синяя полоса стационарно не стимулируется, однако при понижении температуры в спектре ИК тушения около $1,03 \text{ эв}$ появляется минимум. Появление и углубление этого минимума происходит опять в том же интервале температур, где возникает стационарная ИК стимуляция фотопроводимости и зеленой люминесценции (рис. 5).

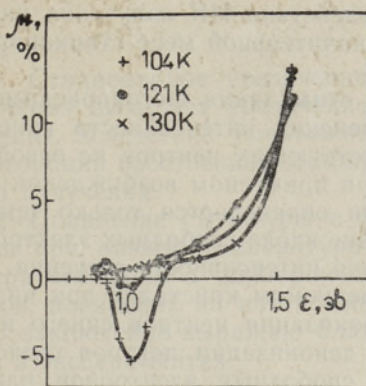


Рис. 4. Спектры воздействия ИК излучения на зеленую полосу свечения, измеренные при разных температурах.

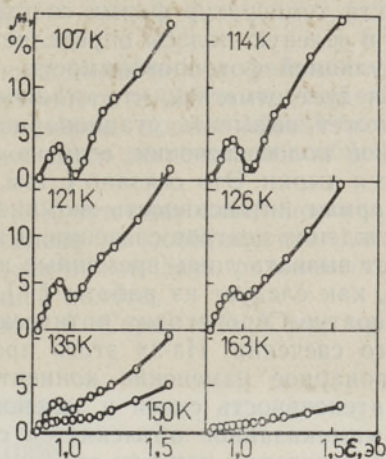


Рис. 5. Спектры ИК тушения синей полосы свечения, измеренные при разных температурах.

Влияние ИК излучения на красную полосу свечения в режиме стационарного возбуждения при температурах ниже комнатной наблюдать не удалось.

Обсуждение полученных данных

Результаты, полученные при комнатной температуре (рис. 2), можно объяснить следующим образом: ИК излучение освобождает с ионизованных центров зеленого свечения дырки, которые затем быстро рекомбинируют на центрах тушения. В результате тушится как зеленая люминесценция, так и фотопроводимость (см., напр., [4, 8]). Синяя полоса свечения тушится из-за т. н. косвенного механизма ИК тушения люминесценции, предложенного в работе [9]. Косвенное тушение возможно вследствие термического освобождения дырок с центров синего свечения. Сказанное выше объясняет сходство всех трех спектров ИК тушения.

Стационарную ИК стимуляцию красной полосы естественно объяснить тем, что часть дырок, освобожденных с центров зеленого и синего свечения, захватывается центрами красного свечения и рекомбинирует с излучением [9]. Таким образом, по отношению к центрам синего и зеленого свечения центры красного свечения оказываются центрами тушения.

Проведенная оценка показывает, что вследствие ИК облучения синяя и зеленая полосы свечения теряют значительно больше квантов (т. е. соответствующие центры теряют больше дырок), чем их добавляется в красной полосе свечения. Следовательно, центры красного свечения не являются единственными центрами тушения.

По мере понижения температуры от комнатной до 170 К возбуждаемый ZnS—Cu-монокристалл становится все менее чувствительным

к воздействию ИК излучения. При этом ИК тушение синей полосы уменьшается значительно быстрее, чем ИК тушение фотопроводимости, что согласуется с предположением о косвенном механизме ИК тушения синей полосы.

Более детально нами исследовалась область температур, в которой наблюдается стационарная ИК стимуляция фотопроводимости. В этой области температур форма спектров воздействия ИК излучения на синюю и зеленую полосы определяется в значительной мере стационарной стимуляцией фотопроводимости.

Следует отметить, что стационарная стимуляция фотопроводимости не может вызывать стационарного изменения интенсивности синей и зеленой полос свечения, если из соответствующих центров не освобождаются дырки. Это связано с тем, что при примесном возбуждении стационарная интенсивность люминесценции определяется только темпом возбуждения центров свечения, и изменение числа свободных электронов может вызвать лишь временные изменения интенсивности свечения. Однако, как следует из работы [15], в исследуемом кристалле при низкой температуре происходит оптическая деионизация центров синего и зеленого свечения. Из-за этого процесса деионизации центров свечения стационарное изменение концентрации свободных электронов влияет на интенсивность синей и зеленой полос свечения.

Вышесказанное объясняется следующим образом. При постоянном темпе ионизации центров свечения возбуждающим излучением увеличение стационарной концентрации свободных электронов приводит к уменьшению концентрации ионизованных центров свечения. В результате этого уменьшается в некоторой мере оптическая деионизация центров свечения, а интенсивность (выход) люминесценции возрастает. Именно такой процесс вызывает, на наш взгляд, стационарную ИК стимуляцию зеленой люминесценции в области 1,03 эв. Увеличение зеленой люминесценции под действием ИК излучения из этой области при температуре 77 К описывалось и ранее [14]. Однако это явление осталось без объяснения. ИК тушение зеленой люминесценции более коротковолновым ИК излучением обусловлено прямым и косвенным ИК тушением.

Форма спектра ИК тушения синей полосы определяется также двумя процессами: во-первых, происходит прямое освобождение дырок с ионизованных центров синего свечения. По нашему мнению, этот процесс определяет форму спектра ИК тушения при температурах 163 и 150 К (см. также [9]). С понижением температуры концентрация ионизованных центров синего свечения возрастает, и в связи с этим растет коэффициент ИК тушения. Во-вторых, при более низких температурах, когда происходит стационарная ИК стимуляция фотопроводимости, становится заметным влияние конкурирующего процесса, полностью аналогичного тому, который вызывает стационарную ИК стимуляцию зеленой люминесценции. Этот процесс обуславливает, по нашему мнению, появление минимума в спектре ИК тушения синей полосы **. Совпадение спектральных областей минимума в спектре ИК тушения синей полосы и максимума в спектре стационарной ИК стимуляции фотопроводимости, а также сходная температурная зависимость этих явлений подтверждает предложенное объяснение.

Итак, экспериментальные данные показывают, что длинноволновая часть спектра ИК тушения синей полосы при низкой температуре мо-

** Вследствие уменьшения концентрации ионизованных центров свечения уменьшается и прямое тушение синей полосы в области 1,03 эв.

жет как не иметь, так и иметь структуру. Однако, как следует из сказанного выше, эта структура не связана с особенностями центра синего свечения. Поэтому можно сомневаться в выводах относительно энергетической структуры центра синего свечения, сделанных в работах [11-13] на основе формы спектра ИК тушения соответствующей полосы.

Выводы

1. Стационарное увеличение фотопроводимости под действием ИК излучения вызывает увеличение интенсивности синей и зеленой полос свечения вследствие уменьшения деионизации, происходящей за счет реабсорбции собственной люминесценции и/или поглощения возбуждающего излучения.

2. Появление структуры в спектре ИК тушения синей полосы свечения при низкой температуре обусловлено не особенностями самого центра свечения, а одновременными действиями двух различных процессов, влияющих на интенсивность синей полосы.

В заключение выражаю благодарность А. Сирку и Э. Юрма за участие в экспериментах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Melamed N., J. Electrochem. Soc., **97**, 33 (1950).
2. Kallmann H., Kramer B., Perlmutter A., Phys. Rev., **99**, 391 (1955).
3. Browne P. E., J. Electronics, **3**, 1 (1956).
4. Brozer I., Brozer-Warminski R., Z. Electrochem., **61**, 209 (1957).
5. Ребане К.-С. К., Савихин Ф. А., Тр. ИФА АН ЭССР, № 14, 276 (1961).
6. Нымм У. Х., Раммо И. Х., Тр. ИФА АН ЭССР, № 18, 107 (1962).
7. Luchner K. M., Kallmann H. P., Kramer B., Wachter P., Phys. Rev., **129**, 593 (1963).
8. Schulz H.-J., Phys. Stat. Sol., **3**, 485 (1963).
9. Раммо И., Воолайд Х., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., **18**, 286 (1969).
10. Knobloch J., Kallmann H., Kramer B., Intern. Symposium on Luminescence. The Physics and Chemistry of Scintillators, München, 1966, p. 420.
11. Власенко Н. А., Коновец Н. К., Проблемы физики соединений А^{IV}В^{VI}, т. II, Вильнюс, 1972, с. 71.
12. Власенко Н. А., Коновец Н. К., УФЖ, **17**, 1590 (1972).
13. Власенко Н. А., Уч. зап. Тартуск. ун-та, вып. 315, 3 (1973).
14. Morehead F. F., J. Phys. Chem. Solids, **24**, 37 (1963).
15. Раммо И., Юрма Э., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., **24**, 195 (1975).
16. Гурвич А. М., Успехи химии, **35**, 1495 (1966).
17. Treptow H., Phys. Stat. Sol., **6**, 555 (1964).

Тартуский государственный университет

Поступила в редакцию
30/IX 1974

1. RAMMO

IP KIIRGUSE MÖJUSPEKTRID ZnS—Cu-MONOKRISTALLIDE LUMINESTSENTSILE JA FOTOJUHTIVUSELE

Uuriti infrapunase (IP) kiirguse mõju ZnS—Cu-monokristalli sinise, rohelise ja punase kiirgusriba intensiivsusele ja fotojuhtivusele sõltuvalt IP kiirguse lainepikkusest. Detailsemalt uuriti madalamate temperatuuride piirkonda, kus fotojuhtivus statsioonarselt stimuleerub IP kiirguse toimel. On antud selgitus mõnede iseärasustele, mis ilmesid IP kiirguse mõjuspektrites vastavalt sinise ja rohelise kiirgusriba intensiivsusele. Järeldatakse, et nende spektrite struktuur madalal temperatuuril pole põhjustatud vastavate kiirgusentrite iseärasustest.

I. RAMMO

**SPECTRA OF INFLUENCE OF IR IRRADIATION ON LUMINESCENCE AND
PHOTOCONDUCTIVITY OF ZnS—Cu MONOCRYSTALS**

The influence of infrared (IR) irradiation on the blue, green and red luminescence and on the photoconductivity of a ZnS—Cu monocrystal has been studied as a function of the wavelengths of IR irradiation. The low temperature region where IR irradiation stationarily stimulates photoconductivity has been studied in greater detail. Some details of the spectra of influence of IR irradiation on the intensity of blue and green luminescence bands have been clarified. It has been concluded that certain details of the structure of these spectra do not depend on the peculiarities of the corresponding luminescence centres.