

И. РАММО, Х. ВООЛАЙД

ИНФРАКРАСНОЕ ТУШЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ФОСФОРОВ ТИПА СУЛЬФИДА ЦИНКА

Введение

Энергетическая диаграмма локальных уровней в запрещенной зоне, ответственных за различные полосы свечения активированных медью фосфоров ZnS, окончательно не установлена. Подробное изучение инфракрасного (ИК) тушения отдельных полос свечения в принципе может привести к обоснованному выбору между различными, порой противоречащими друг другу моделями центров свечения и механизмов ИК тушения в фосфорах типа ZnS.

Для активированных медью фосфоров сульфида цинка характерно синее, зеленое и красное свечение. При этом в зависимости от условий синтеза более отчетливо наблюдается один или другой тип свечения [1-3].

Модель, охватывающая обширный экспериментальный материал о различных полосах свечения и ИК эффектах (ИК люминесценция, ИК тушение люминесценции и фотопроводимости и индуцированное коротковолновым светом поглощение) в ZnS-Cu, предложена Броузером с сотрудниками [4-6]. Они предполагают, что все эти явления связаны с одним и тем же центром, имеющим два локальных уровня вблизи валентной зоны. ИК тушение люминесценции и фотопроводимости объясняется освобождением дырок с однократно ионизованных центров свечения. Однако при этом нужно отметить трудность, возникающую при объяснении механизма ИК тушения синей полосы свечения. Если вслед за названными авторами [4, 6] отрицать возможность освобождения дырок с двукратно ионизованного центра свечения ИК светом, то без дополнительных предположений остается неясной причина тушения синей полосы. При допущении возможности такого освобождения дырок остается непонятным, как уже отмечалось в работе [7], наблюдаемое при экспериментах совпадение спектров ИК тушения синей и зеленой полос свечения [6]. Сходство спектров ИК тушения синей и зеленой полос свечения подчеркивается еще в работе Брауна [8]*.

Подобные трудности возникают при объяснении ИК тушения синей полосы свечения меди на основе системы электронных уровней, приведенной Бьюбом [9]. В этой модели зеленое свечение приписывается двухуровневому центру, как и в модели Броузера, а центр синего свечения считается отдельным образованием (центром типа Шена-Класенса).

По мнению Кюри, основной уровень центра синего свечения идентичен соответствующему уровню центра зеленого свечения. Различный вид спектров свечения обусловлен не различными конечными (основными) состояниями центров, а различиями исходных (возбужденных) состояний. Из модели Кюри непосредственно следует, что спектры ИК тушения синего и зеленого свечения должны быть одинаковыми [10, 11]. Однако в работе [12] обнаружено, что длинноволновый край спектра

* В этой работе, по всей вероятности, был измерен спектр самоактивированной полосы свечения меди, так как медь намеренно в фосфор не вводилась.

ИК тушения синей полосы при температуре 77° К сдвинут на 0,15 эв в более длинноволновую по сравнению с краем тушения зеленой полосы сторону. Этот результат был объяснен автором работы [12] с помощью модели Броузера.

Таким образом, выдвинутые гипотезы полностью не объясняют особенностей ИК тушения синей полосы свечения меди.

В настоящей работе были исследованы при температурах от комнатной до 105° К ИК тушение синего и зеленого свечения и стационарная стимуляция красной полосы свечения меди фосфоров ZnS-Cu ($1 \cdot 10^{-4}$ г/г) и ZnS-Cu ($2 \cdot 10^{-4}$ г/г). Фосфоры были приготовлены по методике Ортмана [13]. Спектры ИК тушения фотопроводимости измерялись при комнатной температуре.

Для интерпретации полученных данных мы предлагаем новый косвенный механизм ИК тушения. Этот механизм позволяет успешно объяснить особенности формы спектра ИК тушения синей полосы свечения. В работе уточнены некоторые особенности схемы электронных уровней активаторного центра синего свечения.

Аппаратура и методика эксперимента

При всех измерениях фосфоры возбуждались линией ртути 365 нм, выделенной из светового потока лампы СВД-120А. Спектры люминесценции измерялись с помощью монохроматора УМ-2 и фотоэлектронных умножителей ФЭУ-17 и ФЭУ-51.

Для определения спектральной зависимости воздействия ИК облучения на отдельные полосы свечения синяя и зеленая полосы выделялись соответственно подобранными фильтрами, а красное свечение в области 1,95 эв — с помощью монохроматора УМ-2. В некоторых опытах (см. рис. 4 и 5) более узкие области из синей и зеленой полос (около 2,80 и 2,32 эв соответственно) выделялись с помощью монохроматора.

Выработанная нами методика (подробнее см. [14]) позволила определить спектр ИК тушения люминесценции в широком интервале длин волн, включая и область, где спектр тушения перекрывается со спектром свечения. Измерения в длинноволновой области спектра проводились обычной методикой.

ИК подсветка выделялась из светового потока 300-ваттной кинопроекционной лампы другим монохроматором УМ-2. При этом рассеянный коротковолновый свет при измерениях в длинноволновой области устранялся дополнительными фильтрами ИКС-3 или КС-19. Спектры ИК тушения приведены к одинаковому числам падающих на образец квантов тушащего света с учетом зависимости величины коэффициента ИК тушения от интенсивности длинноволновой подсветки.

Фосфоры находились в наполненном сухим воздухом криостате, допускающем охлаждение до 105° К.

Спектры фотопроводимости определялись методом фотодиэлектрического эффекта (ФДЭ) с помощью специальной установки [15]. Изменение фотопроводимости определялось по величине изменения емкости конденсатора (с изучаемым фосфором в качестве диэлектрика) под действием излучения [15]. При измерениях ФДЭ значения интенсивностей возбуждения и длинноволновой подсветки были выбраны равными соответствующим значениям при основных экспериментах.

Экспериментальные данные

Как видно из рис. 1 а, б, спектры излучения* обоих изученных фосфоров состоят из нескольких полос. В фосфоре ZnS-Cu ($1 \cdot 10^{-4}$ г/г) основной, преобладающей является зеленая полоса меди с максимумом около 2,34 и 2,36 эв, а в фосфоре ZnS-Cu ($2 \cdot 10^{-4}$ г/г) — синяя полоса меди с максимумом около 2,72 и 2,82 эв, измеренные соответственно при температурах 293 и 105° К.

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

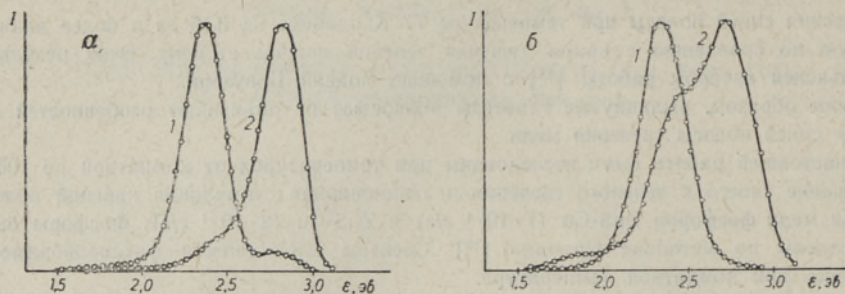


Рис. 1. Спектры свечения фосфоров ZnS-Cu с содержанием активатора меди $1 \cdot 10^{-4}$ г/г (1) и $2 \cdot 10^{-4}$ г/г (2) при температуре 105 (а) и 293° К (б).

Кроме основной зеленой полосы, в спектре фосфора ZnS-Cu ($1 \cdot 10^{-4}$ г/г) заметны слабая синяя и красная полосы активатора меди (рис. 1а). Последняя появляется только при понижении температуры до 105° К. Также и фосфор ZnS-Cu ($2 \cdot 10^{-4}$ г/г), кроме основной, синей полосы меди, имеет при температуре 293° К зеленое и красное свечение (рис. 1б), сильно ослабевающее при понижении температуры до 105° К (рис. 1а). Красное свечение последнего фосфора слишком слабое для точного определения его параметров. Однако, по всей вероятности, эта полоса, как и другие, обусловлена активаторными центрами меди.

Величины стационарного ИК тушения и стационарной стимуляции люминесценции определялись по формуле $\mu = (I_0 - I)/I_0$, где I_0 и I — значения интенсивности люминесценции соответственно при ультрафиолетовом облучении фосфора и при совместном облучении фосфора ультрафиолетовым и ИК светом. Для вычисления коэффициента ИК тушения фотопроводимости, измеренной методом ФДЭ, в формулу вместо интенсивностей свечения люминесценции вводятся соответствующие значения изменения емкости. На рис. 2 и 3 приведены спектральные зависимости величин μ для всех полос свечения и фотопроводимости. Из рисунков видно (кривая 1 на рис. 2а и кривая 2 на рис. 3а), что в длин-

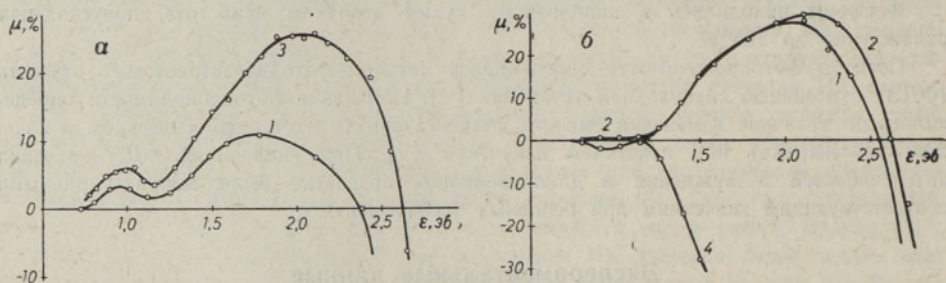


Рис. 2. Зависимость коэффициента ИК тушения зеленой (1) и синей (2) полос свечения, фотопроводимости (3) и стационарной стимуляции красной полосы (4) свечения от энергии кванта длинноволновой подсветки для фосфора ZnS-Cu ($1 \cdot 10^{-4}$ г/г). Температура измерения 293 (а) и 105° К (б).

новолновой области спектры ИК тушения основных полос свечения обоих фосфоров при комнатной температуре весьма сходны, однако они значительно отличаются друг от друга при температуре 105° К (рис. 2б, кривая 1 и рис. 3б, кривая 2).

Спектры ИК тушения зеленой (синей) полосы свечения, являющейся в фосфоре ZnS-Cu ($1 \cdot 10^{-4}$ г/г) основной (неосновной), а в фосфоре

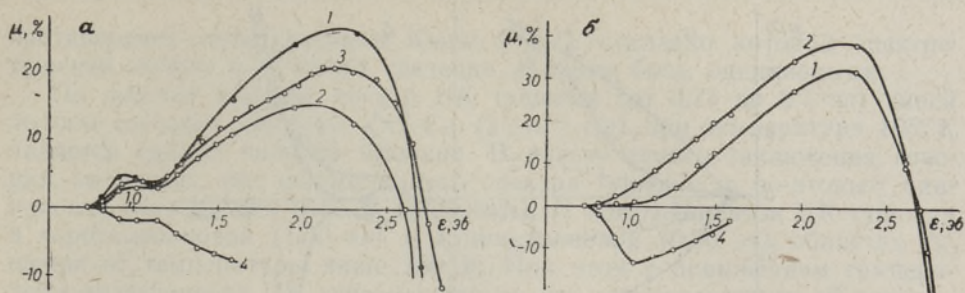


Рис. 3. Зависимость коэффициента ИК тушения зеленой (1) и синей (2) полос свечения, фотопроводимости (3) и стационарной стимуляции красной полосы (4) свечения от энергии кванта длинноволновой подсветки для фосфора ZnS-Cu ($2 \cdot 10^{-4}$ г/г). Температура измерения 293 (а) и 105° К (б).

ZnS-Cu ($2 \cdot 10^{-4}$ г/г) неосновной (основной) полосой, имеют неодинаковую форму и неодинаковые длинноволновые и коротковолновые границы. Можно заметить, что форма спектра ИК тушения неосновной зеленой (синей) полосы имеет некоторое сходство с формой спектра ИК тушения основной полосы свечения того же фосфора. Подробный количественный анализ показал, что при наших условиях эксперимента остаточное свечение близлежащих неосновных (основных) полос свечения практически не оказывает влияния на значение ИК тушения основных (неосновных) полос свечения. Поэтому сближение формы спектров ИК тушения неосновных полос свечения с формой спектров тушения основных полос свечения в данном фосфоре указывает на существование некоторой внутренней связи между процессами ИК тушения отдельных полос свечения.

Интенсивность красного свечения ($\epsilon = 1,95$ эВ), в противоположность интенсивности синего и зеленого свечения, под действием длинноволнового облучения увеличивается (см. рис. 2б, 3а, б). Фосфор ZnS-Cu ($1 \cdot 10^{-4}$ г/г) при температуре 293° К составляет исключение, так как в этом случае в области 1,95 эВ преобладает зеленое свечение меди, которое тушится под действием ИК света. Бросается в глаза весьма хорошая зеркальная симметрия спектров ИК тушения основных полос свечения и спектров ИК стимуляции красной полосы. Для фосфора ZnS-Cu ($2 \cdot 10^{-4}$ г/г) при температуре 293° К это очевидно (см. рис. 3а). При температуре 105° К спектры ИК тушения основных полос свечения и ИК стимуляции красного свечения являются зеркально симметричными только при высоком уровне возбуждения (см. рис. 4). Своеобразную форму спектра ИК стимуляции красной полосы при малой интенсивности возбуждения (рис. 3б) можно, по-видимому, объяснить тушением, конкурирующим со стимуляцией. Об этом свидетельствует немонотонный во времени ход восстановления интенсивности красного свечения после выключения длинноволновой подсветки. Спектр стимуляции красной полосы свечения фосфора ZnS-Cu ($1 \cdot 10^{-4}$ г/г) при температуре 105° К имеет длинноволновую и коротковолновую полосы. Интересно отметить, что в спектре ИК тушения интегрального зеленого свечения, выделенного фильтрами, наблюдается только коротковолновая полоса (рис. 2б), однако люминесценция, соответствующая максимуму зеленой полосы, имеет все же две полосы ИК тушения, весьма подобные спектру стимуляции красного свечения (рис. 4б). Различная степень тушения отдельных участков зеленой и синей полос свечения рассмотрена нами в другой статье [16].

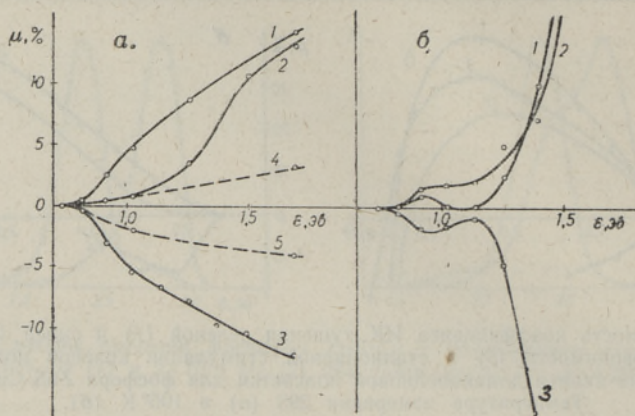


Рис. 4. Спектры воздействия ИК света на а) зеленую (2), синюю (1, 4) и красную (3, 5) полосы свечения фосфора ZnS-Cu ($2 \cdot 10^{-4}$ г/г) и б) зеленую (1), синюю (2) и красную (3) полосы свечения фосфора ZnS-Cu ($1 \cdot 10^{-4}$ г/г) при температуре 105°K .

Спектры 1, 2 и 3 фосфора ZnS-Cu ($2 \cdot 10^{-4}$ г/г) измерены при 10-кратном, а кривые 4 и 5 — при 40-кратном увеличении интенсивности возбуждающего света по сравнению с остальными измерениями в настоящей работе.

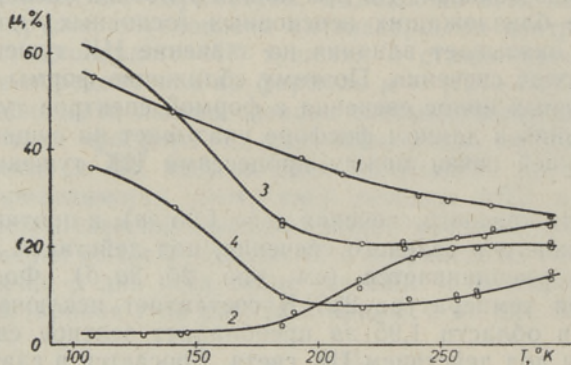


Рис. 5. Зависимость коэффициента ИК тушения от температуры преобладающих полос свечения фосфоров ZnS-Cu ($1 \cdot 10^{-4}$ г/г) — 1 и 2 и ZnS-Cu ($2 \cdot 10^{-4}$ г/г) — 3 и 4.

Кривые 2 и 3 показывают эффекты, вызванные длинноволновым светом из области $0,96 \text{ эв}$, а кривые 1 и 4 — из области $1,50 \text{ эв}$.

На рис. 5 приведена зависимость коэффициента ИК тушения от температуры для основных полос фосфоров ZnS-Cu ($2 \cdot 10^{-4}$ г/г) и ZnS-Cu ($1 \cdot 10^{-4}$ г/г). Люминесценция и подсветка при этих измерениях выделялись монохроматорами УМ-2.

Обсуждение экспериментальных данных

Наши измерения показывают, что спектры ИК тушения основных синей и зеленой полос свечения при комнатной температуре проявляют сходство, а при 105°K длинноволновый край спектра ИК тушения зеленого свечения сдвинут на $0,40 \text{ эв}$ в коротковолновую сторону по сравнению с краем спектра ИК тушения синего свечения. Такой результат

противоречит интерпретации Кюри [10, 11], согласно которой спектры тушения синего и зеленого свечения должны быть одинаковыми.

По нашему мнению, спектр ИК тушения (от 0,75 до 2,7 эв) синей полосы свечения фосфора $ZnS-Cu$ ($2 \cdot 10^{-4}$ г/г) при температуре 105° К является единой полосой тушения. В пользу такого заключения говорит, во-первых, вид формы самого спектра тушения и, во-вторых, одинаковая зависимость (рис. 5, кривые 3 и 4) коэффициентов ИК тушения в коротковолновой (1,50 эв) и длинноволновой (0,96 эв) областях тушения от температуры ниже 180° К. При этом с понижением температуры коэффициент ИК тушения растет, что свидетельствует об отсутствии заметной энергии активации этой полосы тушения. На основе сказанного можно считать, что низкотемпературная полоса ИК тушения синего свечения вызвана переходами электронов из валентной зоны на уровень ионизованного центра синего свечения. Отметим, что низкотемпературная полоса ИК тушения зеленого свечения обычно приписывается аналогичному переходу в центре зеленого свечения.

На основе приведенной выше интерпретации ИК тушения получается, что расстояния основных уровней синего и зеленого свечения от валентной зоны должны отличаться примерно на 0,40 эв. Эта величина весьма хорошо согласуется с оценкой разности расстояний этих же уровней от зоны проводимости на основе положения максимумов полос синего (2,82 эв) и зеленого (2,36 эв) свечения. Если при этом еще учесть, что возбужденный уровень центра зеленого свечения находится, по данным некоторых работ [17], на 0,07 эв ниже дна зоны проводимости, то совпадение будет почти полным.

Изложенное выше представление о механизме ИК тушения совместно как с предложенной Броузером и сотрудниками [4-6] схемой электронных уровней единого центра свечения, так и со схемой, представленной Бьюбом [9]. Последняя схема приведена на рис. 6. В обеих схемах должен быть, конечно, учтен электронный переход с валентной зоны на пустой уровень центра синего свечения под действием длинноволнового облучения. Этот переход рассматривался в работе Морехеда [12]. Однако и в таком случае остается непонятным, почему спектр ИК тушения синей полосы свечения при комнатной температуре подобен спектру тушения зеленой полосы.

Казалось бы, эта трудность исчезнет, если предположить, что центр синего свечения меди содержит два уровня, аналогичных уровням центра зеленого свечения, но расположенных ближе к валентной зоне. Такая модель была использована в работе [18] при объяснении ИК тушения самоактивированной синей полосы свечения ZnS . Для наших фосфоров эта модель все же вряд ли применима, так как энергетическое расстояние от верхнего уровня до валентной зоны получается меньше расстояния (энергетические расстояния оцениваются по спектру ИК тушения) между уровнями внутри центра.

Эту трудность можно все же преодолеть. Приведенные ниже рассуждения показывают, что должен существовать косвенный механизм ИК тушения. Косвенным этот механизм ИК тушения является в том смысле, что длинноволновый свет непосредственно не поглощается теми центрами, тушение свечения которых наблюдается. С помощью косвенного механизма можно объяснить, почему спектр ИК тушения синей полосы свечения меди при комнатной температуре уподобляется спектру ИК тушения зеленого свечения.

Рассмотрим для примера энергетическую схему на рис. 6. Пусть под действием коротковолнового возбуждающего света ионизируются центры синего и зеленого свечения. Предположим, что при комнатной

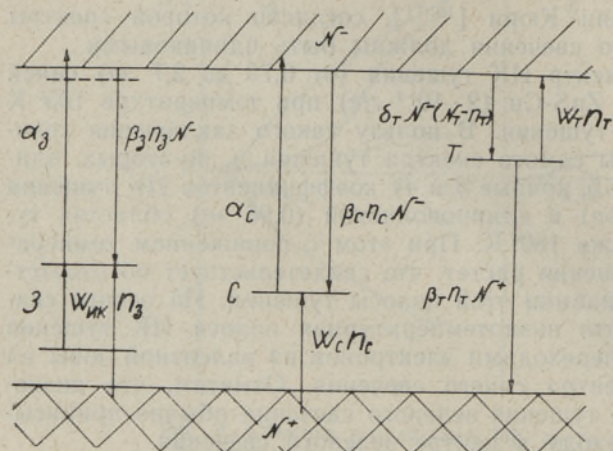


Рис. 6. Схема расположения энергетических уровней в запрещенной зоне.

Основные уровни центра зеленого и синего свечения обозначены соответственно буквами Z и C , а уровни центров тушения — буквой T . Используются следующие обозначения:

- N^- и N^+ — концентрация свободных электронов и дырок;
- α_z и α_c — скорость ионизации центров свечения;
- n_z и n_c — концентрация ионизированных центров свечения;
- N_t и n_t — общая концентрация центров захвата и захваченных на них электронов;
- β_z, β_c и β_t — коэффициенты рекомбинации;
- $w_{ик}n_z$ — скорость освобождения дырок ИК светом ($w_{ик}$ — пропорциональная интенсивность ИК света);
- w_c и w_t — вероятность термического освобождения дырок и электронов;
- δ_t — вероятность захвата электронов на центры захвата.

Наша цель — выявить в рамках описанной картины влияние ИК света на интенсивность синей полосы свечения меди. Для получения наглядного результата придется несколько упростить задачу, но эти упрощения не имеют принципиального значения для объяснения интересующего нас явления. Пусть глубина уровней захвата будет достаточно большой, так что $w_t \ll \delta_t N^-$, но обмен с валентной зоной остается во всех условиях менее интенсивным, чем обмен с зоной проводимости $\beta_t n_t N^- \ll w_t n_t$. Далее предполагаем, что вероятность рекомбинации свободных дырок с захваченными электронами больше вероятности их захвата центрами свечения.

После решения кинетических уравнений в случае малой интенсивности ИК света мы получили следующие формулы, описывающие ИК тушение зеленой μ_z и синей μ_c полос свечения и тушение фотопроводимости μ_ϕ :

$$\mu_z = \frac{w_{ик}}{\beta_z N^-}, \quad (1)$$

$$\mu_c = \frac{w_c}{w_c + \beta_c N^-} \cdot \mu_\phi, \quad (2)$$

$$\mu_\phi = \frac{w_{ик} n_z}{\beta_z \beta_c n_t N^-} \cdot \frac{\beta_z N^- - \beta_t n_t}{n_z + \frac{\beta_c n_c N^-}{\beta_c n_c + w_c}}. \quad (3)$$

температуре синяя полоса в некоторой мере тушится термически вследствие освобождения дырок ($w_c n_c$) с ионизированных центров синего свечения. Освобожденные дырки затем рекомбинируют с захваченными электронами ($\beta_t n_t N^+$). Термическое тушение зеленой полосы будем считать несущественным вследствие большей требуемой энергии активации. Для конкретизации анализа временно предположим, что под действием ИК света дырки освобождаются только с центров зеленого свечения. Согласно общепринятой схеме ИК тушения освобожденные дырки быстро рекомбинируют с захваченными электронами и, таким образом, фотопроводимость и интенсивность зеленого свечения уменьшаются [4-6, 10, 19-21].

Наша цель — выявить

В последней формуле учтено, что концентрация свободных носителей мала по сравнению с концентрацией соответствующих захваченных носителей.

Полученный результат показывает, что синяя полоса тушится даже тогда, когда длинноволновый свет не поглощается самими центрами синего свечения, а форма спектра ИК тушения как синей, так и зеленой полос определяется зависимостью $\omega_{\text{ИК}}$ от длины волны.

Обсудим этот результат подробнее. Из формулы (2) следует, что ИК тушение синей полосы свечения непосредственно связано с термическим освобождением дырок с центров синего свечения. Если дырки не освобождаются ($\omega_c = 0$), то нет ИК тушения синей полосы. Последний вывод, не ограниченный введенными упрощениями, вытекает из принципа детального равновесия. Стационарная величина интенсивности синего свечения $\beta_c n_c N^-$ при $\omega_c = 0$ определяется только скоростью генерации ионизованных центров a_c и не зависит от длинноволновой подсветки. Это обусловлено тем, что при уменьшении числа свободных электронов под действием ИК света интенсивность синей полосы остается постоянной благодаря соответствующему увеличению n_c .

Если $\omega_c \neq 0$, то указанный рост числа ионизованных центров синего свечения (n_c) приведет к некоторой дополнительной утечке дырок из этих центров. Эта дополнительная утечка дырок, вместе с уменьшением числа свободных электронов N^- , вызванная в конечном счете ИК светом, является непосредственной причиной ИК тушения синей полосы. В первом приближении этот процесс описывается формулами (1)–(3). В случае большой интенсивности ИК подсветки решение кинетических уравнений значительно усложняется, однако сам факт существования ИК тушения фотопроводимости и синей полосы свечения в пределах обсуждаемой модели не вызывает сомнений. Полученное решение непригодно для коротковолнового края спектра ИК тушения, так как в исходных уравнениях не учитывается возбуждающая способность длинноволновой подсветки. Процесс возбуждения становится значительным при увеличении энергии квантов длинноволновой подсветки и в конкуренции с процессом тушения определяет коротковолновую границу спектров ИК тушения.

Выше было показано на конкретном примере зонной схемы с уровнями центров синего и зеленого свечения существование косвенного механизма ИК тушения. Однако этот вид ИК тушения люминесценции явно имеет более общее значение, так как условия его возникновения могут реализоваться весьма часто.

Как следует из приведенных рассуждений, существенной предпосылкой для возникновения косвенного механизма ИК тушения является освобождение дырок с центров свечения до облучения фосфора длинноволновым светом. При этом важно лишь то, что скорость генерации свободных дырок должна увеличиваться с увеличением числа ионизованных центров свечения. Поэтому нужно считаться с возможностью оптического освобождения дырок наряду с их термическим освобождением, например, за счет реабсорбции собственной люминесценции [22]. Последнюю возможность нужно иметь в виду особенно при большой энергии термической активации освобождения дырок (например, для зеленой полосы свечения меди в ZnS) или при достаточно низких температурах. Если в фосфоре под действием ИК света уменьшается количество свободных электронов, т. е. наступает ИК тушение фотопроводимости (рассматривается фосфор с n -проводимостью), то одновременно наступает и косвенное тушение полос свечения, соответствующих таким центрам свечения. Спектр косвенного механизма ИК тушения всех по-

лос свечения определяется при этом спектром тушения фотопроводимости. Если, кроме этого, какая-нибудь полоса свечения тушится еще из-за прямого поглощения ИК света, то спектр ИК тушения этой полосы свечения определяется суперпозицией действия обоих механизмов.

Применим далее идею о косвенном механизме ИК тушения для объяснения особенностей спектров ИК тушения люминесценции.

Согласно сказанному выше, ИК тушение в области температур 105—180° К в основном вызвано непосредственным оптическим освобождением дырок с ионизованных центров синего свечения. При увеличении температуры этот процесс, как видно из рис. 5 (кривые 3 и 4), быстро ослабляется. Это происходит в результате уменьшения числа ионизованных центров свечения, так как запасенная на ловушках светосумма при повышении температуры убывает. Начиная с температуры 210° К и выше коэффициент ИК тушения синей полосы свечения медленно возрастает. По-видимому, в этой области температур косвенный механизм ИК тушения приобретает существенное значение. Фактором, развязывающим действие косвенного механизма ИК тушения (обуславливающее $\omega_c \neq 0$), является, по всей вероятности, термическое освобождение дырок с центров синего свечения. Итак, по нашему мнению, при комнатной температуре спектр ИК тушения синей полосы определяется одновременным действием двух механизмов. Основным является косвенный механизм, из-за которого спектр ИК тушения синей полосы становится подобным спектру ИК тушения зеленой полосы. Второй механизм, связанный с непосредственным освобождением дырок с центров синего свечения, можно считать причиной уменьшения минимума между длинноволновой и коротковолновой полосами ИК тушения по сравнению с минимумом в спектре ИК тушения зеленой полосы (см. рис. 2а и 3а).

Косвенный механизм тушения обуславливает, по нашему мнению, также описанную в экспериментальной части модификацию спектров ИК тушения неосновных полос свечения. Это связано с тем, что спектр ИК тушения фотопроводимости в значительной мере определяется спектральной зависимостью механизма освобождения дырок с центров свечения основной полосы. Последнее положение подтверждается экспериментами, выполненными при комнатной температуре (см. рис. 2а и 3а). Вследствие действия косвенного механизма спектр ИК тушения неосновной полосы по форме в некоторой мере приближается к спектру тушения фотопроводимости и тем самым к спектру тушения основной полосы свечения.

Освобождение дырок до облучения фосфоров ИК светом с центров синего (при 105° К) и зеленого свечения неосновных полос свечения, связано, по-видимому, с реабсорбцией собственной люминесценции. Реальность этой возможности подтверждается перекрытием спектров свечения и ИК тушения (см. рис. 1—3). Спектры ИК тушения основных полос свечения в результате действия косвенного механизма ИК тушения искажаются значительно меньше. Это вызвано тем, что роль дырок, освобождаемых ИК светом с центров неосновной полосы свечения, в тушении фотопроводимости невелика. В фосфоре ZnS-Cu ($2 \cdot 10^{-4}$ г/г), где при комнатной температуре интенсивности синей и зеленой полос свечения отличаются друг от друга незначительно (см. рис. 1б), заметно модифицируются спектры ИК тушения обеих полос свечения.

Раньше [16] при изучении в этих же фосфорах изменений спектра синего и зеленого свечения под действием длинноволновой подсветки мы пришли к заключению, что ИК свет поглощается при 293 и 105° К

непосредственно центрами зеленого свечения, а центры синего свечения поглощают ИК излучение непосредственно лишь при 105° К. Этот результат полностью согласуется с выводами, сделанными в настоящей работе.

Как было отмечено, интенсивность красного свечения, в противоположность интенсивности синего и зеленого свечения, растет при действии длинноволнового облучения, а спектральное распределение этой стационарной стимуляции при некоторых условиях (большая интенсивность возбуждения) почти точно повторяет спектральное распределение ИК тушения основных полос свечения. С помощью модели Броузера [4-6], в которой синее и красное свечение приписываются переходам свободных электронов на разные уровни одного и того же центра, нельзя объяснить приведенный выше экспериментально установленный факт, поскольку согласно этой модели интенсивности свечения синей и красной полос должны под действием ИК облучения изменяться одинаково. Обнаруженную стационарную стимуляцию красного свечения можно объяснить исходя из предположения, что центр красного свечения по своей природе — образование, отличное от центра синего свечения, и что часть освобожденных ИК светом дырок рекомбинирует через центры красного свечения.

Заключение

1. Показано, что существует косвенный механизм ИК тушения люминесценции. Этот механизм является косвенным в том смысле, что длинноволновый свет непосредственно не поглощается теми центрами, тушение свечения которых наблюдается.

2. ИК тушение синей и зеленой полос свечения меди в цинксульфидных фосфорах в общем случае не является независимым. Конкретный вид спектра ИК тушения данной полосы определяется одновременным действием прямого и косвенного механизмов ИК тушения.

3. Действие косвенного механизма не ограничивается электронными переходами в центрах синего и зеленого свечения, а может в принципе быть причиной разной спектральной формы полос ИК тушения при наличии соответствующих уровней захвата дырок вблизи валентной зоны.

4. Центры красного свечения меди представляют собой образования, отличные от центров синего свечения. Показано, что часть дырок, освобожденных с центров синего и зеленого свечения, рекомбинирует через центры красного свечения. Таким образом, центры красного свечения являются одним из каналов рекомбинации, приводящих к тушению синей и зеленой полос.

Авторы благодарны У. Нымму за руководство работой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kröger F. A., Hellingmann J. E., Smit N. W., *Physica*, **15**, 990 (1949).
2. Gool W. van, *Philips Res. Repts. Suppl.*, No 3, 1 (1961).
3. Гурвич А. М., *Усп. химии*, **35**, 1495 (1966).
4. Broser I., Schulz H.-J., *J. Electrochem. Soc.*, **106**, 545 (1961).
5. Broser I., Broser-Warminsky R., Schulz H.-J., *Proc. Internat. Conf. on Semicond. Phys.*, Prague, 1960, Prague 1961, p. 771.
6. Schulz H.-J., *Phys. stat. sol.*, **3**, 485 (1963).
7. Bryant F. J., Cox A. F., *Brit. J. Appl. Phys.*, **16**, 463 (1965).
8. Gowne P. E., *J. Electronics*, **2**, 1 (1956).
9. Бьюб Р. Х., *Фотопроводимость твердых тел*, М., 1962.

10. Curie G., Curie D., J. Phys. Rad., **21**, 157 (1960).
11. Curie G., Curie D., J. Phys., **27**, 111 (1966).
12. Morehead F. F., J. Phys. Chem. Solids, **24**, 37 (1963).
13. Ortmann H., Treptow K., Z. Naturforsch., **16**, 910 (1961).
14. Раммо И. Х., Саар А. М.-Э., Тр. ИФА АН ЭССР, № 36, 249 (1969) (в печати).
15. Нымм У. Х., Раммо И. Х., Тр. ИФА АН ЭССР, № 15, 184 (1961).
16. Раммо И. Х., Воолайд Х. И., Ж. прикл. спектроскопии, **10**, 79, (1969).
17. Riehl N., Thoma P., Z. angew. Phys., **14**, 751 (1962).
18. Ребане К.-С. К., Савихин Ф. А., Тр. ИФА АН ЭССР, № 14, 276 (1961).
19. Kallmann H., Kramer B., Ferlmuther A., Phys. Rev., **99**, 391 (1955).
20. Broser I., Broser-Warminsky R., J. Phys. Rad., **17**, 792 (1956).
21. Curie D., J. Phys., **26**, 571 (1965).
22. Halsted R. E., Apple E. F., Prener I. S., Phys. Rev. Letters, **1**, 134 (1958).

Тартуский государственный университет

Поступила в редакцию
18/VI 1968

I. RAMMO, H. VOOLAID

TSINKSULFIIDI TÜÜPI FOSFOORIDE LUMINESTSENTSI INFRAPUNASEST KUSTUTAMISEST

Käsitletakse infrapunase (IP) kiirguse mõju ZnS-Cu-fosfooride luminestsentsribade intensiivsusele ja fotojuhtivusele. Toatemperatuuril (spektri pikalainelises osas) üsna sarnased sinise ja rohelise kiirgusriba IP kustutamise spektrid osutusid temperatuuril 105° K märgatavalt erinevateks. IP kiirguse toimel suurenes punase kiirgusriba intensiivsus. Selle nähtuse interpreteerimiseks kasutatakse töös esitatud luminestsentsi IP kustutamise mehhanismi, mis toimib ka siis, kui pikalaineline kiirgus ei neeldu vastavas kiirguskeskuses.

I. RAMMO, H. VOOLAID

ON IR QUENCHING OF LUMINESCENCE OF ZINC SULPHIDE-TYPE PHOSPHORS

The influence of infrared (IR) radiation on the intensity of various luminescence bands and value of photoconductivity has been investigated. The spectral curves of IR quenching of blue and green emission bands are similar at room temperature (long-wave side of the spectrum), but at 105° K they differ considerably. The red emission band of ZnS-Cu phosphors is stimulated by IR radiation. It is shown that there exists an indirect IR quenching mechanism of luminescence, i.e. IR radiation can diminish emission without direct absorption of the long-wave radiation by corresponding centres.