

Д. Э. МЕЙЗН, К.-С. РЕБАНЕ

О МЕХАНИЗМЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ НЕВОЗБУЖДАЮЩЕЙ ИНФРАКРАСНОЙ РАДИАЦИИ НА СВЕЧЕНИЕ ЦИНКСУЛЬФИДНЫХ ФОСФОРОВ

При облучении равновесно светящегося цинксульфидного люминофора инфракрасным (ИК-) светом могут возникать следующие эффекты: 1) интенсивность свечения увеличивается временно (ИК-вспышка); 2) под действием ИК-света равновесная интенсивность свечения (в данной полосе излучения) увеличивается; 3) под действием ИК-света равновесная интенсивность свечения (в данной полосе излучения) уменьшается (ИК-тушение).

Как вспышка, так и тушение приводят к уменьшению числа захваченных на уровнях локализации электронов и дырок. Тушение и вспышка свечения часто сопровождаются также тушением и вспышкой фотопроводимости. Тушение свечения ИК-светом характерно для фосфоров типа ZnS . Подробнее это явление исследовано в связи с ИК-люминесценцией $ZnS-Cu$ фосфора, так как оба эффекта появляются совместно.

Вспышка объясняется освобождением электронов с центров захвата при поглощении кванта ИК-света. Переведенный в зону проводимости электрон рекомбинирует с ионизованным центром свечения. Действие ИК-света сводится таким образом к увеличению концентрации электронов в зоне проводимости. При этом принимают, что все кванты света, энергия которых больше глубины уровня захвата, способны перевести электрон в зону проводимости. На этом предположении основывается и идея о высвечивающем действии возбуждающего света [1].

Тушение свечения ИК-светом объясняется освобождением дырок с активаторных центров и их дальнейшей рекомбинацией с электронами на особых центрах тушения. Иногда тушение в одной полосе может сопровождаться увеличением интенсивности в другой полосе. Тогда действие ИК-света сводится к перераспределению дырок между различными центрами свечения. Вопросы, связанные с кинетикой электронно-дырочных процессов в люминесценции, подробно проанализированы в книге М. Фока [2].

Почти во всех работах, посвященных изучению воздействия ИК-света на люминесценцию, предполагается следующее: 1) центры свечения и центры захвата распределены в кристалле равномерно и не взаимодействуют друг с другом; 2) свойства центров свечения и центров захвата являются постоянными, не зависящими от захвата, освобождения и рекомбинации носителей тока в их соседстве; 3) первым актом всех процессов, приводящих к тушению и к вспышке, является переход дырок в валентную зону или электронов в зону проводимости.

Эти предположения не являются ни очевидными, ни единственно возможными. Ниже мы проанализируем опубликованные экспериментальные факты, связанные с ИК-вспышкой и тушением, с другой точки зрения, в которой принимается во внимание возможность непосредственного взаимодействия между захваченными на центрах захвата носителями.

§ 1. О поглощении инфракрасного света возбужденными фосфорами

Спектры поглощения ИК-света возбужденных и невозбужденных ZnS фосфоров изучены мало. В отдельных появившихся до сих пор работах (см., напр., [3]) установлено присутствие максимумов поглощения в возбужденных кристаллах ZnS около 0,6 и 0,8 μm и около 1,2 и 1,35 μm . Примеси Ni и Co обуславливают по данным [4] появление максимумов поглощения около 0,7 μm в невозбужденном фосфоре. Однако о поглощении ZnS фосфоров в ИК-области часто приходится судить по косвенным данным. К таким данным относятся спектры ИК-стимуляции, спектры ИК-тушения и спектры возбуждения ИК-люминесценции.

При температуре жидкого азота спектр стимуляции фосфоров состоит из трех основных групп полос, находящихся в области 0,8, 1,2 и 2,5 μm [5, 6]. Полосы в этих группах сильно перекрываются. Однако в области 1,2 μm можно установить полосы стимуляции с максимумами при 1,2 и 1,35 μm , которые по своим свойствам можно рассматривать как элементарные [7]. Менее отчетлива структура спектра стимуляции в коротковолновой области ($\lambda < 1 \mu m$) и в длинноволновой области ($\lambda > 3 \mu m$) [8]. В этом смысле коротковолновой полосе стимуляции аналогична коротковолновая полоса ИК-тушения. Отсутствие структуры в коротковолновой части ($\lambda < 1 \mu m$) спектра ИК-тушения часто объясняется тем, что в этом случае при поглощении ИК-свет обуславливает электронные переходы между квазинепрерывной валентной зоной и основным уровнем активатора. Поглощение, возбуждение ИК-люминесценции и ИК-тушение в полосе 1,35 μm объясняются переходом электрона между двумя уровнями Cu^{2+} , локализованными в запрещенной зоне [9, 10].

Нами [11, 12], а также другими авторами показано, что интенсивность вспышки в данной полосе стимуляции и интенсивность большинства термомаксимумов (особенно мелких) уменьшается при предварительном облучении фосфора ИК-светом из более коротковолновой полосы стимуляции. Эти факты, а также другие, в том числе опыты по изучению высвечивающего действия возбуждающего света [1], создавали у многих исследователей представление, что в случае ZnS фосфоров освобождение электрона с уровня локализации глубиной E_i может производить любой квант с энергией $h\nu \geq E_i$.

Вероятность поглощения света наибольшая при $h\nu = E_i$. Поглощение квантов света с $h\nu > E_i$ уже менее вероятно. Об этом свидетельствуют, например, спектры стимуляции и поглощения фосфоров, между полосами которых имеются глубокие минимумы, где поглощение практически отсутствует. Электронная природа полос стимуляции и тот факт, что поглощение ИК-света в полосах стимуляции приводят к переходу электронов в зону проводимости, доказывается совпадением полос стимуляции фотопроводимости и вспышки, а также непосредственным измерением знака носителей тока [13, 14].

Учитывая сказанное, следует причину высвечивающего действия квантов $h\nu > E_i$ искать не в способности поглощения больших квантов ИК-света $h\nu \gg E_i$ на мелких уровнях i , но в каком-то другом механизме. Этот вопрос мы рассмотрим ниже.

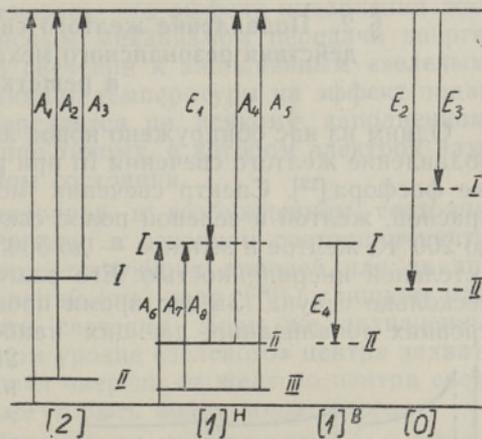
Аналогичные рассуждения можно развить и в случае коротковолновой полосы (около 0,8 μm) ИК-тушения. Но существуют и другие факты, заставляющие сомневаться в описанном механизме поглощения

ИК-энергии при тушении в полосе около 0,8 мкм. При более подробном изучении этой полосы тушения в ней можно обнаружить признаки ряда перекрывающихся максимумов. Кроме того, ИК-тушение растет резко при увеличении в фосфоре ZnS концентрации Co и Ni, максимумы поглощения которых находятся в области коротковолновой полосы ИК-тушения [3]. Это наводит на мысль, что поглощение ИК-света, приводящее к тушению, может быть каким-то образом связано с тушащими примесями. По-видимому, при поглощении ИК-света может вызывать переход электрона из валентной зоны на глубокий пустой уровень, обусловленный тушителем. Тушение свечения в таком случае должно иметь более сложный, чем обычно предполагаемый непосредственный блокированный механизм.

Отдельно приходится говорить о полосе с максимумом около 1,35 мкм. Эта полоса наблюдается в спектре тушения ZnS-Cu фосфоров, в спектре возбуждения ИК-люминесценции, а также в спектре ИК-стимуляции. В спектре стимуляции эта полоса обычно слаба. При температуре жидкого азота она трудно измерима на фоне более интенсивной полосы около 1,2 мкм. Однако полоса стимуляции 1,35 мкм термически более стабильна, чем полоса около 1,2 мкм, и поэтому ее часто можно обнаружить при комнатной температуре, в особенности у фосфоров, содержащих свинец [7]. Данных о стимуляции фотопроводности в этой полосе мало*.

Рис. 1. Энергетическая схема активированного фосфора ZnS:

[2] — невозбужденный центр свечения, [1]^н — возбужденный центр свечения, [1]^в — возбужденный центр свечения после поглощения ИК-кванта $\lambda = 0,95 \text{ мкм}$, [0] — двукратно ионизованный центр свечения; A_1 — возможные переходы при поглощении кванта света, E_1 — возможные излучательные переходы, I — основной уровень активатора, II, III — индуцированные уровни.



Оба уровня, между которыми происходит переход, приводящий к поглощению в полосе 1,35 мкм, приписываются обычно иону меди [9, 10]. На рис. 1 показаны эти уровни и соответствующие переходы. Однако возможна и другая, нижеследующая интерпретация этих уровней.

Основным уровнем центра свечения является уровень активатора. Под действием поля активатора состояние валентных электронов ионов серы, окружающих активатор, возмущается и над валентной зоной выделяются локальные уровни, занятые электронами. К такому выводу можно прийти на основании анализа спектров поглощения, спектров возбуждения и спектров тушения различных ZnS фосфоров [15-17]. Идея о выделении уровня S^{2-} под действием возмущающего поля активатора вообще не нова. Н. Класенс [18] считал, что уровень такого происхождения определяет спектр свечения фосфоров ZnS. Недавно аналогичная идея была использована для объяснения происхождения уровней в CdS, обуславливающих там ИК-люминесценцию [19]. Теоретические расчеты [20] показали, что такие индуцированные уровни проявляются и в KCl-Tl.

Возмущение велико для валентных электронов ионов серы, образуя-

* См., напр., [55].

щих первый слой вокруг активатора. Однако некоторое возмущение претерпевают и ионы серы, образующие второй слой анионов вокруг активатора. Локальные уровни, появившиеся вследствие возмущения состояний электронов этих ионов серы, могут появиться в запрещенной зоне после перемещения вверх всех уровней, связанных с активатором при ионизации последнего. Схематически эти уровни и соответствующие переходы показаны на рис. 1 в варианте ^H[1].

С приведенной схемой происхождения уровней хорошо согласуется и температурная зависимость полос ИК-тушения ZnS-Cu [13]. Данные, приведенные в [21] для ZnS-Cl, следует изучать отдельно.

Таким образом, полоса поглощения в ZnS-Cu, находящаяся около 1,35 мкм, и аналогичные ей полосы в других фосфорах ZnS отличаются от остальных полос поглощения ИК-лучей тем, что они не могут взаимодействовать непосредственно через зоны проводимости и валентную зону с другими полосами. Для передачи энергии, поглощенной в этой полосе, на другие центры, следует искать другие возможности, особенно при низкой температуре.

§ 2. Подавление желтого свечения ZnS-In как пример действия резонансного механизма передачи энергии в решетке ZnS

Одним из нас обнаружено новое явление в ZnS-In монокристаллах — подавление желтого свечения In при разгорании зеленого свечения этого же фосфора [22]. Спектр свечения монокристаллов ZnS-In состоит из красной, желтой и зеленой полос свечения. Красное свечение стабильно до 200° К, желтое и зеленое — до 500° К. Зеленое свечение обладает значительной инерционностью. Его разгорание и затухание продолжаются несколько секунд. За это время происходит накопление электронов на уровнях локализации, дающих наиболее интенсивный максимум при 250° К. При термическом высвечивании освобожденные с этих уровней электроны рекомбинируют с центрами свечения, дающими зеленое излучение. В фосфоре имеются еще более глубокие «зеленые» центры захвата электронов. Желтое свечение малоинерционно. Оно разгорается и затухает в промежуток времени менее 10^{-3} сек.

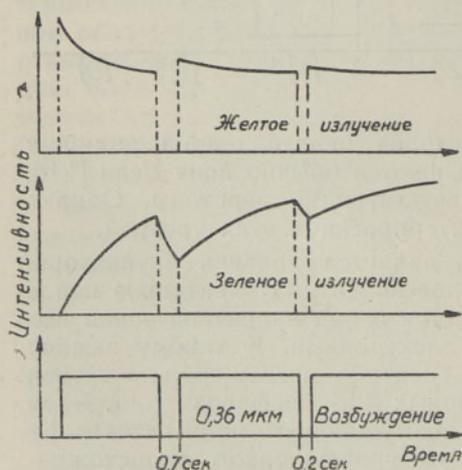


Рис. 2. Изменение интенсивностей желтого и зеленого свечений ZnS-In при различной длительности возбуждающих импульсов. Температура опыта 290° К.

При включении возбуждающего света постоянной интенсивности зеленое свечение растет медленно до своего равновесного значения. В это же время желтое свечение моментально возрастает до максимального значения I_0 и затем его интенсивность начинает уменьшаться. При этом уменьшение желтого свечения до равновесной — I происходит за то же время, за которое происходит разгорание зеленого свечения (рис. 2).

Это явление мы называем подавлением желтого свечения. Подробное исследование зависимости величины подавления $I_0 - I$ от темпера-

туры, концентрации активатора, влияния воздействия ИК-света и величины запасенной на «зеленых» центрах захвата концентрации электронов позволяет утверждать, что истинным значением желтого свечения является его максимальное значение I_0 . При развитии возбуждения и заполнении «зеленых» центров захвата часть энергии возбуждения желтых центров свечения будет передана на «зеленые» центры захвата и затрачена для освобождения электронов с них. Высвечивание электронов с зеленых центров захвата ИК-светом приводит к увеличению желтого свечения.

Подавление желтого свечения в некоторой степени напоминает известный эффект вспышечного разгорания^[23], однако более подробное сравнение обоих эффектов показывает, что их природа различна. Восстановление желтого свечения при облучении фосфора ИК-светом напоминает также эффект увеличения интенсивности стационарного желтого свечения ZnS-Mn при его облучении ИК-светом^[24]. При этом интенсивность свечения в голубой полосе ослабляется. К сожалению, ввиду недостатка экспериментального материала трудно сказать что-нибудь более определенное о причинах этой аналогии.

Подробный анализ всего экспериментального материала, который будет опубликован отдельно, показывает, что эффект подавления желтого свечения обусловлен резонансным механизмом передачи энергии от возбужденных желтых центров свечения к заполненным «зеленым» центрам захвата. Исследование влияния температуры на эффект подавления показывает, что энергия передается не всякому заполненному электроном центру захвата, а именно такому, в котором электрон находится в определенном возбужденном состоянии.

Очевидно, взаимодействие электронов в возбужденном состоянии желтого центра свечения с электронами в основном состоянии центра захвата (обусловленное полем соответствующих диполей или квадруполей и перекрытием волновых функций (см., напр.,^[25])) слишком мало для появления подавления желтого свечения. Если же захваченный электрон находится на возбужденном уровне «зеленого» центра захвата, то условия для резонансной передачи энергии от желтого центра свечения к зеленым центрам захвата могут быть более подходящие.

Описанные в данном параграфе явления свидетельствуют о присутствии и в ZnS фосфорах наряду с электронно-дырочным механизмом передачи энергии и механизма резонансной передачи энергии. Ниже мы применим идею о резонансной передаче энергии для объяснения ряда эффектов, появляющихся при воздействии ИК-света на фосфоры.

§ 3. О взаимосвязи между кривыми термовысвечивания и спектрами стимуляции люминесценции

В настоящее время широко применяют два основных метода изучения центров захвата — метод термовысвечивания и изучение спектров стимуляции фосфоров. Применение метода термовысвечивания показало, что в ZnS фосфорах существует большое количество уровней захвата различной глубины, термомаксимумы которых находятся в широком интервале температур, начиная практически от 0°K ^[26, 27] и доходя до температур, соответствующих области температурного тушения. Обнаружено, что различные фосфоры ZnS имеют спектр стимуляции, также состоящий из ряда полос^[5, 7, 8, 28–30]. Используя метод предварительного облучения возбужденных фосфоров ИК-светом из определен-

ных полос стимуляции перед измерением кривых термовысвечивания, а также новый метод, основанный на дифференцировании кривой температурной зависимости оптической световой суммы от температуры, удалось установить некоторое соответствие между кривыми термовысвечивания и спектрами стимуляции фосфоров ZnS [31, 32]. При этом было обнаружено, что вспышка в полосе около 0,8 мкм обусловлена электронами, захваченными на таких глубоких уровнях, что термолюминесценция, возникающая при освобождении электронов с этих уровней, уже полностью термически потушена. Было также обнаружено сложное селективное высвечивающее действие ИК-света на отдельные максимумы термовысвечивания (см. также [7]).

Дальнейшее развитие методов, предложенных в [32], с учетом результатов, полученных использованием методов термообесцвечивания и термосоптического высвечивания в случае щелочногалоидных кристаллов [33, 34], привело к установлению соответствия между полосой стимуляции SrS-Ce, Sm при 0,95 мкм и полосой термовысвечивания при 370° К. Было также установлено, что в ZnS-Cu полосам стимуляции при 0,8, 1,2 и 2,5 мкм соответствуют максимумы на кривых термовысвечивания при 400°, 320° и 150° К соответственно [6, 35, 36]. С этими данными согласуются и результаты, приведенные в работах [14, 37]. Следует отметить, что селективное высвечивающее действие ИК-света 1,2 мкм обнаружено и авторами работ [38, 39].

Определение энергетической глубины E_T центров захвата по данным кривых термовысвечивания до сих пор нельзя считать удовлетворительно решенным. Это объясняется в основном неэлементарностью полос термовысвечивания. Ряд методов определения энергетической глубины E_T центров захвата по кривым термовысвечивания и термообесцвечивания предложены В. Антоновым-Романовским [1]. Однако результаты, полученные при использовании этих методов, вызывают некоторое недоумение, так как значение E_T определенное этими методами и соответствующее термомаксимумам T_m примерно при одинаковых температурах, в случае щелочногалоидных фосфоров получается в несколько раз большим, чем у фосфоров ZnS. Из этого следовало бы, что разность $E_\lambda - E_T$ (где E_λ — оптическая глубина центра захвата), характеризующая ионный характер связи в фосфорах [40], будет для некоторых щелочногалоидных фосфоров меньше, чем для фосфоров ZnS.

Недавно Х. Гобрехт и Д. Гофман предложили новый, так называемый метод фракционированного термовысвечивания для исследования сложных кривых термовысвечивания и для определения соответствующих глубин уровней E_T [41]. Оценивая глубину уровней, соответствующих термомаксимумам, на основании данных, приведенных в работе [41], можно составить нижеследующую таблицу, в которой сравниваются оптические и термические энергии ионизации центров захвата фосфоров ZnS-Cu.

Несмотря на очень приближенный характер данных, приведенных в таблице, они все же показывают, что с уменьшением глубины уровней разность $E_\lambda - E_T$ постепенно уменьшается, что предполагалось уже в работе [40]. Учитывая недавние данные о спектрах стимуляции, приведенные в [8], можно утверждать, что с дальнейшим уменьшением глубины уровня эта разность еще уменьшается. Таким образом, если разность $E_\lambda - E_T$ отражает поляризуемость кристаллической решетки вокруг центра захвата и тем самым также ионный характер центра, то из приведенной таблицы следует, что по мере уменьшения глубины уровней поляризация решетки вокруг центра уменьшается. Глубокие центры

Полоса стимуляции		Соответствующий термомаксимум		$E_\lambda - E_T, \text{эВ}$
$\lambda, \text{мкм}$	$E_\lambda, \text{эВ}$	$T_m, ^\circ\text{K}$	$E_T, \text{эВ}$	
0,55*	2,3	470	1,2	1,1
0,8	1,6	400	1,0	0,6
1,2	1,0	330	0,6	0,4
2,5	0,5	150	0,2	0,3

* Глубокие уровни захвата, с которых электроны освобождаются при температурах около 470° и под действием ИК-света в области полосы зеленого свечения, исследовались нами в работе [42].

захвата ведут себя в кристалле ZnS как центры захвата в типичных ионных кристаллах. Мелкие центры захвата в ZnS фосфоре по своим свойствам более близки к центрам захвата в таких типичных полупроводниках, как, например, арсенид галлия или фосфид галлия. Поэтому при дальнейшем обсуждении механизма воздействия ИК-лучей на захваченные на различных уровнях электроны следует учитывать и те данные и представления, которые получены для этих типичных полупроводниковых люминофоров.

§ 4. О механизме передачи энергии в процессе ИК-стимуляции и тушения

Если фосфор, имеющий набор уровней захвата с энергетической глубиной $E_1 < E_2 < \dots < E_j$, облучать ИК-светом, соответствующим уровню захвата E_j , то часто оказывается, что ИК-свет с квантом энергии $h\nu = E_j$ освобождает электроны со всех уровней $E_i < E_j$. Показано также, что интенсивность вспышки в полосе 0,8 мкм уменьшается, если фосфор предварительно облучать ИК-светом из полосы 1,2 мкм [12]. Если световая сумма вспышки $S = \sum_{i=1}^j n_i$, где n_i — световая сумма на уровне i , то такое уменьшение световой суммы S под действием предварительного длинноволнового излучения — закономерное явление.

Выше было показано, что непосредственное высвобождение электронов с уровней E_i светом, поглощаемым на уровнях $E_j > E_i$, маловероятно. Кажущееся противоречие можно устранить, привлекая идею о резонансном механизме передачи энергии от одних центров захвата к другим.

В таком случае процесс освобождения электронов следующий. После поглощения кванта света $h\nu = E_j$ электрон переходит на возбужденный уровень центра захвата. Существование таких возбужденных уровней доказано, например, для SrS-Ce, Sm [43], а также для F -центров щелочиспалонидных фосфоров. Если рядом с ним находится другой центр захвата i , для которого $E_i < E_j$ и имеет место перекрытие волновых функций соответствующих состояний, то, очевидно, существует определенная вероятность передачи энергии, поглощенной в центре j , на центр i , и электрон последнего может быть переведен в зону проводимости. Механизм передачи энергии в данном случае будет аналогичен механизму передачи в ZnS-In, рассмотренному выше.

При осуществлении резонансного механизма передачи энергии могут реализоваться следующие варианты:

1. Все поглощающие центры j находятся на таком расстоянии от центров $i < j$, что поглощенная на центрах j энергия передается на центры i . В этом случае все электроны с центров $i \leq j$ будут высвечены, а высвечивание с центров j происходит медленнее, чем без передачи энергии на другие центры. Этот вариант реализуется, по-видимому, для всех центров захвата ZnS-Cu, стабильных при комнатных температурах. Надо предполагать, что в таком случае центры захвата расположены в кристалле не хаотично; они коагулированы, расположены «кучно» [44].

2. Все центры захвата расположены в кристалле равновероятно. Тогда только часть центров i может взаимодействовать с центрами j . В результате облучения кристалла ИК-светом из полосы поглощения центра j высвечиваются все центры j и та часть центров i , которые расположены достаточно близко к центрам j . По-видимому, именно такой тип распределения центров и их высвечивания измерялись в случае ZnS-Cu, Pb [7].

3. Среди центров i имеются такие, которые по каким-то причинам (находятся слишком далеко, волновые функции не перекрываются) не взаимодействуют с центрами j . Электроны с таких центров вообще не высвечиваются при поглощении ИК-света на центрах j . Число запасенных на этих центрах электронов может даже увеличиваться за счет повторных захватов с зоны проводимости.

Резонансная передача энергии может осуществляться и в случае ИК-тушения. В работе [45] был проанализирован один возможный вариант резонансной передачи энергии при ИК-тушении.

Оказалось, что энергия активации температурного тушения свечения, предельно погашенного под действием ИК-света, меньше энергии активации температурного тушения свечения ZnS, не подвергнутого воздействию ИК-светом. Появившаяся при включении ИК-света вспышка имеет такую же температурную зависимость, что и предельно погашенное свечение. Предполагалось, что часть энергии, которая превращается обычно при рекомбинациях на центрах тушения в тепловые колебания решетки, может резонансным путем передаваться обратно на центры свечения. Вспышка имеет в данном случае дырочную природу, так как она обусловлена временным увеличением дырок в валентной зоне и, следовательно, также увеличением числа рекомбинаций на центрах тушения, а тем самым и числа актов передачи энергии резонансным путем.

Объяснение этих явлений при помощи зонной модели также возможно, если использовать результаты работ [46, 47]. Поэтому для решения проблемы механизма передачи энергии в кристалле при режиме сильного тушения ИК-светом необходим дополнительный экспериментальный материал.

Если действительно существует несколько полос ИК-тушения в области $\lambda < 1,0$ мкм, то поглощение энергии может происходить на каких-то центрах, расположенных достаточно близко к активатору и способных передавать энергию резонансным путем для генерации перехода электрона с валентной зоны на ионизованный уровень активатора. В данном случае безразлично, на каких типах центров захвата происходит поглощение энергии. Энергия может поглотиться, например, на электронных центрах захвата. Важно только, что она потом используется для перехода электрона из валентной зоны на основной уровень ионизованного

активатора. При резонансном механизме передачи энергии вполне возможно, что поглощение энергии на электронных центрах захвата приведет к освобождению не электронов, а дырок.

Резонансная передача энергии может происходить также между возбужденными центрами свечения и центрами захвата. В случае ZnS-In такая передача приведет к тушению желтого свечения. Первичным актом такой передачи энергии является высвечивание световой суммы. Не исключено, что истинным механизмом ВДВС [1] является именно резонансный механизм передачи энергии от возбужденных центров свечения к запасенным на различных уровнях носителям тока (см., напр., [48]).

Рассмотрим кратко еще один возможный механизм передачи энергии, который может иметь большое значение в процессах люминесценции ZnS фосфоров. Этот механизм представляет собой по сути дела предложенный Ф. Вильямсом [49] донор-акцепторный механизм люминесценции ZnS. В данном случае происходит рекомбинация электрона с уровня захвата с ионизованным центром свечения без участия валентной зоны или зоны проводимости.

Свое наибольшее развитие донор-акцепторная теория получила у рекомбинационной люминесценции типичных полупроводниковых соединений $A^{III}-B^V$ (см., напр., [50-52]). Показано, что в GaP расстояние между донором и акцептором, образующими донор-акцепторную пару, может быть до 100 Å и больше. Чем больше расстояние между донором и акцептором, тем больше время жизни такой пары. Например, при расстоянии 50 Å время жизни равно $3 \cdot 10^{-5}$ сек, при 90 Å — 10^{-2} сек, а при 130 Å — уже 1 сек.

В отличие от резонансного механизма передачи энергии в данном случае происходит непосредственный переход электрона с одного уровня локализации на другой уровень без участия зоны проводимости и валентной зоны. Очевидно, и эти идеи можно применить при объяснении ИК-стимуляции и тушения, если учитывать, что мелкие центры захвата в ZnS по своим свойствам, как показано выше, близки к центрам в типичных полупроводниковых люминофорах. В качестве примера применим идеи донор-акцепторного взаимодействия для объяснения увеличения ИК-тушения под действием внедрения тушителей и для объяснения необходимости применения специальных методов при стимуляции ZnS в далекой ИК-области спектра.

Тушители Fe, Ni, Co образуют в ZnS глубокие уровни захвата. Их гасящее действие можно понимать следующим образом. Если тушитель и активатор находятся достаточно близко, то становится возможным передача захваченного тушителем электрона ионизованному активатору. Если при этом и появляется свечение, то оно, по-видимому, находится в ИК-области. Активаторное свечение тушится. При поглощении ИК-света электрон перебрасывается с валентной зоны на ион тушителя и оттуда он переходит на ионизованный активатор, вызывая таким образом тушение свечения. В работе [53] показано, что введение CuS в ZnS-Fe обуславливает появление ионов Fe^{3+} в кристалле. Можно думать, что ионы Fe^{3+} действуют аналогично ионам трехвалентных коактиваторов и таким образом весьма вероятно близкое расположение ионов тушителя Fe и активатора Cu. Это еще увеличивает убеждение о возможности тушения активаторного свечения способом, описанным выше.

Интенсивность стимулированной ИК-светом с $\lambda > 3$ мкм люминесценции ZnS фосфоров обычно мала даже при гелиевых температурах. Причиной этого считали либо высвечивание световой суммы собственным ИК-излучением аппаратуры измерения, либо ионный характер

основного вещества ZnS . Однако, учитывая вышеприведенные рассуждения, причину этого явления можно объяснить также следующим образом. Электроны, локализованные на мелких уровнях, имеют большие орбиты, волновые функции электрона в данном состоянии могут перекрываться с волновыми функциями электрона в основном состоянии центра свечения или центра тушения. Чем мельче уровень, тем короче время жизни электрона на этом уровне даже в том случае, когда термическая вероятность освобождения электрона с этого уровня при данной температуре ничтожно мала (см. также [54]). Может случиться, что за доли секунды электрон безызлучательно рекомбинирует на центре тушения без выхода в зону проводимости. Этот механизм релаксации световой суммы на мелких уровнях таков же, как в случае фосфоров типа $A^{III}B^V$. Вспышку свечения при таком механизме взаимодействия можно лучше всего рассмотреть в момент возбуждения или непосредственно в момент после выключения возбуждения. Вспышку легче обнаружить в том случае, когда стимулированное свечение появляется в другой спектральной области, чем свечение в момент возбуждения.

Заключение

В данной работе на основании анализа литературных данных и нашего собственного экспериментального материала обсуждаются некоторые механизмы, которые до сих пор почти не использовались для объяснения механизма воздействия ИК-света на ZnS фосфоры. Показано, что при наличии различных поглощающих центров в фосфоре каждому центру соответствует своя полоса поглощения, и в том случае, когда полосы не перекрываются, центр одного типа не поглощает ИК-света из полосы поглощения центра другого типа. При этом, однако, существует возможность передачи энергии, поглощенной в одном центре, на другой, более мелкий центр путем резонансного механизма. Кроме того, в некоторых случаях придется, очевидно, учитывать и непосредственную передачу электрона с одного центра на другой, как это происходит в донор-акцепторной модели центров свечения.

Учитывая такие возможности в механизме ИК-вспышки и тушения, следует все же основным признать электронно-дырочный механизм. Рассмотренные в данной работе механизмы только дополняют электронно-дырочный механизм вспышки и тушения, который нашел подтверждение в многочисленных экспериментах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Антонов-Романовский В. В., Кинетика фотолюминесценции кристаллофосфоров, М., 1966.
2. Фок М. В., Введение в кинетику люминесценции кристаллофосфоров, М., 1964.
3. Halperin A., Pinker R., J. Chem. Phys., **34**, 2031 (1961).
4. Антонов-Романовский В. В., Букке Е. Е., Винокуров Л. А., ЖЭТФ, **25**, 745 (1953).
5. Ребане К.-С. К., Руттас В. И., Ж. прикл. спектр., **2**, 350 (1965).
6. Левшин В. Л., Решетина Т. С., Туницкая В. Ф., Васильева Е. Г., Сб. Оптика и спектроскопия, М.—Л., 1963, с. 290.
7. Mason D. E., Rev. Mod. Phys., **37**, 743 (1965); Ph. D. Thesis, University of Birmingham, England, 1950.
8. Baur G., Knobloch J., Riehl N., Thoma P., International Conference of Luminescence, Budapest 1966, C. Luminescence of Inorganic Materials 6, Luminescence of Sulphides, Vol. I, p. 128.

9. Walter W., Birman J. L., Theory of Electronic Structure of Centers in II—VI Compounds, International Conference of Luminescence, Budapest, 1966.
10. Broser I., Maier M., Schulz H.-J., Phys. Rev., **140**, 2135 (1965).
11. Garlick G. F. J., Mason D. E., Trans. Electrochem. Soc., **96**, 90 (1949).
12. Ребане К.-С., Изв. АН СССР. Сер. физич., **23**, 1296 (1959); Ж. опт. и спектр., **4**, 211 (1958).
13. Broser I., Broser-Warminsky R., J. phys. rad., **17**, 791 (1956).
14. Горюнов В. А., Левшин В. Л., Ж. прикл. спектр., **3**, 504 (1965).
15. Паэ А., Пийр К., Ребане К.-С., Ж. прикл. спектр., **4**, 529 (1966).
16. Паэ А. Я., Пийр К. Ю., Ребане К.-С. К., Ж. прикл. спектр., **5**, 759 (1966).
17. Паэ А. Я., Ребане К.-С. К., Руттас В. И., International Conference of Luminescence, Budapest 1966, C. Luminescence of Inorganic Materials 6, Luminescence of Sulphides, Vol. II.
18. Класенс Н. А., J. Electrochem. Soc., **100**, 72 (1953).
19. Bruyant F. J., Cox A. F. J., Brit. J. Appl. Phys., **16**, 1065 (1965).
20. Кристофель Н. Н., Тезисы докладов XIV совещания по люминесценции (кристаллофосфоры), Рига, 1965, с. 63.
21. Такао Koda, Shigeo Shiono, Phys. Rev., **130**, 541 (1964).
22. Colman D., Mason D. E., International Conferences of Luminescence, Budapest, 1966, C. Luminescence of Inorganic Materials 6, Luminescence of Sulphides, Vol. II.
23. Толстой Н. А., Ткачук А. М., Соколов В. А., Бурлаков А. В., Рыскин А. И., Мансурова З. С., Епифанов М. В., Изв. АН СССР. Сер. физич., **25**, 399 (1961).
24. Jaszczyn P., В кн. Zur Physik und Chemie der Kristallphosphore, Berlin, 1960, S. 206—218.
25. Hoogenstraaten W., В кн. Halbleiter und Phosphore, Berlin, 1958, S. 285.
26. Riehl N., Thoma P., Z. angew. Phys., **14**, 751 (1962).
27. Левшин В. Л., Туницкая В. Ф., Опт. и спектр. **28**, 328 (1965).
28. Koelmans H., J. Phys. Chem. Sol., **17**, 69 (1960).
29. Ребане К.-С. К., Тр. ИФА АН ЭССР, № 18, 143 (1962).
30. Daly E. F., Proc. Roy. Soc., **196**, 554 (1949).
31. Garlick G. F. J., Mason D. E., J. Electrochem. Soc., **96**, 90 (1949).
32. Bull C., Mason D. E., JOSA, **41**, 718 (1951).
33. Лущик Ч. Б., Исследование центров захвата в щелочно-галогидных кристаллофосфорах, Тарту, 1955.
34. Лущик Ч. Б., Тр. ИФА АН ЭССР, № 4, 42 (1956).
35. Ребане К., Тр. ИФА АН ЭССР, № 4, 81 (1956).
36. Ребане К.-С. К., Руттас В. И., Ж. прикл. спектр., **6**, 637 (1967).
37. Арапова Э. Я., Левшин В. Л., Митрофанова Н. В., Решетина Т. С., Туницкая В. Ф., Фридман С. А., Щаенко В. В., Изв. АН СССР. Сер. физич., **30**, 573 (1966).
38. Горюнов В. А., Левшин В. Л., Ж. прикл. спектр., **4**, 256 (1966).
39. Горюнов В. А., Левшин В. Л., Ж. прикл. спектр., **4**, 316 (1966).
40. Фок М. В., Физика твердого тела, **5**, 1489 (1963).
41. Gobrecht H., Hofmann D., J. Phys. Chem. Sol., **27**, 509 (1966).
42. Ребане К.-С. К., Опт. и спектр., **4**, 211 (1958).
43. Антонов-Романовский В. В., Левшин В. Л., Моргенштерн З. Л., Трапезникова З. А., Изв. АН СССР. Сер. физич., **13**, 75 (1949).
44. Хелленурме П. А., Автореферат диссертации, Тарту, 1961.
45. Ребане К.-С. К., Тр. ИФА АН ЭССР, № 8, 105 (1958).
46. Ребане К.-С. К., Изв. АН СССР. Сер. физич., **25**, 479 (1961).
47. Ребане К.-С. К., Опт. и спектр., **12**, 254 (1962).
48. Ребане К.-С. К., Изв. АН СССР. Сер. физич., **30**, 1538 (1966).
49. Prener J. S., Williams F. E., Phys. Rev., **101**, 1427 (1956).
50. Colbow K., Phys. Rev., **139**, A-274 (1965).
51. Gershenson M., Trumbore F. A., Mikulyak R. M., J. Appl. Phys., **36**, 1528 (1965); **37**, 483 (1966); **37**, 486 (1966).
52. Гросс Е. Ф., Сафанов В. И., Седов В. Е., ФТТ, **7**, 2217 (1965).
53. Matossi, F., Räuber A., Küpper F., Z. Naturforsch., **18a**, 818 (1963).
54. Hoogensiraaten W., Philips Res. Repts, **13**, 515—693 (1958).
55. Ullmann F. G., Dropkin J. J., J. Electrochem. Soc., **108**, 154 (1961).

D. E. MASON, K.-S. REBANE

MITTEERGASTAVA INFRAPUNASE KIIRGUSE MOJU MEHHAANISMIST TSINKSULFIIDI-TÜÜPI FOSFOORIDE LUMINESTSENTSILE

Käesolevas ülevaates vaadeldakse infrapunase kiirguse mõju tsinksulfiidi-tüüpi fosfooridele ja peamine tähelepanu pühendatakse selle mõju niisugusele mehhanismile, mis pole seotud elektronide ja aukude vahetu vabastamisega. Ergastusspektrite, infrapunase stimulatsiooni ja neeldumisspektrite kuju uurimine võimaldab järeldada, et infrapunase kiirguse kvandi neelamine on vaid siis võimalik, kui tema energia vastab haardenivoo sügavusele. Samuti järeldub, et aktivaatoriioon põhjustab väevli energianivoode eraldumise valentsitsoonist ja lokaalsete nivoo de tekkimise aktivaatoriiooni naabruses (joon. 1). Need nivoo mängivad tähtsat osa ZnS luminesentsi infrapunases kustutamises ja infrapunases luminesentsis.

Töös kirjeldatakse ZnS-In kollase kiirguse allasurumist (joon. 2) kui üht energia resonantsülekande näidet tsinksulfiidfosfoorides. Seda energia ülekande mehhanismi kasutatakse, et seletada elektronide vabastamist paljudelt haardenivoodelt, kuj infrapunase kiirguse energia neeldub ainult üht tüüpi haardenivoodel. Energia ülekande resonantsmehhanismi kasutatakse ka infrapunase kustutamise seletamiseks.

Töös on uuritud stimulatsioonisppektrite ja termoväljakiiritlemise kõverate omavahelist seost. Sellest seosest on järeldatud, et tsinksulfiidi sügavad haardenivood käituvad analoogiliselt haardenivoo dega ionsetes kristallides. Madalate haardenivoo de käitumine on aga analoogiline haardenivoo de käitumisega sellistes tüüpilistes pooljuhtfosfoorides, nagu seda on GaP.

Uuriti ka doonor-aktseptormehhanismi ideede kasutamise võimalusi infrapunase kiirguse toimel luminofooris tekkivate nähtuste seletamiseks. Leiti, et madalate haardenivoo de puhul, mis vastavad stimulatsioonisppektri pikalainelisele piirkonnale, võib esineda neil nivoo del lokaliseerunud elektronide vahetu rekombineerumise kustutamise tsentritega. Selline vahetu rekombineerumine takistab valguse summa säilimist madalatel haardenivoo del isegi siis, kui temperatuur on nii madal, et elektronide vabanemine haardenivoo del temperatuuri mõjul puudub.

D. E. MASON, K.-S. REBANE

THE MECHANISM BY WHICH NON-EXCITING INFRA-RED IRRADIATION INFLUENCES THE LUMINESCENCE OF ZINC SULPHIDE PHOSPHORS

In this review, the way in which the luminescence of zinc sulphide phosphors is affected by infra-red radiation, other than due to the movement of electrons and holes through the conduction and valence bands, is discussed. The analysis of excitation and stimulation spectra shows that infra-red radiation can be absorbed only when the energy of the infra-red quantum corresponds to the depth of the absorbing centre (an electron or hole trap). It also shows that the activator ion causes the sulphur electron level to rise from the valence band into the band gap (see fig. 1). This level plays an important role in the infra-red quenching and infra-red luminescence processes of ZnS phosphors. The resonance transfer of energy in infra-red induced processes is discussed by comparison with the model provided by the analogous process involved in the suppression of the yellow emission of ZnS-In (see fig. 2). This mechanism is used to account for the release of electrons from traps of many types, due to infra-red radiation which is absorbed by traps of one type only. These ideas are also used to explain some infra-red quenching phenomena.

The analogous behaviour of the deep traps in ZnS and the traps in the alkali-halide phosphors is shown by the correspondence between the stimulation spectra and the thermal glow curves of the same phosphor (see table). However, the behaviour of ZnS phosphors with shallow traps is much more similar to that of typical semiconductor phosphors, such as GaP.

The possibility of using donor-acceptor transitions in the explanation of infra-red phenomena has also been investigated. Thus electrons, in the shallow traps responsible for the long-wavelength region of the stimulation spectrum, can recombine with holes in quenching centres by donor-acceptor transitions, preventing the build-up of electrons in these shallow traps, even at temperatures low enough for the probability of thermal release from traps to be negligible.