

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР, ТОМ 26  
ФИЗИКА \* МАТЕМАТИКА. 1977, № 4

УДК 535.37 : 548.736

К.-С. РЕБАНЕ

## ГЛУБОКИЕ УРОВНИ И КИНЕТИКА СТАЦИОНАРНОГО СВЕЧЕНИЯ $ZnS-Cu, Co$

Показано, что под действием созданных прессовкой в фосфорах  $ZnS$  глубоких уровней энергия активации температурного тушения уменьшается и область нелинейностей смещается к более низким температурам и более высоким плотностям возбуждения. Наблюдаемые эффекты объясняются заполнением ряда близлежащих глубоких уровней.

Кинетика стационарного свечения подробно исследовалась нами в [1-4]. В этих работах мы исходили из представлений высвечивающего действия возбуждающего света (ВДВС) [5]. Авторы [6] объясняли нелинейность свечения внешним тушением первого порядка. На основании этих исследований, наиболее высокая степень нелинейностей может быть равна двум и в исключительных случаях трем. Однако в ряде опытов получены более высокие нелинейности.

Наряду с перечисленными уже давно для объяснения нелинейных явлений в люминесценции и фотопроводимости использовали предположения о заполнении локальных уровней захвата (см., напр., [7]). Наиболее ярко они нашли подтверждение в [8-10]. В первой из этих работ изучено влияние концентрации глубоких уровней  $ZnCdS-Ag, Ni$  на нелинейность и температурное тушение стационарной люминесценции. В двух следующих [9, 10] показано, что заполнение глубоких уровней есть основная причина нелинейности нестационарной люминесценции широкого класса люминофоров. Так как  $Ni$  является еще и сильным тушителем, то по данным [8] не ясно, надо ли для получения нелинейности стационарного свечения блокировать другой канал рекомбинации (тушители), или для этого достаточно выключить из процесса группы центров с большим суммарным сечением захвата (глубокие центры), как и в случае нелинейности нестационарной люминесценции. В настоящей работе приводятся некоторые новые данные, помогающие дать ответ на этот вопрос.

### Методика исследований

В качестве метода изменения количества глубоких центров захвата нами выбран метод прессовки люминофорного порошка. Данные наших предыдущих исследований [11] показывают, что под действием прессовки значительно увеличивается количество  $F^+$ -центров в фосфоре. Поэтому в этой работе нами сравнивались кривые зависимости интенсивности люминесценции от плотности возбуждения при разных тем-



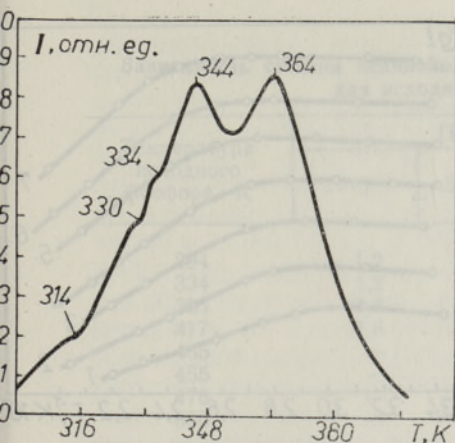


Рис. 1. Кривая термостимулированной люминесценции исходного фосфора.

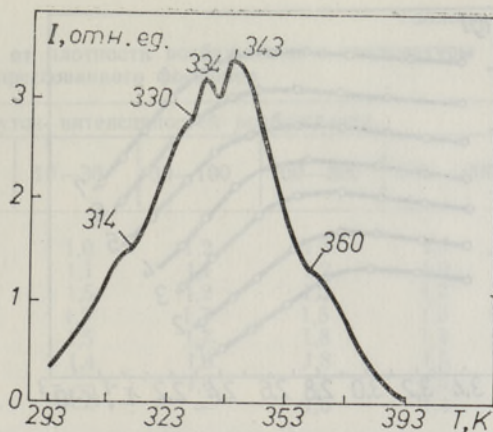


Рис. 2. Кривая термостимулированной люминесценции прессованного фосфора.

пературах фосфора, измеренных для прессованных под давлением  $2000 \text{ кг/см}^2$  и для непрессованных фосфоров  $\text{ZnS-Cu}$  ( $10^{-4} \text{ г/г}$ ),  $\text{Co}$  ( $10^{-5} \text{ г/г}$ ). Такая методика изучения нелинейности описана и обсуждена нами в [12]. Под действием прессовки стационарная яркость и интенсивность термостимулированной люминесценции уменьшаются в 2—3 раза. При этом величина изменения интенсивности пика при 360 К в 3—4 раза больше интенсивности остальных (см. рис. 1 и 2). Однако, используя метод измерения кривых разгорания свечения [13], можно видеть, что запасенная в прессованных фосфорах световая сумма больше, чем в непрессованных. Это показывает, что в результате прессовки образуются дополнительно именно такие центры захвата, которые по кривым термостимулированной люминесценции не могут быть обнаружены. К таким центрам относятся и  $F^+$ -центры в фосфорах  $\text{ZnS}$ .

### Экспериментальные результаты

На рис. 3 даны кривые температурного тушения при различных плотностях возбуждения необработанного прессовкой  $\text{ZnS-Cu, Co}$ . Интенсивность возбуждения (линия ртутной лампы ПРК-4 365 нм) изменялась как 1 : 3 : 10 : 30 : 100 : 300 : 1000 относительных единиц. На рис. 4 приведены аналогичные кривые для прессованного образца.

В отличие от изученных нами ранее фосфоров  $\text{ZnS-Cu, Co}$  [12] в данном случае при низких температурах интенсивность люминесценции сначала растет, а затем начинает снижаться. Как в непрессованных, так и в прессованных образцах с уменьшением плотности возбуждения область температурного тушения смещается к более низким температурам и энергия активации температурного тушения уменьшается.

Энергии активации температурного тушения  $E^1$  были вычислены по наклону кривых  $I(1/T)$ :

$$E = \frac{k \ln(I_1/I_2)}{(1/T_1 - 1/T_2)},$$

где  $k$  — постоянная Больцмана, а  $I_1$  и  $I_2$  — интенсивности стационарной люминесценции при температурах  $T_1$  и  $T_2$ . Аналогично были вычислены энергии активации разгорания интенсивности люминесценции  $E^2$ . Величины этих энергий приведены в табл. 1.

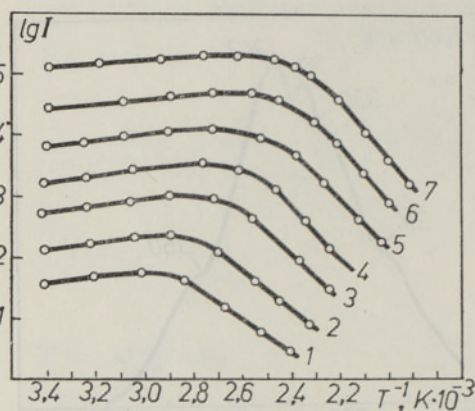


Рис. 3. Кривые температурного тушения исходного фосфора при разных интенсивностях возбуждения:  $E = 1$  (1), 3 (2), 10 (3), 30 (4), 100 (5), 300 (6), 1000 (7).

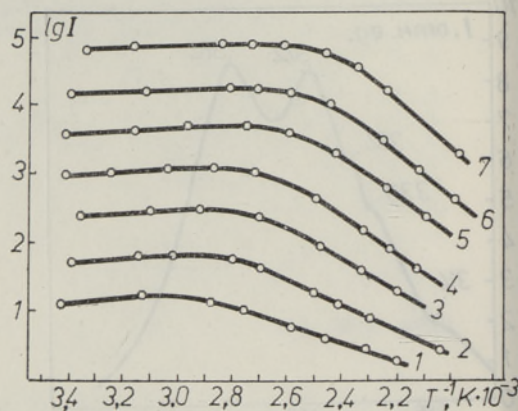


Рис. 4. Кривые температурного тушения прессованного фосфора при разных интенсивностях возбуждения. Обозначения см. на рис. 3.

Таблица 1

Величины энергий активации разгорания  $E^2$  и тушения  $E^1$  свечения непрессованного и прессованного фосфоров

Интенсивность возбуждения	$E^2$ , эВ		$E^1$ , эВ	
	Непрессованный фосфор	Прессованный фосфор	Непрессованный фосфор	Прессованный фосфор
1	0,13	0,09	0,53	0,26
3	0,13	0,09	0,62	0,36
10	0,13	0,07	0,74	0,46
30	0,13	0,06	0,80	0,56
100	0,10	0,06	0,80	0,57
300	0,08	0,04	0,88	0,64
1000	0,06	0,03	0,95	0,70

Из данных табл. 1 следует, что энергии активации разгорания  $E^2$  уменьшаются, а температурного тушения  $E^1$  увеличиваются с ростом плотности возбуждения. При этом в случае прессованного фосфора  $E^1_{\text{пр}}$  на 0,25 эВ, а  $E^2_{\text{пр}}$  на 0,05 эВ меньше, чем соответствующие энергии активации  $E^1_0$  и  $E^2_0$  исходного фосфора. Разности  $E^2_0 - E^2_{\text{пр}}$  и  $E^1_0 - E^1_{\text{пр}}$  в первом приближении не зависят от плотности возбуждения. Кроме того, из табл. 1 следует, что с дальнейшим увеличением плотности возбуждения  $B$  рост  $E^1_0$  и  $E^1_{\text{пр}}$ , по-видимому, будет продолжаться, а с дальнейшим уменьшением (ниже использованных нами значений  $B$ ) — снижаться.

На основании данных рис. 3 и 4 нами построены семейства зависимостей интенсивности свечения  $I$  от плотности возбуждения  $B$  при разных температурах фосфора. Определенные из этих кривых степени нелинейности  $\alpha = \Delta \log I / \Delta \log B$  приведены в табл. 2.

Из данных табл. 2 следует, что в прессованных фосфорах нелинейность выражена менее ярко, чем в непрессованных. Однако несомненным является смещение области резкой нелинейности к более высоким плотностям возбуждения в прессованных фосфорах. В непрессованных



Таблица 2

Зависимость степени нелинейности  $\alpha$  от плотности возбуждения и температуры для исходного и прессованного фосфоров

Температура исходного фосфора, К	Промежуток интенсивностей возбуждения					
	1—3	3—10	10—30	30—100	100—300	300—1000
294	1,2	1,2	1,0	1,2	1,3	1,3
334	1,2	1,2	1,1	1,1	1,2	1,2
385	1,8	1,8	1,5	1,2	1,3	1,2
417	1,6	1,6	1,7	1,7	1,5	1,3
435	—	1,5	1,5	1,7	1,8	1,4
455	—	—	1,4	1,8	1,8	1,5
476	—	—	—	1,6	1,7	1,5
500	—	—	—	—	1,6	1,4
Температура прессованного фосфора, К						
303	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
387	1,4	1,4	1,4	1,4	1,3	1,3
417	1,3	1,3	1,3	1,6	1,5	1,5
435	1,3	1,3	1,3	1,6	1,5	1,5
455	1,0	1,1	1,2	1,7	1,5	1,5
475	—	1,0	1,0	1,7	1,4	1,4
500	—	—	—	1,6	1,3	1,3

фосфорах хорошо прослеживается закономерность смещения области резкой нелинейности к более высоким температурам при увеличении плотности возбуждения. В прессованных фосфорах область резких нелинейностей не так хорошо локализована по температурной шкале; при высоких плотностях возбуждения наблюдается даже тенденция к смещению области нелинейности обратно в сторону более низких температур. В области высоких плотностей возбуждения нелинейность выражена менее четко, чем при малых. В обоих случаях видно, что степени нелинейностей  $\alpha$  больше 1,5. Это показывает, что внешнее тушение первого порядка не может быть единственной причиной наблюдаемых эффектов.

### Обсуждение результатов

Яркость стационарного свечения можно представить формулой

$$I = \beta n N^-,$$

где  $\beta$  — коэффициент рекомбинации,  $n$  — концентрация ионизированных центров свечения рассматриваемого типа, а  $N^-$  — концентрация электронов в зоне проводимости. При этом предполагается, что рекомбинационное свечение происходит по верхнему механизму и, кроме того, что кинетика стационарного свечения определяется не донор-акцепторными процессами. В таком случае для  $N^-$  можно записать

$$N^- = \frac{B' + \sum w_i n_i}{\beta n + \sum \sigma_i (n_{i0} - n_i)}.$$

Здесь  $\sum w_i n_i$  — количество электронов, поступающих в зону проводимости со всех центров захвата, а  $\sum \sigma_i (n_{i0} - n_i)$  — количество электронов, захваченных на центрах захвата. Величина  $n$  при малых плотностях растет как  $n \sim \sqrt{B}$ , а при больших уже не зависит от плотности



возбуждения  $B$ . Следовательно, основным фактором, который определяет нелинейность, является  $N^-$ . Можно назвать три основные причины нелинейности. Первая из них (общая для всех фосфоров) заключается в том, что при больших плотностях возбуждения будет  $B' > \sum \omega_i n_i$  и, следовательно,  $I = B'^{1/2}$ . Эта нелинейность, несомненно, в некоторой мере появляется и в наших опытах, однако, она не доминирует. Это видно из того, что у нас степень нелинейности  $\alpha$  часто превышает 1,5 (см. табл. 2). Второй тип нелинейности может появиться вследствие ВДВС. В этом случае  $\omega_i = \omega_i(T) + \omega_i(B)$  и, начиная с некоторых плотностей возбуждения,  $\omega_i(B) > \omega_i(T)$ . Если также  $n_i \sim \sqrt{B}$ , как и  $n$  (по сути дела  $n_i$  может зависеть от  $B$  и более резко), то в области плотностей возбуждения, где  $B' < \sum \omega_i n_i$ , наблюдается нелинейный рост  $I(B)$ . Этот вариант обсуждался нами подробно, когда  $\sum \sigma_i(n_{i0} - n_i)$  постоянна [2].

Под действием давления в фосфоре появляется дополнительное количество главным образом глубоких уровней захвата. В случае ВДВС это приводит к тому, что в сумме  $\sum \omega_i n_i$  они становятся доминирующими, т. е. область нелинейностей должна сместиться в сторону меньших плотностей возбуждения, так как условие  $\omega_i(B) > \omega_i(T)$  выполняется раньше, чем в случае менее глубоких уровней. Этот вывод не согласуется с данными табл. 2.

Рассмотрим, в какой мере теория заполнения глубоких уровней согласуется с нашими данными. Согласно этой теории, нелинейность обусловлена тем, что при заполнении глубоких уровней ( $n'_{i0} \approx n'_i$ ), сечения захвата которых существенно больше таковых остальных центров, суммарное сечение захвата может скачкообразно уменьшаться, вызывая резкое увеличение  $N^-$ . Дополнительное количество глубоких уровней под действием прессовки увеличивает резервуар для захвата электронов. Чтобы в условиях равновесного свечения заполнить этот резервуар, потребуется большая плотность возбуждения и, следовательно, большая область, где выполняется  $n'_{i0} \approx n'_i$ , и тем самым область нелинейностей должна сместиться к более высоким плотностям возбуждения. Такая обстановка, по-видимому, реализуется в описанных выше опытах (см. данные табл. 2).

Нетрудно убедиться, что нелинейность описанного типа должна появиться в достаточно узком диапазоне плотностей возбуждения. Однако у нас этот диапазон достаточно широк. Это дает возможность предположить, что в формировании нелинейной зависимости яркости свечения от плотности возбуждения принимает участие скорее всего не один тип заполняющихся центров захвата, а несколько таких типов центров с разными глубинами залегания. Не исключено также, что одновременно с заполнением центров захвата имеются и другие причины формирования нелинейности.

В случае заполнения центров захвата процесс зависимости интенсивности свечения от температуры более сложен, чем при ВДВС. Из выражения для  $N^-$  видно, что опустошение заполненных уровней  $n'_{i0}$  под действием температуры вызывает резкий рост суммарного сечения для захвата, что, в свою очередь, приводит к быстрому уменьшению  $N^-$ , а следовательно, и к уменьшению стационарной яркости. Отметим, что такое резкое снижение  $N^-$  может появиться до, после или во время уменьшения  $n$  вследствие термической делокализации дырок с центров свечения, что осложняет процесс температурного тушения.

В простейшем случае  $I = \omega_1/\omega$ , где  $\omega$  — вероятность делокализации дырок, а  $\omega_1$  — вероятность делокализации электронов с центров тушителей. Учитывая делокализацию с заполненных центров, получаем



весьма приближенно  $I \sim \omega_1 \omega^{-1} \omega'_i$ , где  $\omega'_i$  — вероятность делокализации электронов с глубоких, полностью заполненных центров захвата. Следовательно, энергия температурного тушения комбинируется из трех глубин уровней захвата. Это может отвечать действительности, когда соответствующие уровни имеют близкие энергетические глубины. Если же при данной температуре  $\omega'_i \gg \omega$ , то процесс уменьшения яркости может быть определен полностью делокализацией электронов с заполненных глубоких уровней.

Если картина температурного тушения действительно такова, как обрисовано выше (подчеркнем, что нами описан только один из наиболее вероятных механизмов тушения), то приведенные данные об изменении энергии активации температурного тушения при давлении можно понимать, как процесс замены одного типа заполняющихся глубоких уровней другим типом, глубина которых меньше, чем у первых. Разность глубин этих двух групп уровней должна быть 0,25 эВ. Постепенное уменьшение энергии активации температурного тушения, по-видимому, связано с такими же изменениями, как, например, рассмотренные нами в [12], т. е. при увеличении интенсивности возбуждения в выражении для температурного тушения становятся определяющими экспоненциальные члены с более высокими значениями энергии активации.

Полученный результат — появление глубоких заполняющихся уровней с меньшей глубиной залегания — заставляет еще раз обратиться к варианту ВДВС. По этому варианту, наоборот, уменьшение энергии активации температурного тушения с давлением можно объяснить лишь образованием дополнительных глубоких уровней, энергия залегания которых больше, чем у исходных. Однако, как видно из изложенного, в таком случае нельзя удовлетворительно объяснить изменение нелинейности с изменением плотности возбуждения.

Причины изменения энергии активации разгорания  $E^2$  с давлением понять труднее. Зависимость разгорания свечения от температуры может быть определена зависимостью сечений захвата от температуры. Но тогда не понятно, почему эти зависимости должны изменяться с давлением. Вероятно, и разгорание связано с эффектами насыщения при уменьшении температуры. Проведенная нами оценка [4] показала, что в таком случае разгорание происходит очень быстро. Но этот анализ был проведен на модели, не допускающей полного заполнения какого-либо типа уровней. По-видимому, для решения этого вопроса потребует дальнейший подробный анализ.

### Заключение

Из приведенных экспериментальных результатов и их анализа следует, что под действием давления образуется или увеличивается число глубоких уровней в фосфорах  $ZnS$ . Эти уровни менее глубокие по сравнению с теми, заполнение которых обуславливает появление нелинейности в непрессованных фосфорах. Заполнение этих, вновь образованных, уровней определяет появление нелинейности в прессованных фосфорах; термическая делокализация электронов с них может вызывать уменьшение интенсивности стационарного свечения.

Выражаем искреннюю благодарность В. Соо за помощь в измерении семейства кривых температурного тушения.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Ребане К.-С. К., Тр. ИФА АН ЭССР, № 8, 105 (1958).
2. Ребане К.-С. К., Тр. ИФА АН ЭССР, № 10, 209 (1959).
3. Ребане К.-С. К., Тр. ИФА АН ЭССР, № 14, 260 (1961).

4. Ребане К.-С. К., *Опт. и спектр.*, **12**, 254 (1962).
5. Антонов-Романовский В. В., *Изв. АН СССР, Сер. физич.*, **13**, 91 (1949).
6. Винокуров Л. А., Фок М. В., *Опт. и спектр.*, **1**, 248 (1956).
7. Рывкин С. М., *Фотоэлектрические явления в полупроводниках*, М., 1963.
8. Митрофанова Н. В., Тимофеев Ю. П., Фридман С. А., Щаенко В. В., *Изв. АН СССР, Сер. физич.*, **35**, 1446 (1971).
9. Савихин Ф. А., *Тр. ИФА АН ЭССР*, № 42, 137 (1974).
10. Савихин Ф. А., Завт Г. С., *Тр. ИФА АН ЭССР*, № 43, 141 (1975).
11. Отс А. Э., Ребане К.-С. К., *ФТТ*, **13**, 1219 (1971).
12. Ребане К.-С. К., *Изв. АН СССР, Сер. физич.*, **35**, 1458 (1971).
13. Ребане К.-С. К., *Опт. и спектр.*, **4**, 212 (1958).

*Тартуский государственный университет*

Поступила в редакцию  
29/X 1976

K.-S. REBANE

### ZnS-Cu, Co SÜGAVAD HAARDENIVOOD JA STATSIONAARSE LUMINESTSENTSI KINEETIKA

Pressimise mõjul tekib ZnS-Cu, Co termoluminestsentsi kõveral (joon. 1) intensiivsuste ümberjaotumine (joon. 2), kusjuures eriti väheneb sügavatele nivooodele vastava termostimuleeritud luminestsentsi maksimumi intensiivsus.

Erinevate ergastusintensiivsuste korral mõõdetud lähtefosfoori ja pressitud fosfoori temperatuurilise kustutamise kõverate parvede (joon. 3 ja 4) võrdlemine näitab, et pressimisel temperatuurilise kustutamise aktivatsiooni energia väheneb 0,25 eV võrra ning luminestsentsi mittelineaarsuspiirkond nihkub madalamate temperatuuride ja kõrgemate ergastusintensiivsuste poole (tab. 2). Vaadeldud seaduspärasusi seletatakse sügavate haardenivooode täitumisega.

K.-S. REBANE

### DEEP TRAPS AND STATIONARY LUMINESCENCE OF ZnS-Cu, Co

This investigation shows that pressure in ZnS-Cu, Co creates new deep traps. These traps lead to a decrease in the temperature quenching energy by 0.25 eV and produce a shift in the nonlinearity of luminescence to lower temperatures and higher excitation intensities (Table 2). An analysis of the experimental results shows that these effects can be explained by the filling-up of the new deep traps produced by pressure.