

**РАДИКАЛОРЕКОМБИНАЦИОННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ
ТВЕРДЫХ ТЕЛ. II. ОСОБЕННОСТИ
РАДИКАЛОРЕКОМБИНАЦИОННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ
НЕКОТОРЫХ СУЛЬФИДОВ И ОКИСЛОВ**

В. В. СТЫРОВ, В. А. СОКОЛОВ
(Представлена проф. В. А. Соколовым)

Известная классификация люминесценции по видам возбуждения не является чисто формальной. Каждый вид люминесценции, объединенный общим способом подвода энергии, обнаруживает известные особенности свечения, указывающие на разницу в механизме. В настоящей работе сообщается о некоторых особенностях РРЛ окиси цинка и сульфида цинка, проявляющихся в спектрах люминесценции, температурной зависимости интенсивности люминесценции и величине выхода. ZnO и ZnS — хорошие кандолюминофоры [1].

Спектры

РРЛ в наших экспериментах возбуждалась атомами водорода и кислорода при низком давлении в вакуумной установке, подробно описанной ранее [2]. Концентрация атомов около образца, измеренная по методу [3], была $10^{13} \div 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Спектры РРЛ регистрировались автоматически на ЭПП 09. Обычно образец тренировался соответственно в атмосфере водорода или кислорода при давлении порядка 10^{-2} тор в течение 30 минут при температуре 437°K . После такой обработки при включении разряда постепенно разгоралась яркая люминесценция при давлении около 10^{-1} тор . Изучались следующие образцы: ZnO , самоактивированный, ярко-фотолюминесцирующий с большим послесвечением; безактиваторный ZnS , приготовленный прокалкой сульфида цинка марки «для люминофоров» в откачанной кварцевой ампуле при температуре 1273°K ; образцы $ZnS-Sm$ (10^{-3} г/г), $ZnS-Tu$ (10^{-2} г/г) и $ZnS-Eu$ (10^{-5} г/г), первые два приготовлены прокалкой в атмосфере азота при 1423°K , а последний в атмосфере H_2S при той же температуре.

Основной результат измерения спектров вышеперечисленных фосфоров состоит в следующем: спектры РРЛ и фотолюминесценции для исследованных фосфоров не являются идентичными. В спектрах РРЛ, возбуждаемой атомами водорода, могут появляться новые полосы, отсутствующие в спектре фотолюминесценции. Так, для окиси цинка, рис. 1, мы наблюдали наряду с полосой около 510 нм , приписываемой обычно сверхстехиометрическому цинку и наблюдаемой также при фотолюминесценции, еще дополнительную полосу около 470 нм , немного меньшей интенсивности, отсутствующую при фотолюминесценции того же образца. В случае сульфида цинка дополнительная полоса лежит

около 480 нм. На рис. 2 показан спектр РРЛ под действием атомов водорода для образца ZnS, приготовленного без активатора. Полоса около 520 нм, общая со спектром фотолюминесценции, обязана видимо следам меди. Ту же особенность спектров РРЛ мы наблюдали у сульфида

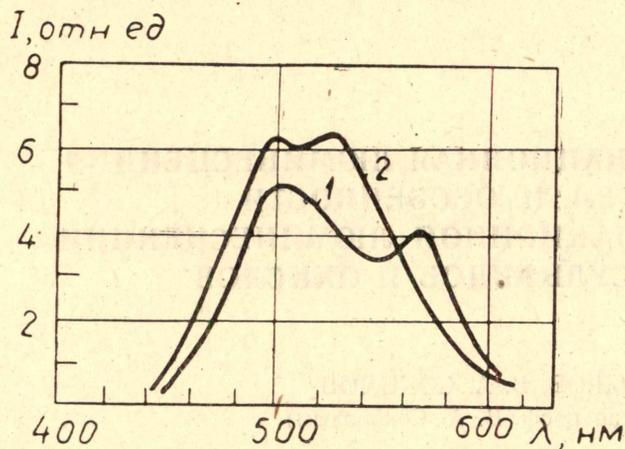


Рис. 1. Спектры РРЛ (сплошная кривая) и фотолюминесценции (пунктирная кривая) окиси цинка

ZnS—Sm, так как сам Sm дает свечение в оранжево-красной области. Наряду с этой полосой каждый спектр содержит еще обычную полосу почти совпадающую с полосой коротковолновый сдвиг), принадлежащей редкоземельному иону [4]. Эти полосы довольно узкие в случае Sm и Ti, относительно широкие в случае Eu.

Следует отметить, что на вид и интенсивность спектров РРЛ влияет адсорбция на поверхности фосфора посторонних газов и паров. Адсорбция кислорода уже при комнатной температуре сильно тушит люминесценцию, возбуждаемую действием атомов водорода. Эффект кислородного тушения, но в меньшей степени, хорошо известен и для фотолюминесценции [5]. Прогрев образцов в атмосфере водорода,

напротив, способствует разгоранию яркой РРЛ. Адсорбция воды при комнатной температуре на образце ZnS—Sm вызывает ослабление и размывание полосы около 480 нм, относительно мало влияя на полосу самария. На образце ZnS—Ti после адсорбции воды мы наблюдали в спектре РРЛ появление еще новой полосы около 440 нм. Интересно, что в этой области некоторые авторы наблюдали появление фотолюминесценции после смачивания водой нелюминесцирующих до этого твердых тел [6]. Люминесценция приписана адсорбированным молекулам воды или, возможно, ОН-группам.

цинка с активаторами. На рис. 3 приведены спектры РРЛ, возбуждаемой атомами водорода при комнатной температуре образцов ZnS—Ti, ZnS—Eu и ZnS—Sm, в области 400—600 нм. В качестве сравнения для каждого образца пунктиром показан спектр его фотолюминесценции. Из рис. 3 видно, что во всех случаях в спектре РРЛ появляется полоса в области 480—490 нм, отсутствующая при фотолюминесценции. Она полностью разрешается у образца

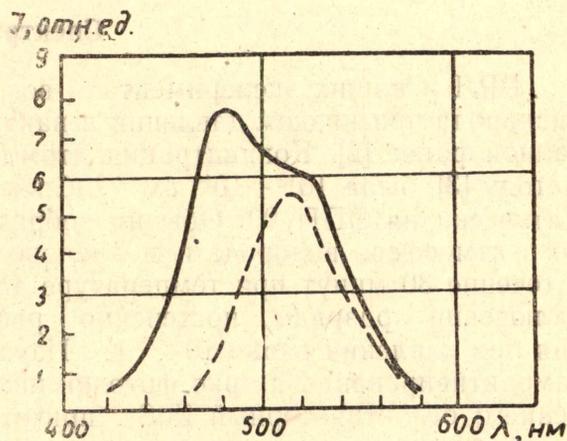


Рис. 2. Спектры РРЛ (сплошная кривая) и фотолюминесценции (пунктирная кривая) сульфида цинка

Полоса 480 нм, как обнаружено, более чувствительна к условиям на поверхности, чем полоса активатора. Для выяснения природы этой полосы требуются дополнительные исследования. Однако уже сейчас можно сказать, что центры люминесценции, ответственные за ее появление, лежат, по-видимому, на поверхности фосфора и связаны с основным веществом. Об этом свидетельствует, с одной стороны, большая чувствительность этой полосы в обработке поверхности, с другой стороны, ее отсутствие в спектре фотолюминесценции, когда возбуждается в основном объем вещества. В этом отношении возбуждение

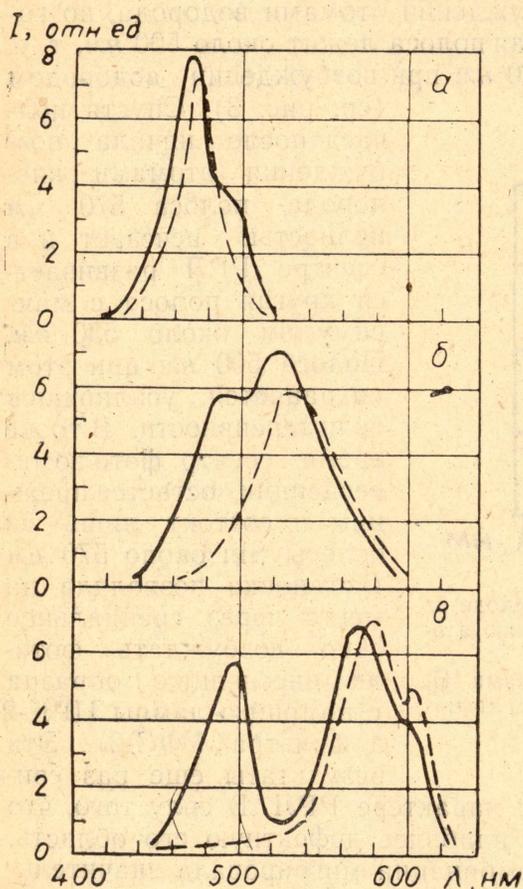


Рис. 3. Спектры РРЛ (сплошные кривые) и фотолюминесценции (пунктирные кривые) образцов: а) ZnS—Tu; б) ZnS—Eu; в) ZnS—Sm

лежат, по-видимому, на поверхности фосфора и связаны с основным веществом. Об этом свидетельствует, с одной стороны, большая чувствительность этой полосы в обработке поверхности, с другой стороны, ее отсутствие в спектре фотолюминесценции, когда возбуждается в основном объем вещества. В этом отношении возбуждение

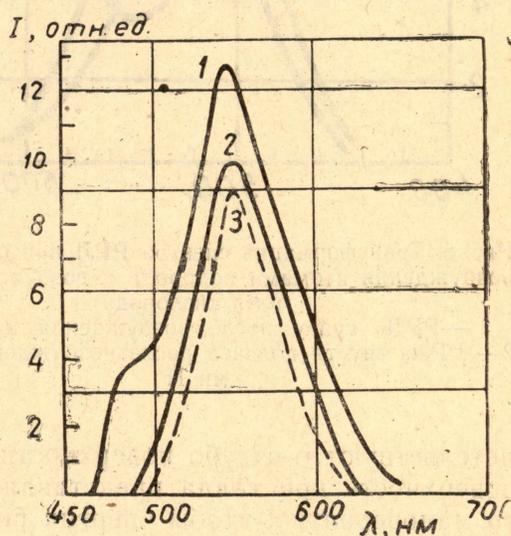


Рис. 4. Спектры РРЛ и фотолюминесценции образца ZnSCdS—Cu: 1 — при возбуждении атомами водорода, 2 — при возбуждении атомами кислорода, 3 — при возбуждении светом

люминесценции в результате поверхностной рекомбинации атомов, будучи поверхностным возбуждением, может быть эффективным методом для выявления разного рода поверхностных центров. РРЛ в связи с этим может служить методом проверки правильности некоторых гипотез, приписывающих определенные полосы фотолюминесценции поверхностным центрам.

При возбуждении тех же фосфоров атомами кислорода возникает относительно более слабая люминесценция. При этом характерный для РРЛ под действием атомов водорода максимум около 480 нм у фосфоров на основе ZnS не возникает. На рис. 4 показаны для сравнения спектры РРЛ, возбуждаемой атомами кислорода и водорода, и спектр фотолюминесценции стандартного люминофора ZnSCdS—Cu. Из рисунка видно, что спектр РРЛ под действием атомов кислорода практически совпадает для этого образца со спектром фотолюминесценции, в то время как в спектре РРЛ под действием атомов водорода имеется слабый максимум в области 480 нм. На образце ZnS—Sm мы наблюда-

ли интересную трансформацию спектра РРЛ при переходе от возбуждения атомами водорода к возбуждению атомами кислорода, показанную на рис. 5. Кривая 1 представляет спектр РРЛ под действием атомов кислорода сразу после прекращения воздействия атомов водорода и откачки их при комнатной температуре. На этой кривой полоса Sm около 570 нм совпадает с таковой при возбуждении атомами водорода, но гораздо меньшей интенсивности, а другая полоса лежит около 500 нм , т. е. смещена по сравнению с полосой 480 нм при возбуждении водородом

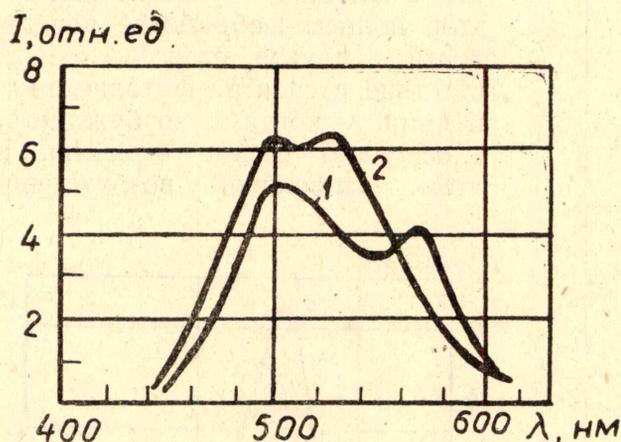


Рис. 5. Трансформация спектра РРЛ при переходе от возбуждения атомами водорода к возбуждению атомами кислорода:

1 — РРЛ₀ сразу после возбуждения атомами Н,
2 — РРЛ₀ спустя полчаса после возбуждения атомами Н

детельствуют о сугубо поверхностном характере РРЛ. В силу того, что поверхность кристалла представляет наиболее дефектную его область, то маловероятно, чтобы энергия рекомбинации мигрировала значительно в глубь кристалла. Так что центр люминесценции, по-видимому, расположен в непосредственной близости или совпадает с центром рекомбинации адсорбированного атома с атомом, налетающим из газовой фазы. Поэтому вероятнее всего будут испускать свет те люминесцентные центры, которые расположены рядом или сами являются центрами адсорбции и рекомбинации атомов. При этом могут возбуждаться различные центры, присущие только поверхности твердого тела и отсутствующие в объеме. Существование таких специфических поверхностных центров обнаружено в последнее время при изучении экзотермической эмиссии с твердых тел [7]. Таким образом, становится понятным появление в спектре РРЛ новых полос по сравнению с фотолюминесценцией. В связи с этим из исчезновения полосы Sm у образца $ZnS-Sm$ при переходе от возбуждения атомами водорода к возбуждению атомами кислорода нужно сделать вывод, что атомы кислорода не адсорбируются на центрах самария. Эти результаты могут представлять интерес для катализа и для установления связи каталитических и люминесцентных свойств твердых тел.

Температурная зависимость РРЛ

Поверхностный характер возбуждения РРЛ проявляется и в ее температурной зависимости. На рис. 6 показана температурная зависимость РРЛ полосы 510 нм окиси цинка при возбуждении атомами водорода.

Из графика видно, что интенсивность с повышением температуры проходит через максимум, при этом можно выделить три температурные области. Максимум интенсивности приходится примерно на температуру 393°К. Для сравнения мы сняли кривую температурной зависимости фотолюминесценции нашего образца, показанную на том же рисунке. Она представляет обычную кривую температурного тушения. Наблюдаемую зависимость интенсивности РРЛ от температуры можно объяснить как результат действия следующих факторов: 1) изменением с температурой числа частиц, хемосорбированных в состоянии «сильной связи», рекомбинации с которыми по [8] ответственны за люминесценцию; 2) температурной зависимостью коэффициента рекомбинации γ атомов на поверхности люминофора; 3) зависимостью от температуры вероятности безызлучательных переходов. Факторы 1 и 2 не являются независимыми. На основании хода температурного тушения фотолюминесценции данного образца (рис. 6) и наших данных о функции $\gamma(T)$ следует,

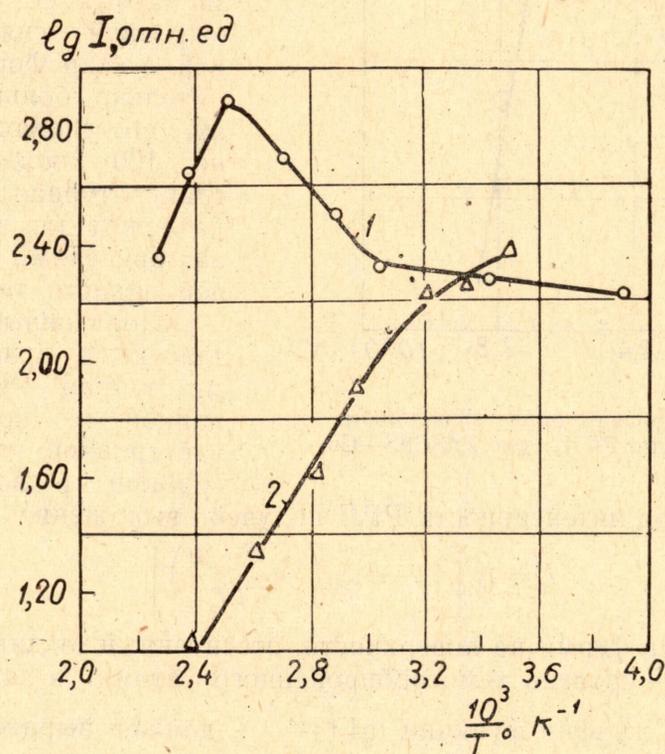


Рис. 6. Температурная зависимость интенсивности РРЛ_н для ZnO

что за появление максимума в наблюдаемой температурной зависимости РРЛ ответственен первый фактор. Действительно, в низкотемпературной области адсорбированные атомы находятся в большинстве своем в состоянии «слабой» связи с решеткой и не дают при рекомбинации люминесценции. С ростом температуры растет заселенность состояния «сильной» связи, благодаря чему наблюдается усиление люминесценции. С дальнейшим ростом температуры заселенность состояния «сильной» связи падает из-за конкурирующего процесса десорбции, вследствие чего, а также благодаря усилению роли безызлучательных переходов интенсивность РРЛ проходит через максимум. Из рис. 6 энергия активации состояния «сильной» адсорбции составляет 2 ккал/моль, а энергия связи адсорбированного атома с поверхностью (для этого состояния), оцененная по полуэмпирическому правилу [9], равна 35 ккал/моль. Найденное значение энергии активации согласует-

ся с результатом Мясникова, полученным из данных по электропроводности [10]. Энергия связи «слабой» формы хемосорбции, найденная из рис. 6, составляет около 2 ккал/моль.

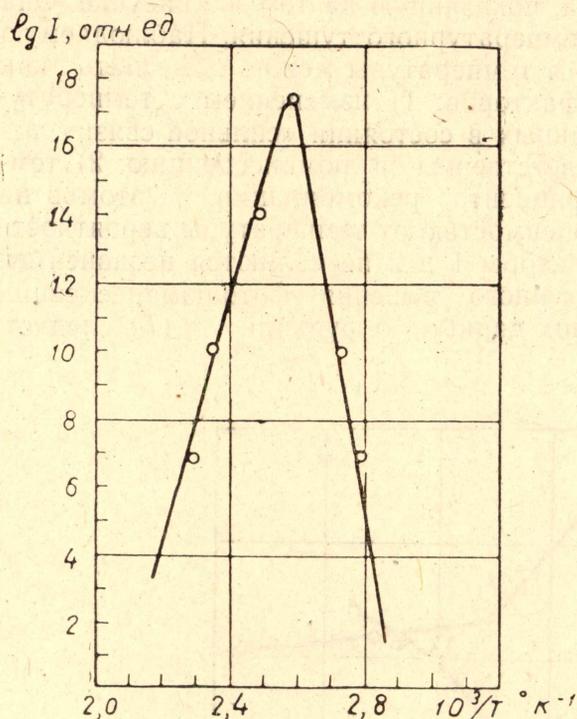


Рис. 7. Температурная зависимость интенсивности РРЛ₀ для ZnSCdS—Cu

Подобные этим результаты для температурной зависимости РРЛ были получены при возбуждении атомами кислорода образца ZnSCdS—Cu. Соответствующий этому случаю график представлен на рис. 7. Максимум интенсивности РРЛ приходится на температуру около 360°K. Оценка энергии связи атома О в состоянии «прочной» связи с решеткой люминофора дает относительно большую величину, составляющую примерно 100 ккал/моль. Низкотемпературная ветвь графика лежит для этого образца за пределами исследованной области температур.

Полученные данные согласуются с предсказаниями теории РРЛ [8], основанной на представлениях электронной теории хемосорбции и зонной схеме.

В работе [8] для интенсивности РРЛ получено выражение

$$I = I_0 \left[1 + B_{\text{exp}} \left(-\frac{\varepsilon - \nu}{kT} \right) \right]^{-1},$$

где ε — уровень ферми на поверхности, отсчитанный от дна зоны проводимости, и ν — уровень хемосорбированного атома в запретной зоне.

При $\varepsilon - \nu > kT$ график функции $\lg I \left(\frac{1}{T} \right)$ должен выражаться прямой линией, что согласуется с экспериментом. На основании сравнения экспериментальной зависимости $\lg I \left(\frac{1}{T} \right)$ с формулой (1) можно оценить глубину залегания уровня хемосорбированного атома под дном зоны проводимости. В случае атома водорода на ZnO из рис. 6 имеем $\varepsilon - \nu \approx 0,09 \text{ эв}$.

Для ZnO в объеме полупроводника из работы [7] $\varepsilon \approx 0,1 \text{ эв}$.

Учитывая поверхностный загиб зон на ZnO, составляющий по данным Моррисона величину около 0,5 эв, получаем для поверхности ZnO $\varepsilon \approx 0,60 \text{ эв}$, что соответствует $\nu \approx 0,51 \text{ эв}$. К сожалению, мы не можем сделать такую оценку для атомов кислорода на ZnSCdS—Cu, так как неизвестно положение уровня ферми на поверхности этого образца.

Приведенные здесь результаты показывают, что температурное тушение РРЛ наступает при более высоких температурах, чем тушение фотолюминесценции. Это можно объяснить большим вкладом в РРЛ кратковременного свечения по сравнению с фосфоресценцией. Фосфоресцен-

ция, как известно, тушится при меньших температурах, чем флюоресценция, вследствие быстрого опустошения с температурой мелких ловушек. И действительно, образец ZnO , обладающий при возбуждении светом заметным послесвечением, при возбуждении атомами водорода прекращал светиться практически одновременно с выключением разряда. Полученные данные показывают также, что по измерению интенсивности РРЛ с температурой можно следить за процессами адсорбции на поверхности твердого тела и судить о типе связи хемосорбированных частиц с поверхностью. Изучение РРЛ представляет в связи с этим значительный интерес для теории катализа и строения твердого тела.

Квантовый выход РРЛ

Указанный выше поверхностный характер РРЛ находит свое выражение и в величине квантового выхода люминесценции. Под квантовым выходом η в данном случае понимается отношение количества актов испускания света к количеству актов рекомбинации атомов на поверхности. Сильное отклонение от упорядоченной структуры на поверхности кристалла приводит к относительно большому вкладу безызлучательных переходов в процессе релаксации энергии рекомбинации и малому выходу свечения. В случае возбуждения кристалла в результате поверхностной рекомбинации атомов малая величина выхода связана, по-видимому, также с малой вероятностью передачи энергии рекомбинации электронному возбуждению кристалла по сравнению с фононным возбуждением [11].

Существует всего несколько работ по измерению квантового выхода РРЛ [12, 13, 14]. Мы разработали метод, позволяющий в отличие от существующих методов избежать, как измерения малых изменений температур, так и необходимости знать коэффициент рекомбинации атомов на поверхности. Для измерения теплоты рекомбинаций нами сконструирован чувствительный дифференциальный вакуумный микрокалориметр типа Кальве [15], реагирующий на тепловой поток. Чувствительность прибора с выходным гальванометром М-195 составляет 10^{-4} кал/сек. деление. Калориметр реагирует непосредственно на теплоту рекомбинаций атомов на поверхности фосфора. Световой поток люминесценции измеряли отградуированным в абсолютных единицах фотоумножителем ФЭУ 19М. О результатах измерений квантового выхода РРЛ будет сообщено в другом месте. Здесь укажем только, что η РРЛ для фосфоров на основе ZnO и ZnS при возбуждении атомарным водородом имеет, по нашим данным, величину порядка 10^{-4} — 10^{-7} . Замечено при этом, что η зависит от обработки поверхности и ее температуры. О причинах столь низкого квантового выхода РРЛ, связанных с поверхностным характером возбуждения, мы говорили в начале параграфа.

Подводя итог, следует сказать, что сугубо поверхностный характер протекания процесса возбуждения РРЛ вызывает ряд особенностей свечения, проявляющихся в его спектрах, температурных свойствах, в величине выхода и т. д. Ближе всего по свойствам к РРЛ стоит, по-видимому, низковольтная катодолюминесценция. Известные общие черты с РРЛ должны быть и у фотолюминесценции при возбуждении коротким ультрафиолетом, поглощаемым в основном в приповерхностной зоне кристалла. Благодаря особенно тесной связи РРЛ с состоянием поверхности можно надеяться развить ее в метод своеобразного люминесцентного зондирования поверхности твердого тела, что представляет немалый интерес для вопросов катализа и теории твердого тела.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. L. Nichols, H. L. Howes and D. T. Wilber. «Cathodoluminescence and luminescence of incandescent solids». Washington, 1928.
2. Настоящий сборник.
3. E. E. Tollefson and D. J. Le Roy. I. Chem. Phys. **16**, 1057 (1948).
4. В. Л. Левшин, С. А. Фридман, В. А. Чихачева, В. В. Шаенко. Изв. АН СССР, сер. физ., **29**, 500 (1965); **30**, 1494 (1966).
5. К. В. Таганцев, А. Н. Теренин. Оптика и спектроскопия, **2**, № 3, 355 (1957).
6. Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции. Изд. МГУ, 1957, стр. 243.
K. Przibram. Nature, **179**, № 4554, 319 (1957).
7. Р. Менолд. Сб. «Экзоэлектронная эмиссия». М., ИЛ, 1962, стр. 235.
8. Ф. Ф. Волькенштейн, А. Н. Горбань, В. А. Соколов. Сб. «Поверхностные свойства полупроводников». АН СССР, М., 1962.
9. I. D. Hirschfelder. I. Chem. Phys. **9**, 645 (1941).
10. И. А. Мясников. ДАН СССР, **120**, № 6, 1298 (1958).
11. I. E. Lennard-Jones, C. Strachan. Proc. Roy. Soc. **A150**, 442, 1935.
12. K. Sommermeier. Z. f. Phys. Chem. B **41**, 433 (1938).
13. Г. Н. Рохлин, З. Н. Кобина, Е. Б. Волкова. Светотехника, № 1, 8, 1965.
14. K. M. Sancier, W. I. Fredericks, H. Wise. I. Chem. Phys. **17**, 857 (1962).
15. Э. Кальве, А. Прат. «Микрокалориметрия». М., ИЛ 1963.