

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОТЕРИ ZnS—Cu и
ZnS—Cu, Fe ФОСФОРОВ

Ф. И. ВЕРГУНАС и О. В. АГАШКИН

В цинксulfидных фосфорах под действием ультрафиолетового света происходит ионизация центров излучения. Часть электронов локализуется на уровнях захвата. Их термическое высвобождение и последующая рекомбинация с ионизованными центрами обуславливают послесвечение. Вероятность термического высвобождения локализованных электронов p равна $p_0 e^{-\varepsilon/kT}$, где ε — глубина уровней локализации, а p_0 — частота попыток выброса с них электронов.

Исследуя кривые термовысвечивания ZnS—Cu фосфоров, Рэндалл [1] нашел $p_0 = 10^{8 \pm 1}$, и без особых доказательств принял, что для всех цинксulfидных фосфоров, независимо от сорта уровней локализации, p_0 имеет такое же значение.

В. В. Нуварьева [2] в нашей лаборатории показала, что в одном и том же фосфоре для разных уровней p_0 имеет разные значения. Так, для ZnS—Cu, Fe фосфора в результате анализа кривых затухания его были найдены два значения p_0 — $1,2 \cdot 10^6$ и $1,5 \cdot 10^4$. Такие малые значения, кроме того, разные для разных уровней, были найдены впервые. Поэтому интересно было определить эти частоты еще одним независимым способом. В качестве последнего мы считали возможным использовать частотные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ (тангенса угла диэлектрических потерь) возбужденного фосфора. В работе [3] было показано, что электроны, локализованные на уровнях прилипания, обуславливают потери релаксационного ха-

рактера. Об этом свидетельствовала линейная зависимость $\frac{\varepsilon_0 - \varepsilon}{\varepsilon - \varepsilon_\infty}$ от ω^2 ,

наблюденная авторами. На основании этого можно было ожидать, что для потерь, обусловленных локализованными электронами, зависимость $\operatorname{tg} \delta$ от f будет иметь максимум при частоте f , равной p_0 , и каждому сорту уровней, характеризующемуся определенным значением p_0 , будет соответствовать свой максимум.

В настоящей работе исследовались частотные зависимости двух фосфоров—ZnS—Cu (Cu— 10^4 г/г, температура прокали в процессе изготовления 1200°C) и ZnS—Cu, Fe (Cu— 10^{-4} г/г, Fe— 10^{-5} г/г).

Метод измерения и его точность

Частотная зависимость $\operatorname{tg} \delta$ снималась на Q—метре. Конденсатор с фосфором имел следующее устройство. На диск диаметром 6 см, прикрытый алюминиевой фольгой, наносился путем осаждения из этилового спирта слой фосфора толщиной 18—25 мг/см². Фольга служила одним из электродов, вторым электродом была сетка из проволоки, диаметром 0,1 мм, содержащая 575 отверстий на 1 см² и пропускающая 40% падающего на нее

света. Для уменьшения неоднородности поля, создаваемой сеткой, между ней и фосфором помещался слой слюды (мусковит первого сорта) толщиной 0,05 мм. Слюда ослабляла возбужденный свет еще на 20%. Электроды вставлялись в кварцевые держатели, позволяющие плотно прижимать сетку и слюду к фосфору. Конденсатор помещался перед лампой ПРК—4 с ультрафиолетовым фильтром. Режим горения лампы поддерживался постоянным. Между лампой и конденсатором находились фотозатвор и линза, обеспечивающая равномерное освещение поверхности фосфора. Малая толщина образца, приблизительно 0,1 мм, позволяла равномерно возбуждать его и по объему.

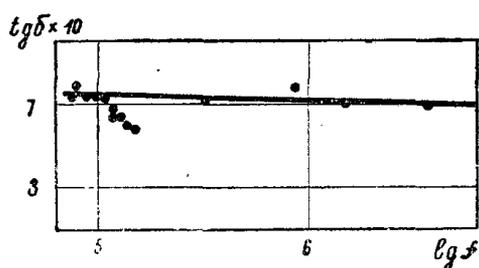


Рис. 1. Частотная зависимость $\text{tg}\delta$ доломитового стекла.

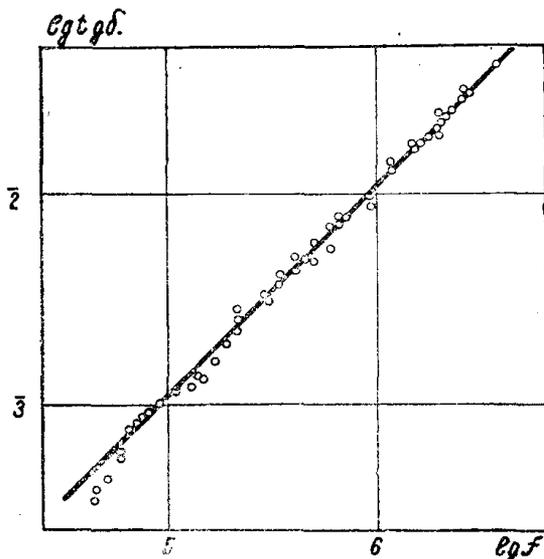


Рис. 2. Частотная зависимость $\text{tg}\delta$ эквивалентной схемы.

Наша установка и метод измерения содержали два источника ошибок. Первым источником был сам Q -метр, вторым — слоистое строение изолятора (фосфор, слюда). Погрешности Q -метра определялись двумя способами — на нем снимались частотные зависимости $\text{tg}\delta$ для стекла и для нашего конденсатора без фосфора с последовательно подключенным безиндуктивным сопротивлением. Поверхности стекла, так же как и фосфора, не серебрились. Параметры эквивалентной схемы подбирались такими, чтобы в ней потери были приблизительно равны потерям в возбужденном фосфоре. Все измерения проводились при постоянном значении емкости $C_1 = 150 \text{ см}$. Частота менялась путем смены катушек. На рис. 1 приведена зависимость $\text{tg}\delta$ от f для доломитового стекла, для которого резонансным методом в лаборатории электрофизики был найден слабый монотонный спад $\text{tg}\delta$ с частотой; на рис. 2 — теоретическая кривая $\text{tg}\delta = RC\omega$ для эквивалентной схемы, на нее нанесены экспериментальные точки. Из анализа этих кривых следует, что Q -метр в интервале частот 49—78 кГц и $1,2 \cdot 10^5$ — $2 \cdot 10^6$ герц дает заниженные значения $\text{tg}\delta$. Отклонение от теоретической зависимости при 50 герц равно 24%, при 148 герц — 19%. В интервале $2 \cdot 10^5$ — $4 \cdot 10^6$ герц Q -метр не дает систематических ошибок; максимальная относительная ошибка его в этом интервале равна 13%.

В дальнейшем при измерении потерь в фосфорах мы делали поправки в соответствии с кривой рис. 2. Следует заметить, что они никогда не изменяли характера частотных зависимостей.

Емкость стекла и эквивалентной схемы не имели частотного хода вплоть до $2 \cdot 10^6$ герц.

Ошибки, обусловленные слоистостью изолятора, определялись следующим образом. Слюда и фосфор мы рассматривали как двухслойный изолятор, так как в условиях нашего опыта образец равномерно возбуждался по всему объему. В работе [4] неравномерно возбужденные толстые

образцы рассматривались как многослойные изоляторы. $\operatorname{tg}\delta$ двухслойного изолятора равен:

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{C_c \operatorname{tg}\delta_\phi + C_\phi \operatorname{tg}\delta_c}{C_c + C_\phi} = \frac{\frac{C_c}{C_\phi} \operatorname{tg}\delta_\phi + \operatorname{tg}\delta_c}{\frac{C_c}{C_\phi} + 1}, \quad (1)$$

$$\operatorname{tg}\delta_c = 5 \cdot 10^{-5} \quad \epsilon_c = 7; \quad \epsilon_\phi = 10; \quad d_c = 0,05$$

$$d_\phi = 0,1 \text{ мм}; \quad \frac{C_c}{C_\phi} = 1,4$$

$$\operatorname{tg}\delta = \operatorname{tg}\delta_\phi \cdot 0,58 + 2 \cdot 10^{-5}$$

$$\operatorname{tg}\delta = 0,58 \cdot \operatorname{tg}\delta_\phi. \quad (2)$$

Из формулы (2) следует, что для нашего конденсатора $\operatorname{tg}\delta$ системы, по крайней мере по порядку величины, совпадает с $\operatorname{tg}\delta$ фосфора. При изменении частоты отношение $\operatorname{tg}\delta$ к $\operatorname{tg}\delta_\phi$ меняется за счет изменения C_ϕ . В случае возбужденного ZnS—Cu фосфора емкость конденсатора в интервале $5 \cdot 10^5$ — $4 \cdot 10^6$ герц меняется на 3%. Расчет показывает, что C_ϕ при этом меняется на 6%. Из формулы же (1) следует, что если бы C_ϕ изменилась даже на 30%, то отношение $\operatorname{tg}\delta$ к $\operatorname{tg}\delta_\phi$ изменилось бы при этом только на 11%. Таким образом, благодаря слабой зависимости C_ϕ от f в случае наших фосфоров частотные зависимости $\operatorname{tg}\delta$ системы и $\operatorname{tg}\delta$ фосфора практически совпадают. Следовательно, абсолютные значения $\operatorname{tg}\delta$ фосфора мы определяем с большой ошибкой, а характер частотной зависимости довольно точно.

Полученные результаты

1. Zn S—Cu—ф о с ф о р. Измерялись $\operatorname{tg}\delta$ и приращение емкости конденсатора при возбуждении фосфора в интервале частот $5 \cdot 10^4$ — $6 \cdot 10^6$ герц. Потери конденсатора без фосфора и с фосфором, но без освещения в указанном частотном интервале были ниже предела чувствительности Q—метра, т. е. меньше чем 10^{-4} . Емкость конденсатора была равна 133 см и не менялась с частотой. При возбуждении образца его емкость при 50 герц возрастала до 138 см. Изменение емкости ΔC монотонно уменьшалось с ростом частоты—при $f = 10^6$ герц, $C = 134$ см. Потери при возбуждении возрастали до 10^{-3} . Частотная зависимость $\operatorname{tg}\delta$ приведена на рис. 3. Видно, что кривая имеет 4 слабо выраженных максимума при $f = 8 \cdot 10^4$, $f = 2 \cdot 10^5$, $f = 3,5 \cdot 10^5$ и $1,2 \cdot 10^6$ герц. Высоты максимумов не в пределах ошибок эксперимента. Положения максимумов не менялись ни с изменением толщины образца (18 и 25 мг/см²), ни с изменением на нем напряжения (снимались зависимости для фосфора с слюдой и без слюды).

После выключения возбуждающего света потери фосфора уменьшались, причем более медленно, чем яркость послесвечения. Только после 8-часового высвечивания потери делались ниже предела чувствительности Q—метра. Инфракрасный свет ускорял затухание как после свечения, так и $\operatorname{tg}\delta$.

2. Zn S—Cu, Fe—ф о с ф о р. В этом фосфоре в отличие от ZnS—Cu темновые потери были значительными. Частотный ход $\operatorname{tg}\delta$ приведен на рис. 4 (кривая 1). Частоты всех трех максимумов ZnS—Cu, Fe практически совпадали с соответствующими максимумами ZnS—Cu фосфора. При возбуждении ZnS—Cu, Fe потери в области этих максимумов уменьшались (кривая 2) и появлялся новый максимум $f = 1,4 \cdot 10^6$ герц, соответствующий

максимуму 1.210^6 гц ZnS—Cu фосфора. При выключении возбуждающего света потери в области первых трех максимумов медленно возрастали, в области четвертого—падали. При включении возбуждения наблюдалась обратная картина. Положения максимумов и частота, соответствующая пересече-

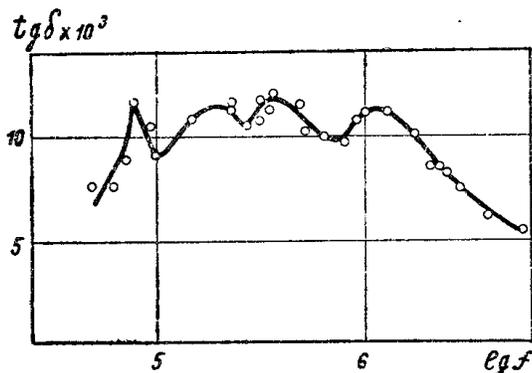


Рис. 3. Частотная зависимость $tg\delta$ возбужденного ZnS—Cu фосфора.

нию кривых 1 и 2, не менялись ни с изменением толщины образца (18 и 25 кг/см^2), ни с изменением напряжения на нем. (Снимались зависимости для конденсатора со слюдой 0,04 и 0,08 мм., без слюды и с воздушными зазорами разной толщины).

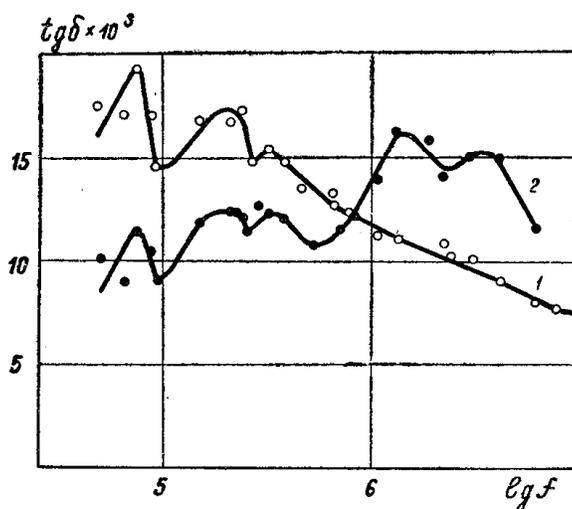


Рис. 4. Частотная зависимость ZnS—Cu,Fe фосфора.

1—в темноте; 2—при освещении.

Обсуждение результатов

Максимумы в частотной зависимости ZnS—Cu дают нам право связывать потери не с проводимостью, а с электронами, локализованными на уровнях прилипания. С этой точки зрения четыре максимума для $tg\delta$ означают, что в ZnS—Cu фосфоре имеется четыре сорта уровней локализации. Из дальнейшего будет видно, что характер поведения первых трех и четвертого максимума различный, поэтому мы приняли, что в ZnS—Cu фосфоре имеются два сорта уровней локализации. Уровни А, состоящие из трех компонент, им соответствуют максимумы 810^4 , 210^5 , 3.510^5 герц, и уровни В, которым соответствует максимум 1.210^6 гц.

В невозбужденном ZnS—Cu фосфоре уровни *A* и *B* пустые, поэтому темновые потери его практически равны нулю. При включении ультрафиолета уровни постепенно заполняются и потери растут, после выключения они опустошаются и соответственно уменьшаются потери.

В ZnS—Cu, Fe фосфоре в отличие от ZnS—Cu максимумы, соответствующие уровням *A*, сохраняются и при отсутствии возбуждения, следовательно, уровни *A* в этом фосфоре заполнены электронами даже в невозбужденном состоянии. Уровни *B* при этом остаются пустыми, так как соответствующий максимум в невозбужденном состоянии отсутствует. Электроны с уровней *A* термически не высвобождаются, по крайней мере при комнатной температуре, но могут высвобождаться под действием возбуждающего света. Высвечивающее действие возбуждающего света для ряда фосфоров было доказано в результате оптических исследований в работе [5]. Таким образом, при включении возбуждения в ZnS—Cu, Fe фосфоре происходит не только ионизация центров излучения, но и высвобождение электронов с уровней *A*. Полученные при этом электроны проводимости заселяют уровни локализации *B*. Поэтому максимумы, обусловленные уровнями *A*, уменьшаются и появляется добавочный максимум, обусловленный уровнями *B*. Вследствие этого частотные зависимости $\text{tg}\delta$ невозбужденного и возбужденного фосфора пересекаются. Если наше объяснение правильно, то при возрастании интенсивности возбуждающего света E отрицательное изменение $\text{tg}\delta$ при низких частотах и положительное при высоких должны возрастать. Причем $-\Delta\text{tg}\delta$, обусловленное высвечивающим действием возбуждающего света, должно меняться с E по линейному закону, а $+\Delta\text{tg}\delta$ с ростом E должно стремиться к насыщению, так как $+\Delta\text{tg}\delta$ обусловлено светосуммой, накапливаемой на уровнях локализации, которая с ростом E стремится к насыщению. С целью проверки этого положения мы сняли зависимости $\text{tg}\delta$ от E при частотах 2.310^9 и 2.3410^6 герц. На рис. 5 приведены полученные результаты. Из рис. 5 видно, что в соответствии с ожиданиями $-\Delta\text{tg}\delta$ растет с E по линейному закону, а $+\Delta\text{tg}\delta$ с ростом E стремится к насыщению. Следовательно, уменьшение $\text{tg}\delta$ при освещении можно объяснить высвечивающим действием возбуждающего света.

Таким образом, из наших измерений следует, что в ZnS—Cu и ZnS—Cu, Fe фосфорах имеется 2 сорта уровней локализации—трехкомпонентный уровень *A* и однокомпонентный *B*. Уровни *B* ведут себя одинаково в обоих фосфорах—они пустые в невозбужденных образцах и заселяются электронами при возбуждении. Уровни *A* в этих же фосфорах ведут себя по-разному. При отсутствии возбуждения в ZnS—Cu фосфоре они пустые, а в ZnS—Cu, Fe „заселены“ электронами. При включении возбуждающего света в ZnS, Cu фосфоре эти уровни заселяются электронами, а в ZnS—Cu, Fe с них электроны высвобождаются.

Частоты попыток выброса p_0 , равные частотам максимумов $\text{tg}\delta$, для разных уровней локализации одного и того же фосфора разные, причем p_0 .

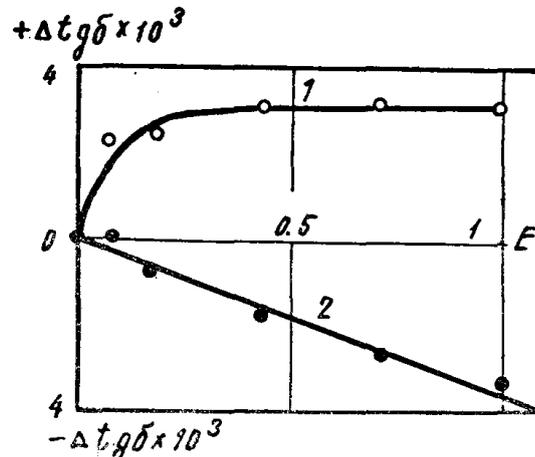


Рис. 5. Зависимость от интенсивности возбуждающего света $+$ и $-\Delta\text{tg}\delta$ ZnS—Cu, Fe фосфора.

может быть значительно меньше, чем 10^8 . Частота $p_0 = 1.210^6$, для ZnS—Cu фосфора находится в соответствии со значением $p_0 = 1.210^6$, найденным для ZnS—Cu фосфора в [3] по наклону прямой в координатах

$$\frac{\varepsilon_0 - \varepsilon}{\varepsilon - \varepsilon_\infty}, \omega^2.$$

В заключение авторы выражают благодарность Г. И. Сканави, К. А. Водопьянову и В. Н. Кессениху за ценную дискуссию.

ЛИТЕРАТУРА

1. L. T. Randall, Proc. Roy. Soc. 184, 365, 1945.
2. В. В. Нуварьева. Диссертация, 1955.
3. G. F. Garlick and A. F. Gibson Proc. Roy. Soc. 188, 485, 1947.
4. J. H. Gisolf. Physica 6, 918, 1939.
5. В. В. Антонов-Романовский, Изв. АН СССР, сер. физич. 13, 91, 1949.

Сибирский физико-технический
институт

Вопросы и ответы

В. И. Оделевский. — Как выглядит частотная зависимость ε ?

Ф. И. Вергунас. — В области максимума ε — уменьшается.

В. И. Оделевский. — Как Вы представляете себе резонансный механизм потерь?

Ф. И. Вергунас. — Такой механизм только предполагается возможным для радиочастот. В самом же деле он наблюдался только в области сантиметровых волн. В этом случае ε в области поглощения испытывает нормальную и аномальную дисперсию.

М. П. Тонконогов. — Как сильно менялась емкость за счет освещения?

Ф. И. Вергунас. — Максимальное изменение емкости за счет освещения составляло 3%.

П. Ф. Веселовский. — Как проводились измерения на частотах выше 1 мгц.

Ф. И. Вергунас. — Для этого использовался тот же Q-метр. Хорошая воспроизводимость результатов позволяет считать, что, по крайней мере до 10 мгц, данные измерения можно производить на Q-метре с точностью не менее 5%.

В. Н. Кессених. — Проверялся ли частотный ход при других условиях? Менялась ли емкость образца и интенсивность возбуждающего света?

Ф. И. Вергунас. — Нет, менялась только температура и напряженность поля. Емкость мы всегда стремились увеличить, так как чем больше поверхность образца, тем больше эффект, вызываемый освещением.

В. Н. Кессених. — Форма электродов может существенно сказаться на результатах, так как свойства контактного слоя могут сильно зависеть от частоты.

Ф. И. Вергунас. — Нас интересовал только тот эффект, который вызван освещением; так как контактный слой оставался тем же самым и при освещении и без освещения, то на разности он не мог сказаться.

А. А. Воробьев. — Возможно ли влияние скинэффекта в порошке образца?

Ф. И. Вергунас. — В этом случае для всех порошков мы получали бы одинаковую картину. У нас же картина меняется для разных фосфоров, а для одного и того же хорошо воспроизводится.

А. А. Воробьев. — При таких высоких напряжениях, учитывая свойства ультрафиолетового света, при освещении могла бы возникнуть ионизация. Тогда разницы в потерях темновых и световых объяснялись бы ионизацией.

Ф. И. Вергунас. — Для ионизации нужно, чтобы общая разность потенциалов была не меньше потенциала ионизации. У нас этого не было.

В. Н. Кессених. — При низких частотах освещение ультрафиолетовым светом, давая область повышенной проводимости, приведет к кажущемуся уменьшению угла потерь и увеличению емкости. В области высоких частот повышенная проводимость появится в глубине фосфора и наблюдаемый эффект будет обратным.

Ф. И. Вергунас. — С этой точки зрения все фосфоры должны при освещении дать повышенную проводимость и, следовательно, один и тот же эффект. У нас же получилось обратное.
