

ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ*)**М. В. Фок**

Механизм электролюминесценции в переменном электрическом поле порошкообразного сернистого цинка, активированного медью, можно в настоящее время представить следующим образом. Приложенное внешнее поле концентрируется в небольшой области кристалла, где возникает положительный пространственный заряд. В этой области, однако, имеются и локализованные электроны, расположенные в ловушках на глубоких энергетических уровнях. Глубина этих уровней настолько велика, что освобождение электронов происходит не тепловым путем, а под действием электрического поля. Освобожденные электроны попадают сразу в область сильного поля, разгоняются и некоторые из них ионизируют кристаллическую решетку сернистого цинка. Часть возникших при этом дырок захватывается центрами люминесценции, и таким образом накапливается некоторая концентрация ионизованных центров. Пройдя область сильного поля, электроны попадают, в конце концов, на противоположный конец кристалла, где имеется повышенная концентрация ионизованных центров люминесценции, возникшая в предыдущий полупериод, и рекомбинируют там с ионизованными центрами. В результате получается вспышка свечения. В следующий полупериод весь процесс повторяется, но концы кристалла меняются ролями.

Исследуя осциллограммы яркости электролюминесценции, Георгобиани и Фок¹ нашли, что наибольшая глубина электронных ловушек, участвующих в электролюминесценции, составляет приблизительно 0,7 эв. Освобождение электронов из этих ловушек при низкой температуре происходит путем ударной ионизации, а при высокой — путем туннельного эффекта. При 240° К оба процесса имеют приблизительно одинаковую вероятность. Исследуя зависимость средней яркости от напряжения и температуры, те же авторы² нашли, что общее количество электронов, запасенных в ловушках и перемещающихся по кристаллу, при всех температурах определяется туннельным эффектом. Это значит, что источником, определяющим общее их количество, не могут быть никакие ловушки, расположенные в толще кристалла. По-видимому, таким источником может быть либо проводящая фаза, например Cu_2S , находящаяся на поверхности кристалликов, либо сама решетка ZnS . Как показал Георгобиани³, вероятность туннельного перехода из валентной зоны в зону проводимости в ZnS при обычно прилагаемых полях такова, что этот процесс может дать необходимое для электролюминесценции количество электронов.

*) Доклад, прочитанный 28 марта 1961 г. на заседании семинара в Физическом институте им. П. Н. Лебедева АН СССР, посвященном памяти С. И. Вавилова. Печатается в сокращенном виде (основная часть материала доклада была ранее опубликована в журнале «Успехи физ. наук» в ноябре 1960 г. (т. 72, стр. 467)). Далее публикуется доклад В. С. Вавилова на том же заседании семинара.

Сильное электрическое поле может освобождать из ловушек не только электроны, но и дырки. Это сказывается на выходе электролюминесценции и на рекомбинационном взаимодействии центров голубой и зеленой люминесценции в сернистом цинке. М. В. Фок⁴ показал, что частотная зависимость отношения интенсивностей голубой и зеленой полос объясняется именно влиянием электрического поля на рекомбинационное взаимодействие (т. е. на обмен дырок между центрами того и другого сорта). При этом оказывается, что под действием электрического поля отношение вероятностей освобождения дырок с центров голубой и зеленой люминесценции приближается к единице, тогда как вероятности теплового освобождения при комнатной температуре различаются не меньше чем на один-два порядка. Поскольку электрическое поле не может помешать освобождению дырок с ионизованных центров, такое изменение отношения вероятностей их освобождения может быть вызвано только неодинаковым увеличением этих вероятностей. Но увеличение вероятностей освобождения дырок с ионизованных центров приводит к увеличению внешнего тушения. В этом, по-видимому, лежит причина малости энергетического выхода электролюминесценции. Отсюда вытекает также, что повысить выход можно, не только уменьшив концентрацию центров безызлучательной рекомбинации, но и увеличив вероятность захвата дырок центрами люминесценции.

Отметим еще одно явление, которое имеет отношение не только к электролюминесценции, но и вообще к механизму люминесценции сернистого цинка. А. М. Бонч-Бруевич⁵ исследовал волны яркости отдельно в голубой и зеленой полосах люминесценции при возбуждении П-образными импульсами. Наблюдение велось через микроскоп, что позволяло регистрировать излучение, исходящее из одного конца кристалла. Оказалось, как и следовало ожидать, что каждый конец кристалла вспыхивает не два, а один раз за период. При этом, если возбуждающий импульс настолько короток, что он кончается раньше, чем успело затухнуть свечение, то яркость зеленой полосы резко уменьшается, как только подходит задний фронт возбуждающего импульса. Объяснение этого факта очевидно: как только исчезает внешнее электрическое поле, прекращается освобождение электронов из ловушек, а вместе с ним и приток их в область с высокой концентрацией ионизованных центров люминесценции. Однако в голубой полосе этого не наблюдается: ход затухания вспышки не зависит от того, кончился возбуждающий импульс или нет. Такое различие в поведении голубой и зеленой полос не может быть объяснено рекомбинационным взаимодействием между центрами люминесценции, так как электроны, рекомбинирующие с ионизованными центрами, — общие для центров того и другого сорта, и, если их число резко изменилось, это должно сказаться на яркости и той и другой полосы, вне зависимости от того, как перемещаются при этом дырки.

Различие в поведении голубой и зеленой полос наблюдается при длительности возбуждающего импульса короче 30 мксек. Объяснить это можно, по-видимому, исходя из диффузионной теории люминесценции, развитой В. В. Антоновым-Романовским⁶. Эта теория учитывает тот факт, что ионизованные центры люминесценции, как имеющие избыточный положительный заряд, притягивают к себе электроны. Уже на сравнительно большом расстоянии потенциальная энергия электрона в поле ионизованного центра превышает энергию теплового движения электрона, так что он не может уйти от ионизованного центра люминесценции и постепенно приближается к нему, пока не рекомбинирует. Таким образом, если значительная часть электронов находится в сферах захвата ионизованных центров, то свечение идет по квазиномолекулярному, а не бимолекулярному зако-

ну. Электрическое поле, создаваемое ионизованным центром, весьма велико. Простой подсчет показывает, что на расстоянии в несколько постоянных решетки от центра оно составляет 10^6 — 10^7 в/см, т. е. превышает приложенное внешнее поле. Поэтому если электрон оказывается в сфере захвата ионизованного центра, то внешнее поле не сможет существенно повлиять на его движение. Время пребывания электрона в захваченном состоянии будет определяться только строением центра люминесценции. Если у центров голубой люминесценции оно порядка 10 мксек, а у «зеленых» центров значительно меньше, то в микросекундном диапазоне времен зеленая люминесценция будет мгновенно реагировать на концентрацию свободных электронов, а голубая — лишь с запозданием. За это время яркость голубой полосы сама по себе успеет затухнуть в несколько раз, так что на опыте будет казаться, что голубая полоса вовсе не реагирует на внешнее поле, изменяющее концентрацию свободных электронов.

Интересно, что подобные аномалии в поведении голубой полосы наблюдаются не только при электровозбуждении цинксulfидных фосфоров. Т. П. Беликова и М. Д. Галанин⁷ наблюдали различие в скоростях затухания голубой и зеленой полос в том же интервале времен также и при возбуждении светом очень кратковременной искры и при возбуждении α -частицами. После кратковременного импульса возбуждения в фосфоре остаются не только ионизованные центры и оторванные от них электроны, но и некоторое количество ионизованных центров с электронами, расположенными в их сферах захвата. Эти электроны будут рекомбинировать в первую очередь. Если во время возбуждения таких пар возникало достаточно много, то в начале послесвечения они будут определять яркость соответствующей полосы. Затухание будет идти со скоростью, определяемой вероятностью рекомбинации таких пар, пока не начнет сказываться появление новых пар в результате того, что электроны в своем хаотическом движении приближаются к ионизованным центрам свечения и захватываются ими. Затухание при этом пойдет медленнее и будет соответствовать уже обычной кинетике люминесценции кристаллофосфоров. Если время пребывания электронов в сфере захвата ионизованных «голубых» центров значительно больше, чем для «зеленых» центров, то в определенном интервале времен яркость голубой полосы будет определяться количеством электронов, захваченных ионизованными «голубыми» центрами, а яркость зеленой полосы — числом свободных электронов. В опытах с искровым фотовозбуждением этот интервал оказался таким же, как и при электровозбуждении. При возбуждении α -частицами этот интервал короче, что можно объяснить большей плотностью возбуждения и соответственно меньшими эффективными размерами сферы захвата голубых центров.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Георгобини и М. Ф. Фок, Оптика и спектроскопия 9, 775 (1960).
2. А. Н. Георгобини и М. В. Фок, Оптика и спектроскопия 10, 187 (1961).
3. А. Н. Георгобини, Оптика и спектроскопия (в печати).
4. М. В. Фок, Оптика и спектроскопия 11, 98 (1961).
5. А. М. Бонч-Бруевич, Я. Э. Карис, В. А. Молчанов, Оптика и спектроскопия 11, 87 (1961).
6. В. В. Антонов-Романовский, Труды ФИАН 2, вып. 2—3, 157 (1943).
7. Т. П. Беликова, М. Д. Галанин, Изв. АН СССР, сер. физ. 25, 364 (1961).

