# Вестник московского университета

№ 1-1963

#### cus

# ФИЗИКА

# Б. Д. РЫЖИКОВ

# ВЛИЯНИЕ ВНУТРЕННИХ ДЕФОРМАЦИЙ НА ЦЕНТРЫ СВЕЧЕНИЯ И ЗАХВАТА ЦИНКСУЛЬФИДНЫХ ФОСФОРОВ

Изучено изменение спектров люминесценции и кривых термического высвечивания при механическом раздроблении цинксульфидных фосфоров. Показано, что эти изменения обусловлены расширением кристаллической решетки вблизи центров свечения и захвата. При этом увеличивается вероятность безызлучательных переходов в центрах свечения (внутреннее тушение).

#### Введение

Известно, что при размельчении кристаллофосфоров происходит изменение их оптических характеристик. В предыдущих работах [11, 12] нами рассматривалась зависимость яркости люминесценции от размеров естественных и размельченных кристаллов. Было показано, что наличие остаточных деформаций в раздробленных кристаллах является основной причиной падения яркости их люминесценции.

В ряде работ, посвященных исследованию влияния механического раздробления на оптические свойства кристаллофосфоров, отмечается как сильное падение яркости свечения, так и изменение спектров люминесценции [1—6]. Было замечено, что максимумы спектров излучения раздробленных кристаллов смещены по отношению к спектрам исходных фосфоров. При наличии у фосфоров двух полос излучения, принадлежащих различным центрам свечения, в результате растирания, как правило, меняется их относительная интенсивность.

Изменение спектров люминесценции ZnS·Cu-фосфоров в работе [2] объясняется переходом в процессе размола вурцитовой модификации ZnS·Cu в сфалеритовую. В работе [3] причина изменения спектров объясняется изменением уровней активатора под действием измененных полей кристаллической решетки. Для щелочногалоидных кристаллов показано, что изменение относительной интенсивности отдельных спектральных полос вызвано или нарушением симметрии поля вокруг частиц активатора [6], или распадом твердого раствора активатора в основании [4]. Кроме этого причиной изменения спектров люминесценции при растирании может служить изменение дисперсности порошков люминофора. Из теоретических расчетов [7, 8] следует, что при наличии реабсорбции спектры свечения сильно зависят от размеров кристаллов. В работе [9] также показано, что спектры порошков и кристаллической пластинки антрацена сильно отличаются друг от друга. Это обстоятельство не учитывалось ранее при изучении влияния раздробления на спектры люминесценции.

Механическое раздробление кристаллофосфоров приводит также к изменению кривых термовысвечивания. Для ZnS · Cu-фосфоров в работе [10] наблюдалось по-

явление дополнительного максимума при +140°. Образование глубоких уровней захвата, по мнению авторов, является основной причиной трибогашения, что не согласуется с экспериментальными данными других работ [12].

Поэтому необходимо выяснить, является ли возникновение глубоких уровней захвата при деформации обязательным условием или же вызывается побочными процессами, не имеющими прямого отношения к эффекту трибогашения.

Вопрос о причинах изменения спектров люминесценции и термовысвечивания в настоящее время окончательно не решен.

Данная работа посвящена изучению влияния деформаций на центры свечения и уровни локализации электронов. Были исследованы изменения спектров свечения и кривых термовысвечивания в зависимости от размеров раздробленных кристаллов цинксульфидных фосфоров. Образцы готовились описанным ранее способом [11, 12].

# Влияние внутренних деформаций на спектры излучения ZnS-фосфоров

При сравнении спектров излучения кристаллов разных размеров нужно исключить эффекты рассеяния, которые могут в значительной степени искажать форму спектра [7, 9]. Это особенно важно при изменении поглощения в области спектра люминесценции. Как показали дополнительные исследования, спектр диффузного отражения деформированного образца ZnS·Cu-фосфора обнаруживает появление допол-



Рис. 1. Изменение спектров люминесценции ZnS·Cu  $(3 \cdot 10^{-5} e/e)$ -фосфоров при растирании. 1 — нерастертый образец l = 27 мк. Растертые образцы: 2 - l = 22 мк, 3 - l = 17,5 мк, 4 - l = 3 мк

нительного поглощения во всей видимой области спектра с максимумом примерно при 496 ммк. Поэтому форма спектров люминесценции в большей степени зависит от толщины образцов для растертых порошков, чем для естественных кристаллофосфоров. Для исключения эффектов рассеяния при изучении спектров люминесценции нами использовались достаточно тонкие однослойные образцы люминофоров.

На рис. 1 представлено изменение спектров излучения ZnS·Cu (3·10<sup>-5</sup> г/г)-фосфора при деформации. За единицу взята интенсивность в максимуме зеленой полосы. Видно, что изменение спектров при растирании во многом сходно с изменением спектров в зависимости от

размеров у неразрушенных кристаллов [11]. Здесь также по мере уменьшения размеров кристаллов (l) растет относительная интенсивность голубой полосы. Помимо роста голубой полосы измельчение кристаллов вызывает уширение полосы зеленого излучения на 10 ммк и ее сдвиг на 3 ммк в сторону бо́льших длин волн. У неразрушенных же образцов полуширина остается в пределах ошибок опыта постоянной, а максимум излучения сдвигается в сторону коротких длин волн. При увеличении концентрации меди эффект изменения спектров при раздроблении уменьшается и при  $C_{cu} = 5 \cdot 10^{-3} e/e$  спектры практически не изменяются. Существует некоторое соответствие между падением яркости и изменением спектров, а именно: падение яркости меньше для тех образцов, для которых меньше из-

менение спектров.

У других фосфоров с двумя полосами свечения помимо смещения и расширения полос излучения, также наблюдается 100 сильное изменение относительной интенсивности обеих полос. На рис. 2 показано влияние раздробления на спектры излу- 50 чения ZnS · Мп-фосфоров. Если приравнять максимумы излучения марганцевых центров, то свечение центров голубого свечения по мере размельчения сначала резко уменьшается, затем медленно возрастает, оставаясь все время меньше первоначальной величины. Резкое



Рис. 2. Изменение спектров люминесценции ZnS·Mn-фосфоров при растирании. 1— нерастертый образец (сплошная линия) l=22 мк. Растертые образцы: 2-l=17,5 мк, 3-l=3 мк

падение яркости голубой полосы на начальных стадиях раздробления свидетельствует о том, что центры голубого свечения в фосфорах менее устойчивы по отношению к деформациям, чем марганцевые центры. Увеличение относительной яркости голубой полосы при дальнейшем раздроблении, по-видимому, связано с увеличением плотности возбуждения более тонких слоев фосфора.

Следует отметить одну особенность изменения спектров люминесценции. Как для ZnS·Cu, так и для ZnS·Mn-фосфоров действие раздробления сильнее всего проявляется на начальных стадиях раздробления. Однако из-за большой ширины полос излучения этот эффект выражен не очень четко. Поэтому было изучено изменение линейчатых спектров люминесценции ZnS·Sm-фосфора. В этом случае положение максимумов полос излучения сохраняется и действие деформаций помимо общего уменьшения яркости свечения сводится к сильному изменению соотношения интенсивностей между узкими полосами излучения (рис. 3). Интенсивности полос 5687, 5731, 6048, 6525Å по отношению к интенсивностям полос 5625, 5747, 6062, 6538Å соответственно уменьшаются в 1,35 раза на первой стадии размола, когда кристалл делится на две части. При дальнейшем раздроблении кристалла соотношение интенсивностей практически не изменяется, что подтверждает качественные наблюдения более быстрого изменения спектров на первых стадиях размола для фосфоров, обладающих широкими полосами излучения.

Описанные изменения спектров люминесценции при раздроблении кристаллофосфоров нельзя объяснить изменением дисперсности порош-

ка, так как для измерений использовались очень тонкие, монокристаллические слои фосфоров. В этих условиях эффекты рассеяния малы, и уменьшение размеров частиц может привести лишь к увеличению плотности возбуждения.

Если учесть, что максимум зеленой полосы излучения в сфалеритовой модификации смещен в длинноволновую область на 20—30 ммк по отношению к вурцитовой модификации [2, 13], то наблюдаемое смещение и уширение полос излучения можно частично объяснить переходом при размоле вурцитовой модификации в сфалеритовую. В этом случае смещение и уширение полос должны монотонно зависеть от размеров раздробленных частиц. Но при внимательном анализе кривых рис. 1 видно, что на первой стадии размола происходит сильное смещение и сравнительно малое уширение полосы излучения, а при последующем раздроблении максимум излучения смещается мало, но сильно возрастает ширина полосы. Поэтому объяснить изменения спектров только за счет перехода структур нельзя.

Другой причиной изменения спектров может служить изменение величины межионных расстояний при деформации кристаллов. Учитывая то, что при деформациях всестороннего сжатия изменение спектров





Рис. 4. Энергетические уровни центра люминесценции в натуральном (*a*, *в*) и деформированном (*a'*, *в'*) кристаллах

излучения сульфидных фосфоров [14] обратно изменениям спектров при раздроблении, можно утверждать, что основную роль в процессах люминесценции раздробленных кристаллов играют области кристалла с увеличенной постоянной решетки. В этом случае дей-

ствие остаточных напряжений на центр люминесценции можно представить в виде линейного потенциала *и* аналогично тому, как это сделано в работе [14]. Путем сложения потенциала *и* с кривыми потенциальной энергии основного и возбужденного состояний для нормального кристаллофосфора получим потенциальные кривые центров свечения в деформированном кристалле (рис. 4). На этом рисунке видно, что при определенном расположении потенциальных кривых, когда минимум потенциальной кривой возбужденного состояния лежит при больших значениях конфигурационной координаты, чем для невозбужденного состояния, спектр люминесценции деформированного кристалла будет смещаться в сторону длинных волн. Из-за неоднородности деформаций потенциал u для различных центров имеет различную величину, что приводит к уширению спектров люминесценции. Кроме этого из рис. 4 следует, что при деформации вероятность внутреннего тушения увеличивается, так как уменьшается расстояние от минимума потенциальной кривой возбужденного состояния до точки ее пересечения с потенциальной кривой основного состояния ( $\Delta E' < \Delta E$ ). Поэтому для раздробленных кристаллов область температурного тушения смещена в сторону низких температур, что экспериментально было обнаружено в [12].

Таким образом, изменение спектров люминесценции при раздроблении, по-видимому, вызвано увеличением постоянной решетки. Поэтому следует ожидать аналогичного изменения спектров при повышении температуры кристалла, приводящего к увеличению постоянной решетки. Эксперимент подтверждает это предположение.

На рис. 3, д приведены спектры люминесценции ZnS · Sm-фосфора при температуре +90°. Соотношение интенсивностей узких линий излучения при нагревании изменяется так же, как при деформации. Однако полного параллелизма в изменениях спектров при растирании и нагревании фосфоров нет. Так, у ZnS · Sm-фосфоров при нагревании происходит тушение системы размытых линий. Такое различие в изменениях спектров объясняется тем, что температурные деформации кристалла не сводятся лишь к изменению постоянной решетки.

В общем случае изменения спектров люминесценции при размельчении кристаллофосфоров зависят как от характера деформации решетки вблизи центров свечения, так и от относительного расположения кривых потенциальной энергии возбужденного и невозбужденного состояний центров. Поэтому могут встретиться самые разнообразные случаи изменения спектров.

Так, для некоторых образцов неактивированного ZnS и ZnS · Cu-5-10<sup>-3</sup> г/г фосфора спектры практически не изменяются. Это возможно только при сохранении структуры кристаллической решетки вблизи центров свечения или же при одинаковом расположении минимумов потенциальных кривых этих центров. Поскольку для других образцов при размельчении наблюдается изменение положения голубой и зеленой полос излучения, то второе предположение маловероятно. Аналогичным образом можно объяснить смещение полос излучения в коротковолновую сторону для некоторых кристаллофосфоров, описанных ранее [3].

#### Влияние внутренних деформаций на уровни захвата

Изменение глубины уровней захвата при раздроблении кристаллов изучалось методом термического высвечивания. На рис. 5 изображены кривые термического высвечивания для различных фракций ZnS · Cu-фосфора, приготовленного в вакууме. Для всех кривых за единицу принята интенсивность низкотемпературного максимума.

Помимо сильного уменьшения общей интенсивности, раздробление вызывает изменение положения максимумов и их относительного развития. В отличие от работы [10], нами не наблюдалось появления более высокотемпературных дополнительных максимумов для всех исследованных цинксульфидных фосфоров.

Из рис. 5 видно, что смещение максимумов происходит в основном на начальной стадии размола. При дальнейшем увеличении степени деформации изменяется только относительная интенсивность максимумов, причем уменьшение интенсивности более глубоких максимумов происходит сильнее. Это вызвано, по-видимому, развитием температурного тушения [12] уже в области низких температур и его более сильным влиянием на глубокие уровни.

В отличие от нераздробленных кристаллов, у которых при уменьшении размеров смещение максимумов термовысвечивания происходит в область более высоких температур [11], у раздробленных кристаллов максимумы смещаются в сторону меньших температур, что соответствует уменьшению глубины уровней локализации. При анализе кривых рис. 5 можно заметить, что величина смещения различна для уровней



Рис. 5. Изменение кривых термовысвечивания при растирании ZnS·Cu-фосфора. ..... нерастертый l = 27 мк. Растертые образцы.  $-l = 22\text{ мк.} - - l = 17.5 \text{ мк.} - \cdots - l = 12.5 \text{ мк.} - \cdots - l = 8.5 \text{ мк.} - \cdots - l = 6 \text{ мк.} - - - l = 3 \text{ мк}$ 

разной глубины. Аналогичная картина наблюдается и для других образцов.

Сдвиг максимумов термовысвечивания можно объяснить изменением постоянной решетки вблизи центров захвата [15]. Различная величина смещения полос термовысвечивания объясняется различием их природы.

Таким образом, при деформации кристаллов происходят существенные изменения центров захвата, что меняет условия локализации электронов на уровнях различной глубины. Локализованные электроны испытывают сильное возмущение деформированного поля кристаллической решетки, в результате чего возможно появление безызлучательных переходов с уровней локализации в валентную зону.

# Влияние дислокаций на оптические характеристики кристаллофосфоров

Результаты экспериментов показали, что спектры излучения и термовысвечивания изменяются сильнее всего в первый момент размола, а затем, несмотря на увеличение деформаций, меняются слабо. Для объяснения этого эффекта необходимо рассмотрение действия дислокаций.

Как известно, любая пластическая деформация приводит к росту числа дислокаций. Известно также, что растворенные в основном веществе примеси собираются вокруг дислокаций, образуя так называемые облака Коттрелла [16]. При движении дислокации под действием внешних сил вместе с ней перемещается облако примесей при условии, что скорость диффузии примесей больше или равна скорости движения дислокаций. Таким образом, если импульс внешних сил не слишком велик, то в результате движения дислокаций большинство атомов примесей в конечном состоянии будет находиться вблизи отдельных дислокаций. Такой процесс, по-видимому, осуществляется для фосфоров, у которых происходит изменение спектра излучения. При этом атомы активатора группируются вблизи дислокаций на первой стадии размола, так что при последующем размельчении, несмотря на рост числа дислокаций, оптические свойства кристаллофосфоров меняются очень слабо.

При достаточно большой концентрации примесей рассмотренный механизм может привести к распаду твердого раствора путем выделения коллоидных частиц из атомов примесей. Такой распад твердого раствора наблюдался для щелочногалоидных кристаллов [4]. Для цинксульфидных растворов это маловероятно, так как концентрации активатора для них невелики.

Изменения спектров будут различными в зависимости от вида твердых растворов. Для растворов замещения ионы с большим радиусом собираются в расширенной области решетки и, наоборот, ионы с радиусом, меньшим радиуса катиона основного вещества, собираются в сжатой области. В растворах внедрения ионы примеси, вызывающие местное расширение решетки, будут перемещаться в расширенную область. и наоборот.

Для исследованных нами цинксульфидных фосфоров, по-видимому, осуществлялось два случая. В первом случае атомы примеси собирались в расширенной области решетки, вызывая отмеченные выше изменения спектров. Во втором случае скорость движения дислокаций была больше скорости диффузии атомов примеси. При этом атомы примесей преимущественно оставались в недеформированной области решетки, вследствие чего спектры этих фосфоров меняются очень мало. В первом случае падение яркости люминесценции было гораздо сильнее, чем во втором.

В заключение автор приносит искреннюю благодарность В. Л. Левшину за руководство работой и обсуждение ее результатов, а также А. М. Колобуховой за помощь в работе.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Lenard P., Klatt V. Ann. Phys., 12, 439, 1903.

2. Frey F. Ann. Phys., 2, 147, 1948.

3. Левшин В. Л., Вейц И. В. ЖЭТФ, 20, 411, 1950.

4. Клемент Ф. Д., Гиндина Р. И. «Тр. Ин-та физики и астрономии АН ЭССР», № 4, 3, 1956. 5. Стауэр Э. В., Розенблант М. Г. «Оптика и спектроскопия», № 7, 570,

1959.

6. Клемент Ф. Д. «Вестн. Ленингр. ун-та», № 4-5, 38, 1946.

7. Степанов Б. И., Чекалинская Ю. И. «Тр. Ин-та физики и мате-матики АН БССР», вып. 2, 19, 1957. 8. Чекалинская Ю. И. «Тр. Ин-та физики и математики АН БССР»,

вып. 2, 38, 1957.

9. Галанин М. Д., Чижикова З. А. ЖЭТФ, 26, 624, 1954. 10. Broser I., Reichardt W. Zs. Phys., 134, 222, 1953. 11. Левшин В. Л., Рыжиков Б. Д. «Оптика и спектроскопия», № 10, 505, 1961.

12. Левшин В. Л., Рыжиков Б. Д. «Оптика и спектроскопия», № 12, 400, 1962.

13. Leverenz H. W. An intraduction to luminescence of Solids, 208, 1950. 14. Кирс Я. Я. «Тр. Ин-та физики и астрономии АН ЭССР», № 4, 108, 1956. 15. Левшин В. Л., Рыжиков Б. Д. «Изв. АН СССР», сер. физическая, 25, 362, 1961.

and a state of second transferred the second and a second state of the

16. Коттрелл А. Х. «Успехи физических наук», 46, 179, 1952.

Поступила в редакцию 28. 4 1962 г.

Кафедра ОПТИКИ