

АНТИСТОКСОВА ПЕРЕДАЧА ЭНЕРГИИ МЕЖДУ ЦЕНТРАМИ Cu И Mn ПРИ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ МОНОКРИСТАЛЛОВ ZnS - Cu, Mn

В.Е.Ораковский, М.П.Головей

В цинксulfидных люминофорах, активированных одновременно медью и марганцем, при фотолюминесценции наблюдается передача энергии возбуждения от меди к марганцу [1]. При электролюминесценции исследовалось взаимодействие этих центров под влиянием электрического поля напряженностью $10^5 \div 10^6$ в/см. В этом случае при наблюдении в микроскоп видно, что светятся отдельные изолированные области в толще кристалла в виде параллельных штрихов. Свечение медных центров имеет сине-зеленый цвет, марганцевых – красный, свечение сложного медно-марганцевого центра содержит обе компоненты и имеет желтый цвет. С помощью микроскопа, фотоумножителя, усиливающей и накопительной схемы на осциллографе регистрировались "волны яркости" одиночных штрихов, т.е. кривые изменения яркости в течение периода приложенного напряжения.

Проведенные ранее исследования [2] на кристаллах, активированных только медью, показали, что при возбуждении симметричным переменным напряжением каждый штрих светит только в один полупериод. Такой характер свечения, а также форма и фаза волн яркости оставались неизменными при переходе от возбуждения кристалла бесконтактным способом к возбуждению через нанесенные на концы кристалла индий-галлиевые контакты. Нами было показано, что светящийся штрих связан с на-

личием в кристалле *p-n*-перехода. В полупериод, когда возбуждающее напряжение приложено к *p-n*-переходу в обратном направлении, около него образуется область объемного заряда и поле концентрируется до значений $10^5 - 10^6$ в/см. Следствием этого является ударная или туннельная ионизация центров свечения в данной области с разделением зарядов. В следующий полупериод, когда напряжение приложено к этому *p-n*-переходу уже в прямом направлении, носители заряда обоих знаков возвращаются навстречу друг другу и рекомбинируют, давая излучение. Таким образом, в полупериод обратного напряжения свечения медных центров нет, так как заряды разведены и рекомбинация невозможна.

В этой работе исследовались кристаллы, активированные не только медью, но и марганцем. Известно, что марганец в процессе люминесценции в отличие от меди не ионизируется, а только переходит в возбужденное состояние. Переход обратно в исходное состояние сопровождается излучением. Следовательно у марганца следует ожидать излучения именно во время обратного напряжения, т.е. в полупериод возбуждения. В следующий полупериод марганец не может быть возбужден и следовательно светить не должен. Качественно это подтверждается на опыте.

На желтых штрихах, т.е. штрихах, содержащих одновременно и медь и марганец, с помощью светофильтров проводилось раздельное изучение волн яркости синей (медной) и красной (марганцевой) компонент свечения.

Исследования показали, что синяя компонента желтого штриха, в отличие от синего свечения чисто "медного" кристалла, имеет не один, а два максимума за период возбуждающего напряжения. Расстояние между максимумами $\sim 180^\circ$. Обозначим положительный полупериод напряжения буквой *A*, отрицательный полупериод буквой *B*. В чисто медных кристаллах переход от бесконтактного к возбуждению через напыленные электроды не менял волн яркости. В случае же синей компоненты желтого штриха такое изменение системы возбуждения влияет на соотношение амплитуд. Если в случае контактного возбуждения волны яркости в полупериод *A* и *B* близки по величине, то при бесконтактном — волна яркости в полупериод *B* примерно в 2 раза меньше, чем в *A*.

Красная компонента желтого штриха имеет также две волны яркости за период. Соотношение их амплитуд при переходе от бесконтактного к контактному возбуждению меняется так же, как и у синей компоненты.

Сопоставление волн яркости чисто медных штрихов и синей компоненты медно-марганцевых штрихов показывает, что механизм образования волны яркости медных центров в медно-марганцевом штрихе иной, чем в чисто медном штрихе. Само наличие двух волн за период (вместо одной в чисто медном штрихе) указывает на это.

При замене бесконтактного возбуждения контактным увеличение интенсивности свечения красной компоненты сопровождается увеличением яркости синего "медного" свечения, которого при отсутствии марганца в этот полупериод вообще не наблюдается.

Исходя из существующих представлений о механизме электролюминесценции можно предложить следующую схему образования волн яркости синей и красной компонент желтого штриха. Волна яркости в полупериод *A*

синей компоненты возникает при возвращении и рекомбинации на медных центрах электронов и дырок, разделенных в предыдущий полупериод B . Эта волна по механизму та же, что и волна яркости чисто медного штриха. Волна яркости красной компоненты в полупериод A также обязана своим появлением возвращению в наблюдаемую область электронов и дырок либо непосредственно, либо путем передачи энергии от меди к марганцу. Это может быть, например, резонансная передача [1].

Красная волна B также не представляет трудностей для интерпретации. Согласно с принятой сейчас точкой зрения марганец в цинкосульфидных люминофорах не переходит в ионизованное состояние и излучает непосредственно после возбуждения. Красная волна, появляющаяся в полупериод ионизации B , образуется именно таким образом.

Появление синей волны в полупериод B можно объяснить только допустив возможность передачи энергии не только от медных центров к марганцевым, но и наоборот от марганцевых к медным.

Обнаружение такой передачи представляет интерес, так как энергия возбужденного марганцевого центра меньше энергии, излучаемой медным центром. Следовательно, эта передача происходит с нарушением правила Стокса.

Охарактеризовать более подробно механизм такой передачи энергии пока не представляется возможным. Можно указать лишь на то, что энергия, необходимая на покрытие разницы между оранжевым и синим квантом, скорее всего добавляется полем.

Авторы выражают благодарность Е. И. Панасюк за разработку и изготовление использованных монокристаллов.

Физический институт
им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

Поступило в редакцию
27 января 1967 г.

Литература

- [1] А. И. Рыскин, Н. А. Толстой. Оптика и спектроскопия. Сб. статей 1. Люминесценция, 257, 1963.
- [2] В. Е. Орановский, В. В. Самотейкин. Оптика и спектроскопия, 13, 474, 1965.