

Литература

- [1] Ф. В. Бункин, А. Е. Казаков, М. В. Федоров. Усп. физ. наук, 107, вып. 4, 1972.
 [2] T. Musha, F. Yoshida. Phys. Rev., A133, 1303, 1964.
 [3] D. Marcuse. Bell. Syst. Techn. J., 41, 1557, 1962.
 [4] М. В. Федоров. ЖЭТФ, 51, вып. 3 (9), 1966.
 [5] М. В. Федоров. ЖТФ, 41, вып. 5, 1971.
 [6] T. W. B. Kibble. Phys. Rev., 138, № 3B, 1965.
 [7] T. H. Eberly. Progr. Opt., 7, 359, 1969.

Поступило в Редакцию 9 февраля 1973 г.

УДК 535.376.62-416

ОБ ЭФФЕКТЕ ФРАНЦА—КЕЛДЫША В ИЗЛУЧЕНИИ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ ПЛЕНОК

Н. А. Власенко, Ю. В. Копытко и В. С. Хомченко

Эффект Франца—Келдыша в поглощении, связанном с зона-зонными переходами [1], хорошо изучен в ряде полупроводников и с успехом используется для выявления особенностей зонной структуры. В то же время об эффекте Франца—Келдыша в излучении, обусловленном переходами с участием зонных состояний и, в частности, переходами зона—глубокий примесный уровень, имеется всего несколько сообщений [2–4]. Однозначность интерпретации экспериментально наблюдавшегося сдвига полосы излучения в длинноволновую сторону под действием внешнего поля [3] или в области пространственного заряда [4] является дискуссионной, так как не был проведен полный анализ влияния на положение полосы таких факторов, как нагрев, неэлементарность полосы, влияние поверхности на положение примесного уровня. Поэтому достоверное установление наличия эффекта Франца—Келдыша в излучении представляет, с одной стороны, самостоятельный научный интерес, а, с другой стороны, для электролюминесцирующих объектов может дать важные сведения о механизме электролюминесценции (ЭЛ).

В данной работе сообщается о проявлении эффекта Франца—Келдыша в спектрах ЭЛ пленок ZnS-Cu, Cl и ZnS-Mn при возбуждении их переменным напряжением звуковой частоты. Исследованные пленки были аналогичны описанным в [5]. Чтобы исключить влияние на сдвиг полосы изменения относительной интенсивности «зеленой» и «голубой» полос ZnS-Cu, Cl с повышением уровня возбуждения, в данной работе использовались пленки, в спектре которых наблюдалась только одна «зеленая» полоса независимо от условий возбуждения. Поскольку имеются сообщения о неэлементарности этой полосы [6], было изучено влияние на ее форму и положение интенсивности УФ излучения при фотолюминесценции (ФЛ) и частоты возбуждающего напряжения при ЭЛ. Для измерений отбирались образцы, спектр которых не зависел от этих факторов, что свидетельствовало об элементарности полосы излучения. При средней напряженности поля в пленке $F_{cp} < 10^5$ в/см спектр ЭЛ таких образцов совпадал со спектром ФЛ. При большей напряженности поля наблюдался сдвиг максимума полосы в сторону меньших энергий и некоторое уширение ее (рис. 1). Эти явления наблюдались при различных температурах (4–300° К, см. таблицу). Величина сдвига при одном и том же F_{cp} уменьшается как T^{-m} , где $m=1.6-1.8$ в области $T \geq 100^\circ$ К. Зависимость сдвига максимума полосы от F_{cp} удовлетворительно аппроксимируется степенной функцией с показателем степени от 2 до 5 для разных образцов и температур. От частоты поля величина сдвига практически не зависит в интервале 1–20 кГц.

Для выяснения влияния на наблюдаемый сдвиг полосы конкурирующего с эффектом Франца—Келдыша нагрева образца была изучена температурная зависимость положения максимума в спектре ЭЛ и ФЛ. Для обоих видов возбуждения зависимость одинакова: с повышением T максимум смещается в длинноволновую область, температурный коэффициент сдвига равен $(2-3) \cdot 10^{-4}$ эв·град⁻¹ в области 4–100° К

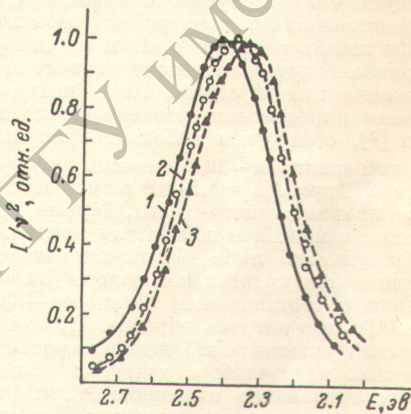


Рис. 1. Спектры ЭЛ пленок ZnS-Cu, Cl при 100° К и различном значении F_{cp} .

1 — $0.9 \cdot 10^5$, 2 — $1.2 \cdot 10^5$, 3 — $2 \cdot 10^5$ в/см.

и $(5-8) \cdot 10^{-4}$ эв·град. $^{-1}$ при $100^\circ \text{K} \leq T \leq 370^\circ \text{K}$. Из этих данных следует, что для получения наблюдаемого в спектре ЭЛ при 100°K максимального сдвига полосы необходимо нагреть образец более, чем на 100° ; что исключено в условиях нашего опыта, так как, во-первых, был обеспечен хороший отвод тепла от образца, а, во-вторых, мощность, потребляемая образцом, не превышала 0.2 вт. Кроме того, величина температурного сдвига должна возрастать с ростом температуры из-за увеличения температурного коэффициента и роста потребляемой образцом мощности. На опыте же величина сдвига уменьшается по закону, близкому к температурной зависимости франц-келдышевского сдвига фундаментальной полосы поглощения [1].

$T, ^\circ \text{K}$	ΔE , мэв при $F_{\text{ср.}} = 2 \cdot 10^6$ в/см, $f = 2$ кгц.
4.2	50
110	85
260	20

Таким образом, наблюдавшийся нами длинноволновый сдвиг «зеленой» полосы в спектре ЭЛ пленок ZnS-Cu, Cl при повышении возбуждающего напряжения не связан с нагревом образца, а обусловлен эффектом Франца—Келдыша, т. е. увеличением

вероятности туннельных переходов свободных электронов на врезонные состояния с последующей рекомбинацией на глубоких (медных) центрах. Наличие франц-келдышевского сдвига полосы излучения свидетельствует о том, что излучательная рекомбинация при ЭЛ в этих пленках происходит в области сильного поля и подтверждает вывод, сделанный ранее в [6] на основании других косвенных опытов, о незапаздывающем характере рекомбинации.

В случае пленок ZnS-Mn с прозрачным электродом SnO_2 наблюдается в спектре ЭЛ при повышении напряженности поля до $1.5 \cdot 10^6$ в/см не длинноволновый, а коротковолновый сдвиг полосы (на $\sim 50 \text{ \AA}$). Следовательно, описанный выше эффект Франца—Келдыша в излучении пленок ZnS-Mn отсутствует, что согласуется с существующими представлениями о внутрицентровом характере люминесценции в этом люминофоре. Однако в случае пленок с двумя высокоотражающими электродами, когда спектр излучения определяется резонаторными модами [7], обнаружен небольшой длинноволновый сдвиг (на $\sim 20 \text{ \AA}$) максимумов в спектре ЭЛ при $F_{\text{ср.}} = 1.5 \cdot 10^6$ в/см. Возможны три причины такого сдвига. Первые две связаны с изменением показателя преломления в результате либо франц-келдышевского сдвига фундаментальной полосы (в соответствии с соотношением Крамерса—Кронига [8]), либо нагрева образца. При определенных условиях возбуждения в рассматриваемых пленочных структурах возможно стимулированное излучение [9], и тогда сдвиг максимума полосы может быть связан с дисперсией потерь резонатора. Для исключения из рассмотрения последней причины опыты проводились на образцах, в которых стимулированное излучение отсутствовало из-за повышенных потерь на излучение (одно из зеркал делалось достаточно прозрачным). Если изменение показателя преломления обусловлено электрооптическим эффектом, то величина сдвига полосы должна быть пропорциональной F^2 [8]. Экспериментальные данные не укладываются в степенную зависимость (рис. 2). Чтобы проверить вклад разогрева в наблюдаемый сдвиг, была построена зависимость величины сдвига от потребляемой мощности. Вместо ожидаемой в этом случае линейной зависимости эксперимент дает сверхлинейную зависимость (рис. 2, кривая 2). Таким образом наблюдавшийся длинноволновый сдвиг интерференционных максимумов в спектре ЭЛ пленок ZnS-Mn обусловлен, по-видимому, обеими причинами и разделить их вклад пока не удалось.

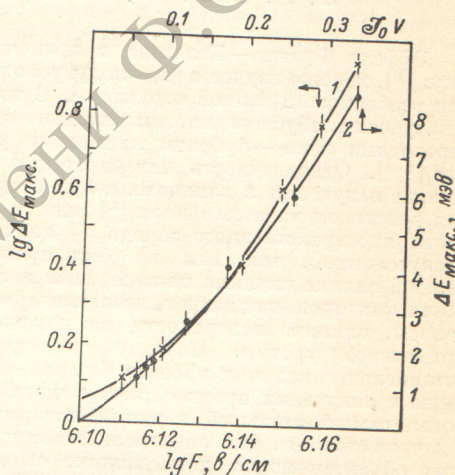


Рис. 2. Зависимости величины сдвига интерференционного максимума в спектре ЭЛ пленок ZnS-Mn от напряженности поля (1) и от потребляемой образцом мощности (2).

Литература

- [1] Л. В. Келдыш. ЖЭТФ, 34, 1138, 1958; W. Franz. Z. Naturforsch., 13a, 484, 1958.
- [2] С. Ф. Тимашев, А. Е. Кузмак. ФТП, 7, 138, 236, 1973.
- [3] A. Singolani, A. Levaldi, P. Perillo. Phys. Lett., 21, 24, 1966.
- [4] Г. П. Пека, Л. Г. Шепель. ФТТ, 14, 2340, 1972.
- [5] Н. А. Власенко, С. А. Зынько, В. С. Хомченко. Укр. физ. ж., 13, 1883, 1968.

- [6] С. В. Денъгина, Л. С. Ревзин, Л. М. Шапиро. *Опт. и спектр.*, 25, 350, 1968.
 [7] Н. А. Власенко, С. А. Зыньо, Ж. А. Пухлий. *Опт. и спектр.*, 28, 135, 1970.
 [8] В. О. Seraphin, N. Bottka. *Phys. Rev.*, 139A, 560, 1965.
 [9] Н. А. Власенко, Ж. А. Пухлий. *Письма в ЖЭТФ*, 14, 449, 1971.

Поступило в Редакцию 28 мая 1973 г.

УДК 535.373

СЕНСИБИЛИЗОВАННАЯ ФОСФОРЕСЦЕНЦИЯ НАФТАЛИНА В ТОЛУОЛЕ ПРИ 77° К

Т. Н. Болотникова и Л. К. Артемова

Передача энергии электронного возбуждения от бензофенона к нафталину в растворах, как правило, наблюдается при больших концентрациях растворенных веществ (10^{-2} М/л) [1]. В стеклюющихся и н-парафиновых матрицах спектр сенсibilизованной фосфоресценции нафталина носит диффузный характер [2]. Нами наблюдался хорошо разрешенный спектр сенсibilизованной фосфоресценции нафталина, вызванный малой концентрацией бензофенона в поликристаллическом толуоле. Выбор матрицы обусловлен тем, что в ней наблюдается хорошо разрешенный спектр фосфоресценции бензофенона [3].

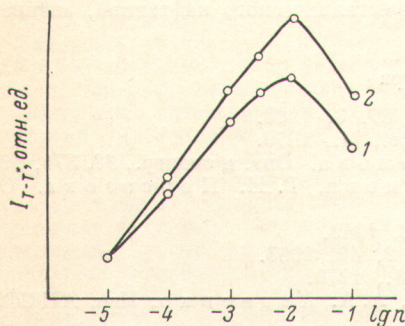


Рис. 1. Зависимость интенсивности T — T -поглощения нафталина в поликристаллическом толуоле от средней концентрации раствора.

1 — однокомпонентный раствор нафталина, 2 — нафталин + бензофенон 10^{-5} М/л.

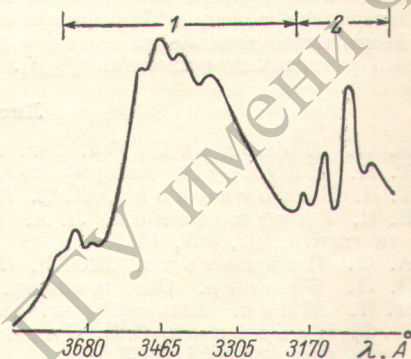


Рис. 2. Спектр возбуждения полосы $O-O$ (4780 Å) сенсibilизованной фосфоресценции нафталина (10^{-2} М/л) при малой концентрации бензофенона (10^{-5} М/л).

1 — область поглощения бензофенона, 2 — область поглощения нафталина. Распределение интенсивности дано в пересчете на распределение интенсивности в лампе и ФЭУ.

Спектры фосфоресценции нафталина регистрировались на спектрографе ИСП-73 с флуороскопом, возбуждение осуществлялось линией 365 нм ртутной лампы ДРШ-500. Запись спектров возбуждения производилась на установке, описанной в работе [4]. Концентрация веществ в растворе варьировалась от 10^{-5} до 10^{-2} М/л.

В стеклообразном толуоле (быстрое охлаждение раствора) передача энергии электронного возбуждения от бензофенона к нафталину наблюдается, как обычно, при больших концентрациях растворенных веществ. В поликристаллическом толуоле при медленном охлаждении двухкомпонентного раствора (нафталин 10^{-2} М/л, бензофенон 10^{-5} М/л) в парах азота проявляется хорошо разрешенный спектр сенсibilизованной фосфоресценции нафталина.

Для понимания характера передачи энергии электронного возбуждения большую помощь оказывает изучение влияния концентрации растворенного вещества на интенсивность и вид спектра.

Исследования концентрационного поведения интенсивности поглощения T — T нафталина в поликристаллическом толуоле показывают, что эта зависимость носит сложный, нелинейный характер (рис. 1). Такое поведение интенсивности можно связать с образованием агрегатов нафталина. Данное предположение подтверждается спектрами поглощения S_0 — S^* , так как в спектре поглощения S_0 — S^* нафталина в поликристаллическом толуоле (10^{-2} М/л) наряду с полосами, принадлежащими поглощению изолированных молекул, присутствуют полосы кристалла нафталина.