

ление поляризации связей O—H в поле катионов. В пределах каждой из рассматриваемых прямых, т. е. при малых изменениях зарядов катионов, поляризационный эффект маскируется влиянием поля на s-характер связей O—H и другими факторами.

В литературе постулирована аддитивность индуктивного влияния катионов на частоту ν_{OH} в координационных группах M_nOH , ограниченная лишь числом неподеленных пар гидроксила [9]. Данное представление не применимо к монокоординированным гидроксилам ($n=1$), когда связь $M \leftarrow O$ обладает высокой степенью ковалентности. Линейные группы MOH образуются в некоторых кристаллографических позициях на поверхности окислов металлов. При этом ν_{OH} повышается вплоть до 3800 см^{-1} ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, HfO_2 [9]). С нашей точки зрения, положительное смещение $\Delta\nu_{OH} \approx 300 \text{ см}^{-1}$ обусловлено в данном случае резким увеличением s-характера связей $M \leftarrow O$ и O—H.

Литература

- [1] J. Chaussidon. Clays Clay Miner., 18, 139, 1970.
- [2] Л. Беллами. Новые данные по ИК спектрам сложных молекул. «Мир», М., 1971.
- [3] В. С. Урусов. Энергетическая кристаллохимия. «Наука», М., 1975.
- [4] E. Hartert, O. Glemser. Z. Elektrochemie, 60, 746, 1956.
- [5] Г. Герцберг. Спектры и строение двухатомных молекул. ИЛ, М., 1949.
- [6] P. E. Cade. J. Chem. Phys., 47, 2390, 1967.
- [7] J. W. Ward. J. Phys. Chem., 72, 4211, 1968.
- [8] S. L. Mair. Acta Cryst., 34A, 542, 1978.
- [9] A. A. Tsyganenko, V. N. Filimonov. J. Molec. Structure, 19, 579, 1973.
- [10] Я. И. Рыскин, Г. П. Ставицкая. Водородная связь и структура гидросиликатов. «Наука», Л., 1972.

Поступило в Редакцию 7 февраля 1980 г.

УДК 546.18

СПЕКТРОСКОПИЯ ЛОКАЛЬНЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СОСТОЯНИЙ В КРИСТАЛЛОФОСФОРАХ ZnS-Cu, Cl

А. В. Титов и К. Б. Демидов

Активированные иновалентными примесями фосфоры типа ZnS, кроме центров свечения, связанных с активаторами [1, 2], имеют сложную систему конкурирующих центров, рекомбинация носителей заряда на которых происходит безызлучательно. Изучение таких центров в фосфорах ZnS, важных в техническом отношении, имеет не только научный, но и практический интерес.

В свете современных представлений [1] природа центров безызлучательной рекомбинации обусловлена наличием примесных и собственных дефектов решетки, а также, возможно, их ассоциатов на поверхности и в объеме фосфора. Сравнение параметров рекомбинационной люминесценции и фотопроводимости типичных мелкодисперсных фосфоров [3, 4] и люминесцирующих кристаллов соединений A^2B^6 [5, 6] позволило получить обширную информацию о центрах безызлучательной рекомбинации в объеме фосфоров. Наименее изучены электронные состояния, локализованные на свободной поверхности фосфоров, и их роль в процессах деградации энергии возбуждения, которой нельзя пренебречь при исследовании образцов с сильно развитой поверхностью.

В настоящей работе с целью выяснения природы поверхностных центров рекомбинации в активированном медью порошковом фосфоре ZnS

изучены стационарные характеристики фотопроводимости и электрофотографической чувствительности с привлечением известных фотоэлектрических методов, а также энергетический спектр электронных поверхностных состояний с помощью методик, разработанных нами ранее для исследования поликристаллических фотопроводников [7]. Поскольку темп рекомбинации может быть значительно уменьшен быстрым разделением генерированных светом фотоносителей в сильном электрическом поле, нами был применен метод измерения спектров фоточувствительности и фотопроводимости фосфора в электрофотографическом режиме. Электрические поля напряженностью $E = (3-4) \cdot 10^4$ В/см легко создавались зарядением образцов в поле отрицательного коронного разряда при напряжении на коронаторе 5-6 кВ. При этом на свободной поверхности фосфора оседают отрицательные ионы кислорода (O_2^- , O^-), заряжая ее до определенного потенциала.

Измерение фотопроводимости мелкодисперсных фосфоров типа ZnS в постоянном электрическом поле напряженностью $E \geq 10^2$ В/см при комнатной температуре затруднено наличием сильной поляризации образцов. Поэтому такие измерения проводились нами в специальной ячейке [8] при 400 К, когда поляризация менее заметна. В качестве объекта исследования выбран серийный порошковый фосфор ZnS-1 $\cdot 10^{-4}$ г/г Си, С1 (ФКП-03к) [9], спектр свечения которого при 400 К состоит из зеленой полосы меди с максимумом около 2.36 эВ. Образцы формировались в виде тонких (40 мкм) электрофотографических слоев, представляющих собой диспергированный в связующем веществе исходный порошок фосфора, нанесенный на проводящую подложку. Электрофотографическая чувствительность слоев оценивалась по критерию $S_\lambda = (1/E_\lambda t) \text{ см}^2/\text{эрг}$ при $\Delta U/U = 1/2$, где E_λ — мощность световой энергии, падающей на 1 см² слоя; t — время, за которое потенциал заряженного слоя U уменьшается в два раза.

Все измерения приведены с использованием светосильного двойного монохроматора с флуоритовыми призмами и чувствительной регистрирующей аппаратурой.

Спектр фотопроводимости фосфора на постоянном токе (рис. 1, кривая 1) имеет максимум вблизи 410 нм с длинноволновой границей около 500 нм. В электрофотографическом режиме, когда темп рекомбинации носителей становится меньше, а влияние поляризации не столь существенно, спектры фотопроводимости (кривая 2) и электрофотографической чувствительности (кривая 3) удалось измерить в более широком спектральном интервале — от 1800 до 380 нм. Из рисунка видно, что спектральные кривые 2 и 3, коррелирующие между собой в широком интервале длин волн, не содержат максимума при $\lambda = 410$ нм, что можно объяснить быстрым разделением фотоносителей сильным полем ионов кислорода, адсорбированных на поверхности кристалликов фосфора.

Спектр ИК гашения фотопроводимости при возбуждении фосфора в полосе собственного и примесного поглощения, измеренный при 400 К

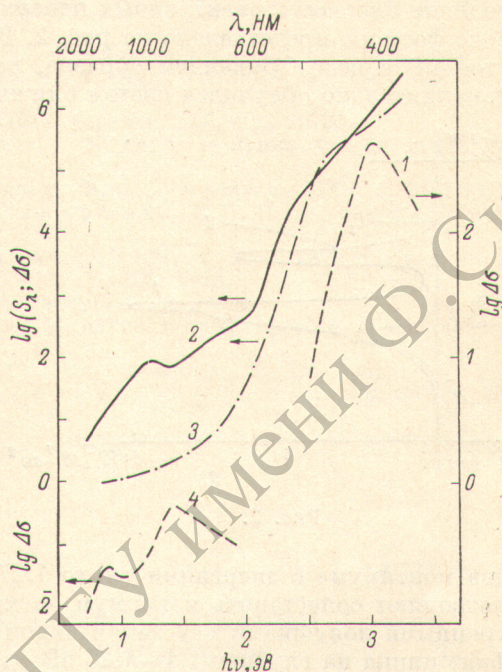


Рис. 1.

(кривая 4), содержит в соответствии с данными работ [10] две полосы. По длинноволновому краю коротковолновой полосы определено положение очуствляющих r -центров рекомбинации, расположенных на 1.08 эВ выше потолка V -зоны, что также не противоречит литературным данным [10].

Наиболее важными для процессов рекомбинации в широкозонных полупроводниках являются уровни, лежащие в средней части запрещенной зоны [11]. Для их исследования использован метод измерения фоторазряда электростатического заряда, осажденного на поверхность цинк-сульфидного электрофотографического слоя [12]. Энергетическое распределение плотности электронных поверхностных состояний в запрещенной зоне фосфора представлено на рис. 2. Кривая 1 соответствует спектру состояний в невозбужденном образце, который перед каждым измерением дополнительно облучался светом ближней ИК области спектра. Кривой 2

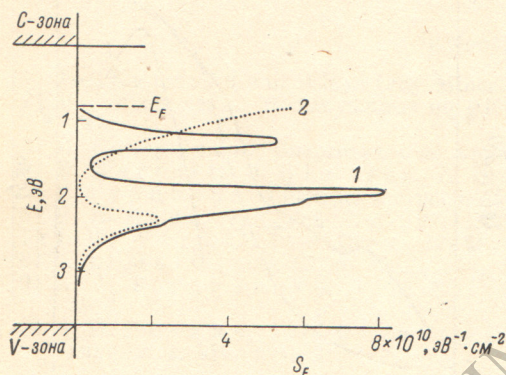


Рис. 2.

на рисунке представлен аналогичный спектр электронных состояний фосфора, предварительно возбужденного светом с $\lambda < 500$ нм. Из рисунка видно, что интегральные плотности состояний и энергетическое распределение их различны и зависят от вида предварительной засветки фосфора. В невозбужденном фосфоре (кривая 1) по сравнению с возбужденным (кривая 2) плотность состояний оказалась в 1.7 раза больше и составила $4.8 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2} \cdot \text{эВ}^{-1}$.

Спектр 1 плотности состояний невозбужденного фосфора содержит два максимума с энергиями около 1.27 и 1.92 эВ. Литературные данные позволяют сопоставить максимум электронной плотности 1.27 эВ с электронными ловушками неустановленной природы, обнаруженными в сульфиде цинка на глубине 1.4—1.25 эВ другими методами [13, 14]. Максимум плотности состояний с энергией 1.92 эВ представляется возможным приписать двукратно отрицательно заряженным вакансиям цинка V_{Zn}'' или нейтральным ассоциатам типа $(V_{Zn} + Z_n)_0$, имеющим близкое по величине энергетическое положение относительно C -зоны [1].

Спектр локальных состояний в возбужденном фосфоре (кривая 2) существенно отличается от спектра 1 появлением в интервале энергий 0.8—1.9 эВ непрерывного набора плотности состояний, ответственных за увеличение электрофотографической чувствительности в ближней ИК области спектра [12], и локального уровня с энергией около 2.3 эВ, который проявляется также в спектре ИК гашения фотопроводимости (кривая 4 на рис. 1) как r -центр.

В спектре 1 в полосе с максимумом 1.92 эВ, очевидно, замаскирована более слабая полоса с максимумом у 2.3 эВ, а в спектре 2 полоса с максимумом около 1.27 эВ оказалась скрытой полосой, распространяющейся в интервале энергий 0.8—1.9 эВ.

Таким образом, в работе электрофотографическим методом впервые получены данные о спектральном распределении и плотности локальных поверхностных состояний в порошковом фосфоре ZnS-Cu, Cl. Для анализа концентрационных изменений и энергетики локальных состояний были применены известные фотозлектрические методики. Сопоставление полученных результатов с литературными данными позволяет предположить структурную природу локальных состояний на поверхности фосфора и приписать их собственным дефектам решетки и остаточным примесям, концентрация которых в реальных случаях составляет 10^{15} см^{-3} [9].

Авторы искренне благодарны И. А. Акимову за помощь и постоянный интерес к работе в ходе ее выполнения.

Литература

- [1] А. М. Гурвич. Введение в физическую химию кристаллофосфоров. «Высшая школа», М., 1971; А. М. Гурвич, В. Б. Гутан, М. А. Ильина. Изв. АН СССР, сер. физ., 35, 1467, 1971; Изв. АН СССР, сер. физ., 37, 418, 1973.
- [2] Физика и химия соединений А^{IV}. «Мир», М., 1970.
- [3] Д. Б. Гуревич, Н. А. Толстой, П. П. Феофилов. ДАН СССР, 71, 29, 1950.
- [4] Н. А. Толстой, Б. Т. Коломиец, О. И. Голикова, М. Я. Центр. ЖЭТФ, 30, 575, 1956.
- [5] И. Я. Городецкий, А. В. Любченко, А. В. Саркисов, Л. А. Сысоев, М. К. Шейнкман. Изв. АН СССР, сер. физ., 35, 1473, 1971.
- [6] М. К. Шейнкман. Изв. АН СССР, сер. физ., 37, 400, 1973.
- [7] К. Б. Демидов, И. А. Акимов. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 22, 66, 1977.
- [8] Т. И. Повхан, К. Б. Демидов, И. А. Акимов. ПТЭ, 3, 217, 1974.
- [9] Л. Я. Марковский, Ф. М. Пекерман, Л. Н. Петошина. Люминофоры, 192. «Химия», М.—Л., 1966.
- [10] Н. А. Власенко, Н. К. Коновец. УФЖ, 17, 1590, 1972; И. Б. Ермолович, Н. К. Коновец. УФЖ, 18, 803, 1973.
- [11] А. Роуз. Основы теории фотопроводимости. М., 1966.
- [12] А. В. Титов, К. Б. Демидов. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 24, 442, 1979.
- [13] Л. А. Винокуров, М. Ф. Фок. Опт. и спектр., 10, 374, 1961.
- [14] Ю. В. Бочков, А. Н. Георгобидани, Г. С. Чилаян. Тр. ФИАН, 50, 60, 1970.

Поступило в Редакцию 31 марта 1980 г.

УДК 541.147

ЗАПИСЬ ОПТИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ НА СИСТЕМАХ ИЗ ПОЛИМЕРОВ И ГАЛОГЕНВОДОРОДНЫХ КИСЛОТ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ

А. Л. Картужанский, В. И. Захаров, Н. А. Перфилов,
Б. Т. Плаченев и А. П. Федорова

Светочувствительность (СЧ) многих соединений металлов, в том числе благородных (Ag, Au, Pd, Pt и др.), широко известна [1]. В данном сообщении рассматривается СЧ систем, образуемых комплексными галогенводородными кислотами некоторых благородных металлов (Au, Pt) с различными высокомолекулярными соединениями и использование этого свойства для записи оптической информации. При этом речь идет именно о системах, поскольку ни один из исследованных полимеров, природных (различные желатины, включая модифицированные по аминок группам и гидролитически расщепленные) или синтетических (поливиниловый спирт (ПВС) и его производные), сам по себе не обладал СЧ вообще, а исследованные комплексные соединения в отсутствие полимера имели СЧ несравнимо меньшую, нежели в его присутствии.

Для записи оптической информации использовались тонкие (2—3 мкм) слои, получавшиеся поливом указанных систем на стеклянную или гибкую подложку. Уже на начальной стадии работы из числа используемых полимеров пришлось исключить все желатины: во-первых, при введении в их растворы ионов благородных металлов они коагулируют, во-вторых, все модифицированные или расщепленные желатины коагулируют и в том случае, когда ионы вводят в заранее сформированные ксерогели,