

## ЗАВИСИМОСТЬ СПЕКТРОВ И КВАНТОВОГО ВЫХОДА ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ АКТИВАТОРА ПРИ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ

*А. П. Дружинин, Н. И. Лебедева и Н. С. Несмелов*

Приведены полученные зависимости квантового выхода при электролюминесценции (ЭЛ) в кристаллах KCl-Tl и KBr-Tl в зависимости от концентрации Tl. Отмечается резкое увеличение квантового выхода с ростом концентрации активатора, которое связывается с отвлечением все большей доли горячих электронов на возбуждение примеси, исключением их из процесса ударной ионизации и, как следствие, уменьшением тока проводимости при фиксированном значении напряженности поля.

Исследование концентрационных характеристик люминесценции позволяет получать новую информацию о процессах, протекающих в кристаллофосфорах [1]. Однако для случая электролюминесценции (ЭЛ) этот вопрос изучен очень слабо, в монографиях и обзорах по ЭЛ он вообще не рассматривается [2-5]. Нам известна лишь одна работа [6], в которой изучалось влияние концентрации меди на спектр и интенсивность ЭЛ в ZnS-электролюминофорах.

Такое положение объясняется нами тем, что в ЭЛ отсутствует общепризнанный критерий постоянства уровня возбуждения [7], а структура центров свечения в известных электролюминофорах окончательно не установлена. Природа обычно наблюдаемых при ЭЛ светящихся штрихов и точек не ясна [5], и поэтому трудно судить о концентрации активатора в этих областях.

Более благоприятные условия для исследования концентрационных зависимостей ЭЛ имеются в щелочно-галогидных кристаллах (ЩГК), в которых природа центров люминесценции хорошо изучена различными методами. При выращивании ЩГК ионы активатора распределяются по объему сравнительно равномерно. Образующиеся при этом простейшие центры свечения в случае одновалентной примеси соответствуют ионам активатора, размещенным в катионных узлах кристаллической решетки, и не связаны с ионами активатора, расположенными по поверхностям блочной структуры [8].

Совпадение спектров фотолюминесценции (ФЛ) и ЭЛ в ЩГК, которое проверено на кристаллах KBr-Tl, KCl-Tl и NaCl-Ag [9, 10], позволяет перенести развитые при изучении ФЛ представления о центрах свечения на случай ЭЛ, и на этой основе провести исследование влияния концентрации активатора на характеристики электролюминесцентного процесса.

Экспериментальная методика. В качестве объектов исследования были выбраны кристаллы KBr-Tl и KCl-Tl, характеризующиеся различной эффективностью экситонного механизма передачи энергии возбуждения от основного вещества к активаторным центрам свечения [11]. Кристаллы выращивались методом Киропулоса. Концентрация активатора в кристаллофосфоре определялась по спектрам поглощения. ЭЛ тонких слоев ЩГК наблюдалась при комнатной температуре под действием одиночных прямоугольных импульсов напряжения длительностью

100 мкс. Тонкие слои изготавливались методом анизотропного растворения [12].

Количественные измерения спектров ЭЛ проводились на установке, собранной на базе кварцевого монохроматора от спектрофотометра СФД-2, откалиброванной с помощью образцовой светоизмерительной лампы ТРШ-2850-3000 по методике, описанной в работе [13].

Для случая структурной ЭЛ ШГК ранее обнаружена независимость квантового выхода от уровня возбуждения, причем за меру возбуждения принималась величина тока проводимости через образец [14]. С тем, чтобы устранить возможное влияние толщины образца на квантовый выход активаторной ЭЛ, мы использовали слои ШГК почти одинаковой толщины ( $d=5\pm 0.5$  мкм). Диаметр такого слоя составлял 250—350 мкм. Измерение светового потока из различных образцов проводили при одной и той же плотности тока проводимости через слои. Приведенные на рисунках

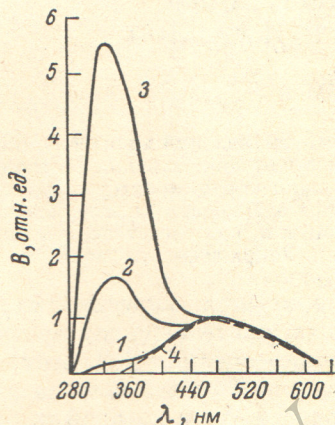


Рис. 1. Спектры электролюминесценции КВг-Тл с различной концентрацией Тл.

1 —  $0.06 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup>, 2 —  $0.81 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup>, 3 —  $2.2 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup>, 4 — неактивированный КВг.

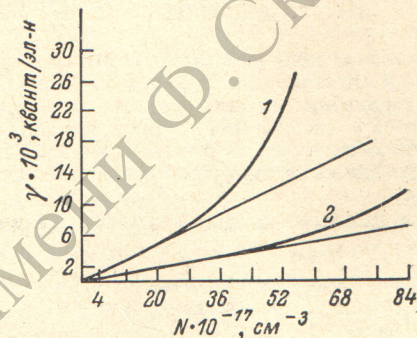


Рис. 2. Зависимость квантового выхода  $\gamma$  в полосе излучения  $Tl^{+}$ -центров от концентрации активатора для разных кристаллов.

1 — КВг-Тл, 2 — КСл-Тл.

экспериментальные значения получены путем усреднения результатов измерения соответствующих характеристик не менее, чем на 10 образцах.

**Экспериментальные результаты.** На рис. 1 приведены спектры ЭЛ КВг-Тл при различных концентрациях таллия. Спектры состоят из двух хорошо выраженных полос.

Длинноволновая полоса имеет максимум около 470 нм, и ее интенсивность не зависит от концентрации введенного в кристалл активатора. Совпадение по спектру длинноволновой полосы с полосой излучения неактивированного КВг (кривая 4 на рис. 1) говорит о том, что эта полоса обусловлена структурными дефектами основной кристаллической решетки [15].

Интенсивность коротковолновой полосы излучения сильно увеличивается с ростом концентрации активатора в кристалле, следовательно, она обусловлена центрами свечения, связанными с присутствием иона  $Tl^{+}$  в кристаллической решетке КВг. Полуширина и положение измеренной нами коротковолновой полосы излучения при ЭЛ КВг-Тл (рис. 1) совпадают со сложной полосой излучения КВг-Тл, наблюдаемой при фотовозбуждении при комнатной температуре [16], следовательно, коротковолновая полоса при ЭЛ КВг-Тл также является сложной и состоит из двух перекрывающихся полос, природа которых обсуждается в работах [16-18].

Спектры ЭЛ КСл-Тл приведены в работе [10].

На рис. 2 приведены зависимости квантового выхода при ЭЛ КВг-Тл и КСл-Тл в полосе излучения иона  $Tl^{+}$  от концентрации введенного в кристалл активатора.

Из рис. 2 видно, что квантовый выход растет практически линейно для обоих кристаллов с ростом концентрации активатора до значений  $\sim 2.8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , причем для КВг он выше примерно в три раза. При дальнейшем увеличении концентрации наблюдается сверхлинейный рост квантового выхода.

**Обсуждение результатов.** Поскольку структура центров свечения в этих кристаллах одинакова [19], то различие в величине квантового выхода при одинаковой концентрации активатора может быть обусловлено только свойствами основания. Во-первых, различной эффективностью механизма прямого возбуждения центров свечения в КСл и КВг, т. е. различным числом возбуждающих столкновений, совершаемых на единице пути электроном зоны проводимости, ускоряемым электрическим полем. Во-вторых, наличием дополнительного механизма миграции энергии возбуждения к  $\text{Tl}^+$ -центрам в кристалле КВг (экситонный механизм) по сравнению с КСл [11].

Мы считаем, что основной является первая причина, так как, с одной стороны, общий вид кривых (рис. 2) для КВг-Тл и КСл-Тл одинаков, что трудно ожидать при неодинаковости электролюминесцентного процесса, а, с другой стороны, количественное расхождение наблюдается во всем интервале концентраций, в том числе при малых значениях, когда эффективность экситонного механизма передачи энергии должна быть низкой [1]. Однако для окончательного решения этого вопроса требуются дополнительные исследования.

Поскольку общий вид зависимостей квантового выхода ЭЛ от концентрации активатора для КВг-Тл и КСл-Тл совпадает, то в соответствии с результатами [10] объяснение полученных кривых должно следовать из рассмотрения закономерностей движения электрона в кристалле в условиях ударного возбуждения и ионизации ионов основной решетки и примеси.

Исходя из теории рассеяния [20], вероятность возбуждения иона примеси горячим электроном ( $\eta$ ) на длине ионизационного пробега ( $\lambda_n$ ) можно записать в виде

$$\eta = R\sigma N, \quad (1)$$

где  $R$  — путь, на котором электрон обладает энергией в пределах, необходимых для возбуждения (4.7—6 эВ для  $\text{Tl}^+$  в КВг);  $N$  — концентрация активатора;  $\sigma$  — эффективное сечение взаимодействия электрона с ионом активатора. Следует отметить, что (1) справедливо, пока выполняется условие  $R\sigma N \ll 1$ . После подстановки величин  $R$  и  $\sigma$  из этого неравенства получаем, что выражением (1) можно пользоваться до значений  $N \sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$ .

В соответствии с (1) при малых концентрациях примеси (до  $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ )  $\eta$  линейно возрастает с увеличением  $N$ , обуславливая вид начального участка кривой на рис. 2. При дальнейшем росте концентрации количество электронов, возбуждающих примесь и исключаящихся из процесса ударной ионизации, становится настолько значительным, что им уже нельзя пренебречь. Среднее (измеряемое экспериментально) значение тока  $j$  через образец с толщиной  $d$  запишется теперь следующим образом:

$$j = j_0 \frac{e^{\frac{d}{\lambda_n}(1-\eta)} - 1}{\frac{d}{\lambda_n}(1-\eta)} \approx j_0 \frac{e^{\frac{d}{\lambda_n}(1-\eta)}}{\frac{d}{\lambda_n}(1-\eta)}, \quad (2)$$

где  $j_0$  — инжекционный ток.

При фиксированном значении поля  $j$  уменьшится в  $\frac{\exp(\gamma d/\lambda_n)}{1-\eta}$  раз, а это приведет к сверхлинейной зависимости квантового выхода от концентрации.

Таким образом, введение активатора в ШГК создает дополнительный «канал» для отвода части энергии, передаваемой электронам зоны про-

димости электрическим полем. Предложенное объяснение согласуется с данными о росте электрической прочности ШГК при увеличении концентрации активирующей примеси [21].

#### Литература

- [1] Ч. Б. Лущик, Е. А. Васильченко, Н. Е. Лущик, Л. А. Пунг. Тр. ИФА АН ЭССР, № 39, 3, 1972.
- [2] М. В. Фок. Усп. физ. наук, 72, 467, 1960.
- [3] А. Н. Георгобиани. Тр. ФИАН СССР, 23, 3, 1963.
- [4] Г. Хениш. Электролюминесценция. «Мир», М., 1964.
- [5] И. К. Верещагин. Электролюминесценция кристаллов. «Наука», М., 1974.
- [6] П. Е. Рамазанов, С. А. Рудзик, М. П. Фурман. Изв. вузов, физика, № 2, 132, 1972; Тез. докл. VII Уральской конф. спектр., 3, 90, Свердловск, 1971.
- [7] В. Л. Работкин, М. Б. Котляревский, А. К. Гомязков. Изв. вузов, физика, № 7, 129, 1968.
- [8] Р. И. Гиндина. Физика ШГК, 133, Рига, 1962.
- [9] Н. И. Лебедева, Н. С. Несмелов, А. В. Владимиров. ФТТ, 19, 640, 1977.
- [10] А. П. Дружинин, Н. И. Лебедева, Н. С. Несмелов. Опт. и спектр., 47, 917, 1979.
- [11] Е. А. Васильченко, Х. Р.-В. Йыги, Н. Е. Лущик, Ч. Б. Лущик, А. Ф. Малышева, Э. С. Тийслер. Уч. зап. Латв. ГУ, 193, № 1, 112, 1973.
- [12] Г. А. Воробьев, И. С. Пикалова. ПТЭ, № 1, 198, 1967.
- [13] М. И. Эпштейн. Измерение оптического излучения в электронике. «Энергия», М., 1975.
- [14] Н. С. Несмелов. Изв. вузов, физика, № 5, 52, 1970.
- [15] Н. И. Лебедева, Н. С. Несмелов. ФТТ, 14, 1282, 1972.
- [16] Н. Е. Лущик, Х. А. Соовик. Тр. ИФА АН ЭССР, № 42, 61, 1974.
- [17] Л. А. Лембра. Тр. ИФА АН ЭССР, № 44, 154, 1975.
- [18] М. Ф. Тринклер, И. С. Золовкина. Изв. АН СССР, сер. физ., 40, 1939, 1976.
- [19] Ч. Б. Лущик, Н. Е. Лущик, С. Г. Заzubович, И. А. Мууга. Физика ШГК, 102, Рига, 1972.
- [20] К. Шимони. Физическая электроника, 297. «Энергия», М., 1977.
- [21] Г. И. Сканава. Физика диэлектриков, ч. II, 746. ГИФМЛ, М., 1958.

Поступило в Редакцию 26 июня 1979 г.