

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum
Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica

Lubomír Dvořák
Luminiscenční centra ZnS

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica, Vol.
9 (1968), No. 1, 235--254

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/119880>

Terms of use:

© Palacký University Olomouc, Faculty of Science, 1968

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

*Katedra experimentální fyziky a metodiky fyziky přírodovědecké fakulty
Vedoucí katedry: Prof. paed. dr. Josef Fuka*

LUMINISCENČNÍ CENTRA ZnS

LUBOMÍR DVOŘÁK

(Došlo dne 20. června 1967)

Luminiscenčním centrem je hladina nebo soustava hladin nutných ke vzniku luminiscenční emise. Tato centra mohou být tvořena jednak příměsími v krystalické struktuře ZnS — tzv. aktivátory, nebo různými poruchami krystalické mřížky. Dodnes ovšem není přesně známa povaha těchto center. Svědčí o tom i množství referátů přednesených k této problematice na mezinárodních konferencích o luminiscenci v poslední době i množství původních prací z tohoto oboru, publikovaných v různých světových časopisech v letech 1960 až 1966. V této práci budou shrnuty všechny poslední názory na povahu luminiscenčních center ZnS, provedeno jejich zhodnocení a navrženy experimenty na ověření povahy luminiscenčních center ZnS.

I. KRYSTALOGRAFICKÁ STRUKTURA ZnS

ZnS se vyskytuje ve dvou základních krystalografických modifikacích, sfaleritické a wurtzitické. Sfalerit je kubická modifikace, jejímž základem je plošně centrovaná kubická mřížka. Polohy jednotlivých iontů v rozměrech elementární buňky jsou:

$$\text{Zn: } 0\ 0\ 0, \quad 1/2\ 1/2\ 0, \quad 1/2\ 0\ 1/2, \quad 0\ 1/2\ 1/2$$

$$\text{S: } 3/4\ 1/4\ 1/4, \quad 1/4\ 3/4\ 1/4, \quad 1/4\ 1/4\ 3/4, \quad 3/4\ 3/4\ 3/4.$$

Mřížkový parametr sfaleritu je $a = 5,410 \pm 0,003 \text{ \AA}$. Z uvedeného je patrné, že jak Zn, tak i S tvoří plošně centrované kubické mřížky, které jsou vůči sobě navzájem posunuty o čtvrtinu tělesové uhlopříčky elementární buňky v jejím směru.

Wurtzit je hexagonální modifikace ZnS. Mřížkové parametry wurtzitu jsou:

$$a = 3,789 \pm 0,07 \text{ \AA}, \quad c = 6,23 \pm 0,01 \text{ \AA}.$$

Polohy jednotlivých iontů jsou určeny těmito souřadnicemi:

$$\text{Zn: } 0\ 0\ 0, \quad 1/3\ 2/3\ 1/2$$

$$\text{S: } 0\ 0\ u, \quad 1/3\ 2/3\ u + 1/2, \quad u = 0,375.$$

Častěji se vyskytující modifikací ZnS je sfalerit. K přeměně sfaleritu na wurt-

zit dochází v teplotní oblasti 1 000—1 100 °C [1], přičemž se nejdřív vytváří dvojrstevná struktura 2 H. Vedle této dvojrstevné struktury byla pozorována i struktura čtyřrstevná 4 H, patnáctivrstevná 15 R, šestivrstevná 6 H a další, které ovšem mají stejné fyzikální vlastnosti jako wurtzit, liší se však délkou mřížkového parametru c . V luminiscenčním ZnS, připraveném obvyklými technologiemi se vždy vedle převážující sfaleritické fáze vyskytuje i wurtzit a to v zastoupení asi do 20 %.

Existence dvou modifikací a několika polytypů ZnS vytváří možnosti pro vznik vrstevných poruch, případně dislokací, které jednak samy o sobě se mohou chovat jako luminiscenční centra — dále jen lu-centra — a jednak se na nich mohou zachycovat ionty aktivátoru a tak vytvářet lu-centra.

Ve struktuře ZnS existují dutiny tetraedrické a oktaedrické. Oktaedrické dutiny jsou u čistého ZnS zásadně prázdné, zatímco polovina tetraedrických dutin je zaplněna a polovina prázdná. V elementární buňce sfaleritu jsou celkem 4 zaplněné tetraedrické dutiny, 4 nezaplněné tetraedrické dutiny a 1 nezaplněná oktaedrická dutina. Výpočtem jsem zjistil, že do tetraedrické dutiny lze vepsat kouli o poloměru 1 Å, do prázdné oktaedrické dutiny kouli o poloměru 0,95 Å. Poloměry iontů zinku a síry potřebné pro výpočet byly převzaty z práce [2].

V elementární buňce wurtzitu existují celkem 4 nezaplněné tetraedrické dutiny a stejný počet zaplněných tetraedrických dutin. Oktaedrické dutiny jsou opět nezaplněné a na elementární buňku připadají tři.

Z uvedených geometrických úvah lze tedy učinit tyto předběžné závěry o umístění aktivátorů resp. koaktivátorů v ZnS:

a) do nezaplněných dutin v ZnS se mohou umísťovat ionty, jejichž iontové poloměry mají hodnotu okolo 1 Å.

b) Kromě toho mohou aktivátory resp. koaktivátory nahrazovat v krystalické mřížce ZnS ionty zinku a síry.

Z geometrického hlediska může být součástí centra aktivátor v mřížkovém bodě nebo v mřížkové dutině a asociace aktivátoru v mřížkovém bodě s aktivátorem v dutině. Totéž může platit i pro koaktivátor, který se ovšem většinou zabudovává jen do mřížkových poloh.

Než přistoupíme k dalším úvahám uvedeme, které aktivátory a koaktivátory se používají k aktivaci ZnS, uvedeme jejich iontové poloměry a provedeme geometrický rozbor konkrétních možností, které mohou nastat při jejich umístění v krystalické mřížce ZnS. Uvedené údaje jsou shrnuty v tabulce 1 — aktivátory a v tabulce 2 — koaktivátory.

Tabulka 1
Přehled aktivátorů ZnS

iont aktivátoru iontový poloměr (Å)	Cu ⁺ 0,98	Au ⁺ 1,37	Ag ⁺ 1,13	Mn ²⁺ 0,91	Cu ²⁺ 0,80

Tabulka 2
Přehled koaktivátorů ZnS

iont koaktivátoru iontový poloměr (Å)	Cl ⁻ 1,81	Br ⁻ 1,96	Al ³⁺ 0,57	In ³⁺ 0,92	Ga ³⁺ 0,62	Pb ²⁺ 1,26

Nyní provedeme rozbor jednotlivých případů geometrického umístění iontů aktivátorů a koaktivátorů v krystalické mřížce. Všimneme si jen častěji se vyskytujících druhů luminoforů. Z hlediska geometrického umístění aktivátorů je možné luminiscenční látky rozdělit do tří skupin:

1. První skupinu tvoří ZnS, který je aktivován jedním, případně dvěma druhy aktivátorů bez koaktivace. Je třeba podotknout, že v těchto luminoforech je velikost koncentrace aktivátoru silně omezena, protože není vždy dodržena kompenzace náboje v mřížce.

2. Do druhé skupiny patří luminofory, v nichž se současně s aktivátorem zabudovává i příslušný koaktivátor. V obou těchto skupinách budou zařazeny jen ty luminofory, u nichž předpokládáme, že ionty aktivátoru resp. koaktivátoru nahrazují v mřížkových bodech ionty zinku a síry.

3. Do třetí skupiny zařadíme luminiscenční látky, u nichž se předpokládá, že se aktivátor do nich zabudovává tak, že jeden iont aktivátoru nahrazuje v krystalické mřížce iont Zn^{++} a druhý se umísťuje do prázdné dutiny v krystalické struktuře.

Jednotlivé možnosti jsou shrnuty v tabulce 3.

Tabulka 3

Skup.	luminofor	aktivace	koaktivace	ΔA	ΔK	
1.	ZnS—Cu	$Cu^+ \rightarrow Zn^{++}$		+0,15		
	ZnS—Au	$Au^+ \rightarrow Zn^{++}$		+0,54		
	ZnS—Ag	$Ag^+ \rightarrow Zn^{++}$		+0,30		
	ZnS—Mn	$Mn^{++} \rightarrow Zn^{++}$		+0,08		
	ZnS—Cu, Mn	$Cu^+ \rightarrow Zn^{++}, Mn^{++} \rightarrow Zn^{++}$		+0,15; +0,08		
2.	ZnS—Cu, Cl	$Cu^+ \rightarrow Zn^{++}$	$Cl^- \rightarrow S^{--}$	+0,15	-0,01	
	ZnS—Cu, Br	$Cu^+ \rightarrow Zn^{++}$	$Br^- \rightarrow S^{--}$	+0,15	+0,14	
	ZnS—Cu, Al	$Cu^+ \rightarrow Zn^{++}$	$Al^{3+} \rightarrow Zn^{++}$	+0,15	-0,26	
	ZnS—Cu, Ga	$Cu^+ \rightarrow Zn^{++}$	$Ga^{3+} \rightarrow Zn^{++}$	+0,15	-0,26	
	ZnS—Cu, In	$Cu^+ \rightarrow Zn^{++}$	$In^{3+} \rightarrow Zn^{++}$	+0,15	+0,09	
	ZnS—Cu, Pb	$Cu^+ \rightarrow Zn^{++}$	$Pb^{2+} \rightarrow Zn^{++}$	+0,15	+0,43	
	ZnS—Au, Cl	$Au^+ \rightarrow Zn^{++}$	$Cl^- \rightarrow S^{--}$	+0,54	-0,01	
	ZnS—Au, Al	$Au^+ \rightarrow Zn^{++}$	$Al^{3+} \rightarrow Zn^{++}$	+0,54	-0,26	
	ZnS—Ag, Cl	$Ag^+ \rightarrow Zn^{++}$	$Cl^- \rightarrow S^{--}$	+0,30	-0,01	
	ZnS—Ag, Al	$Ag^+ \rightarrow Zn^{++}$	$Al^{3+} \rightarrow Zn^{++}$	+0,30	-0,26	
	3.	ZnS—Cu	$Cu^+ \rightarrow Zn^{++}$	Cu ⁺ v dutině	+0,15	—

(Vysvětlení k tabulce: symbol $Cu^+ \rightarrow Zn^{++}$ značí, že iont Cu^+ nahrazuje v mřížkovém bodě iont Zn^{++} apod.; Δ značí odchylku poloměru iontu aktivátoru příp. koaktivátoru od poloměru toho iontu, který nahrazuje, udanou v Å.)

Z uvedených tabulek lze učinit tyto závěry:

a) Nejsnadněji zřejmě dochází k náhradě iontů zinku a síry ionty aktivátoru nebo koaktivátoru u těchto luminoforů: ZnS—Cu — oba případy, ZnS—Mn, ZnS—Cu, Mn, ZnS—Cu, Cl, ZnS—Cu, Br a ZnS—Cu, In, protože poloměry iontů a aktivátoru a koaktivátoru se příliš neliší od poloměrů iontů zinku a síry.

b) U některých luminoforů je rozdíl v poloměru aktivátoru kompenzován opačným rozdílem v poloměru iontu koaktivátoru. Jsou to především tyto luminofory: ZnS—Cu, Al, ZnS—Cu, Ga, ZnS—Au, Al, ZnS—Au, Ga a ZnS—Ag, Al.

c) U ostatních diskutovaných luminoforů jsou rozdíly poloměrů dosti značné. Stále je ovšem třeba mít na zřeteli, že poloměry iontů není možné chápat jako konstantní hodnoty a ani zaručitelnost těchto hodnot není jistá. Hodnoty iontových poloměrů, jak je uvádí různé prameny se mnohdy liší víc jak o 10 %. Úvahy, které byly v tomto odstavci provedeny je třeba brát pouze jako orientační východisko pro další studium lu-center.

2. SHRNTÍ EXPERIMENTÁLNÍCH VÝSLEDKŮ STUDIA ZÁCHYTNÝCH ELEKTRONOVÝCH HLADIN

Záchytné elektronové hladiny jsou energetické hladiny v blízkosti vodivostního pásu -VP- luminoforu, které jsou charakterisovány pravděpodobností pro záchyt elektronu z VP a pravděpodobností pro uvolnění elektronu do VP. Při teplotě absolutní nuly by byly tyto hladiny obsazeny elektrony a vytvořily by tak pás zaplněných donorových hladin.

Záchytné elektronové hladiny odpovídají za dobu dosvitu luminescence. Vzbuzený elektron ve VP totiž může místo přechodu do zářivého centra se zachytit na této záchytné hladině. Protože energetický rozdíl mezi záchytnou hladinou a VP je malý, stačí ke zpětné excitaci zachyceného elektronu do VP teplotná energie.

Důležitým údajem o luminoforu jsou hloubky záchytných hladin, které se v daném luminoforu vyskytují. Hloubkou záchytné hladiny rozumíme energii, kterou musí dostat elektron zachycený na této hladině k tomu, aby se z ní mohl uvolnit do VP.

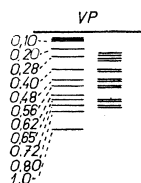
Protože budeme určovat polohy záchytných elektronových hladin a center v zakázaném pásu ZnS, uvedeme nejdříve jaká je šířka zakázaného pásu -ZP- ZnS. Teoretické výpočty [3], [4] ukazují, že dolní hladina VP odpovídá 4s stavům Zn a horní hladina valenčního pásu -VLP- 3p stavům S. Šířka ZP se pohybuje v rozmezí 3,6 až 3,7 eV. V tomto rozmezí se projevuje její závislost na množství a druhu vnitřních poruch, na množství a druhu aktivátoru, na technologii žhánění a na relativním zastoupení sfaleritu a wurtzitu.

Shrnutí experimentálních měření hloubky záchytných elektronových bylo provedeno na základě údajů podle literatury citované pod [3] až [17]. Se shromážděného materiálu vyplývá, že záchytné hladiny tvoří kvasikontinuum, v němž existuje několik významných skupin. Jde o tyto skupiny: do 0,1 eV; 0,20 eV; 0,28 eV; 0,40 eV; 0,48 eV; 0,56 eV; 0,62 eV; 0,65 eV; 0,72 eV; 0,80 eV; a kolem 1 eV — viz obr. 1. Skupina o hloubce kolem 1 eV a skupina 0,80 eV mají dobu života pro elektron řádově několik dní, proto se pozorují málokdy.

Všimněme si názorů na vytváření záchytných elektronových hladin v ZnS. Z prací A. A. Bundela a G. V. Zukova [10], R. Grassera a spolupr. [8], H. Gobrechta a spolupr. [6], [14] i D. Curieho [3] vyplývá, že ve sfaleritu převažují méně hluboké záchytné hladiny, ve wurtzitu hladiny hlubší. Protože však většina vzorků obsahuje obě složky, mohou vykazovat běžné luminofory ZnS skupiny záchytných elektronových hladin v celém rozsahu, jak byl uveden.

Pokud se týče technologie přípravy zdá se, že na formování záchytných hladin má vliv potud, že na teplotě žíhání závisí zastoupení obou krystalických fází ve vzorku. Význam může mít i přítomnost kyslíku v žíhací atmosféře protože podle některých autorů — např. [16] a [10] — tvoří kyslík vlastní záchytné hladiny. Nejzajímavější je ovšem spojitost aktivace luminoforu s existencí záchytných hladin dané hloubky. Přehledné shrnutí výsledků experimentů z tohoto hlediska je uvedeno v tabulce 4 — existence dané skupiny je vyznačena symbolem x.

Srovnáním údajů z tabulky 4 s údaji K. Pátka [16] se pokusme naznačit souvislost jednotlivých skupin záchytných hladin s aktivací. Skupina o hloubce do 0,1 eV je málokdy identifikována, proto údaje o ní nelze dost dobře srovnávat. Ukazuje se ale, že u ZnS existuje velmi výrazná skupina o hloubce 0,20 eV, kterou Pátek neuvádí. Z tabulky se zdá, že může být způsobena těmito příměsemi: Cl, Al, In, Ga nebo Mn. Skupina záchytných hladin o hloubce 0,25 eV může být způsobena Cl nebo Al, jak uvádí Pátek. I skupina o hloubce asi 0,27 eV může být způsobena kyslíkem nebo vakancí S, což předpokládá Pátek. Skupiny v intervalu 0,33 eV



Obr. 1.

Tabulka 4

Hloubka skupiny—podskupiny (eV)	aktivace							
	SA ZnS	Cu	Cu, Cl	Cu, Al	In	Cu, In	Cu, Ca	Mn
do 0,1		x			x			
0,20			x	x	x	x	x	x
0,28 — 0,24			x	x				
0,26	x	x	x	x		x	x	x
0,30	x	x		x		x		
0,33	x	x			x	x		
0,40 — 0,40		x	x				x	
0,42	x	x	x				x	
0,48 — 0,46		x	x	x				x
0,50		x						
0,56 — 0,53		x			x	x	x	
0,59		x						
0,62		x	x					
0,65 — 0,64		x	x					
0,68		x	x					
0,72 — 0,72		x						
0,76			x					
0,80		x			x			

až 0,46 eV mají pravděpodobně svůj původ v poruchách vlastní mřížky. Skupina 0,56 eV může být způsobena Cu, ale i In a Ga, zatímco skupiny 0,62 eV, 0,65 eV, a 0,72 eV mají pravděpodobně svůj původ v aktivaci mědi, Skupina 0,80 eV může být způsobena Cu i In. Ukazuje se tedy, jak uvádí např. i M. V. Pok [17], že záchytné hladiny jsou tvořeny koaktivátory, vlastními poruchami mřížky i aktivátory.

Z uvedeného je zřejmé, že původ záchytných hladin není zatím zcela objasněn. Bylo by proto třeba provést některé experimenty:

1. Měření a srovnání termoluminiscenčních křivek čistého práškového ZnS s různou hustotou poruch vlastní mřížky. Takové vzorky by bylo možno připravit z jednoho výchozího vzorku např. jeho postupným mletím nebo kalením při různých teplotách apod. Současně s tím by bylo ovšem nutné přesně určovat zastoupení obou modifikací ve vzorku — tyto změny jsou studovány v práci [18]. Tím by se získal podrobný materiál o záchytných hladinách připisovaných vnitřním poruchám krystalu a příp. i materiál o tzv. povrchových záchytných hladinách.

2. Měření a srovnání termoluminiscenčních křivek ZnS aktivovaného jedním aktivátorem — např. Cu, a to jednak při nízkých koncentracích aktivátoru bez přítomnosti koaktivátoru, dále při maximálních možných koncentracích aktivátoru bez přítomnosti koaktivátoru a totéž za přítomnosti různých koaktivátorů.

3. Totéž měření provést pro různé druhy aktivátorů.

Úloha záchytných hladin jako součástí lu-centra není dosud vyřešena. Někteří autoři předpokládají, že jsou součástí centra a přímo se podílejí na zářivých přechodech, zatímco jiní tuto okolnost popírají, ale nevylučují účast záchytných elektronových hladin v mechanismu luminiscence. Tento názor se zdá být správnější.

3. LUMINISCENČNÍ CENTRA V SAMOAKTIVOVANÉM ZnS

Dříve než se pokusím o shrnutí výsledků experimentálního studia lu-center, uvedu přehled experimentálních metod, používaných k tomuto účelu.

1. Metody sloužící k výzkumu struktury centra:

- a) měření polarisace absorpce a emise světla tohoto centra,
- b) elektronová paramagnetická resonance,
- c) měření fotoefektu,
- d) závislost spektrálního složení emise na koncentraci aktivátoru,
- e) narůstání emise s časem.

2. Výzkum energetického spektra dané látky:

- a) spektrální složení emise,
- b) složení excitačního spektra,
- c) měření termoluminiscence,
- d) změny pološířky emisního pásu s teplotou,
- e) měření ič absorpčních spekter,
- f) měření termického a ič zhášení emise.

Samoaktivovaným luminiscenčním ZnS rozumíme neaktivovaný ZnS, tj. ZnS bez cizích příměsí nebo s příměsí, která je tvořena koaktivátorem. Všimně-

me si nejdřív čistého ZnS, bez koaktivátoru. Lu-centra tohoto luminoforu mohou být tvořena:

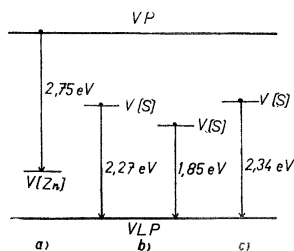
- a) vakancemi zinku — označíme je V(Zn).
- b) vakancemi síry — označíme je V(S).
- c) stechiometrickým přebytkem Zn, který se umísťuje jako Zn^{++} v mezi-mřížové poloze,
- d) stechiometrickým přebytkem S, která se umísťuje jako S^{--} v mezi-mřížové poloze,
- e) iontem Zn^{++} v narušeném krystalickém poli.

Vakanci Zn je připisován [3] modrý pás s emisním maximem asi 452 nm — 2,75 eV, zatímco V(S) dlouhovlnné pásy s. maximy 580 nm — 2,27 eV a 670 nm — 1,85 eV. Pásky připisované V(S) jsou ovšem velmi slabé. SA pásy začínají mizet při koncentraci aktivátoru asi 10^{-6} až 10^{-5} g aktivátoru/g ZnS, na úkor pásů způsobených aktivátory. Odpovídající model pro centrum V(Zn)—Riehlův—Schönův—Klasensův — je na obr. 2a, pro centrum V(S) — typ Lambův—Klickův — je na obr. 2b. A. Wrzesinska [9] připisuje kromě toho vakanci síry i zelený pík 530 nm — 2,34 eV — viz obr. 2c.

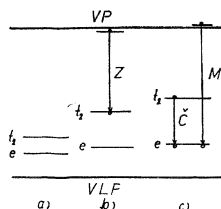
Obsahuje-li ZnS stechiometrický přebytek Zn, pak se zinek umísťuje jako Zn^{++} v intersticiální poloze. Podle K. Pátka [16] způsobuje dva emisní pásy v modré oblasti s těmito maximy: 465 nm (2,66 eV) a 448 nm (2,76 eV). E. Lendvay [18] uvádí pro ZnS—Zn výrazný emisní pík 720 nm (1,70 eV). Tento pík naměřil při různých podmínkách přípravy tohoto luminoforu.

P. Grasser a A. Scharmann [19] prováděli měření na SA ZnS, ZnS—Cu, ZnS—Ag a ZnS—Au. Lumiscenci budili jednak uř zářením (313 nm a 365 nm) a jednak protony o energii 1 MeV. Došli k závěru, že emisní spektra všech uvedených luminoforů jsou stejná. Proto předpokládají, že všechny ZnS tvoří stejná zářivá centra a emisní pochody se uskutečňují uvnitř těchto center. Předložili následující model lu-center. Lu-centrum je tvořeno iontem Zn^{++} , jehož normální energetický stav je narušen sousedním cizím nebo vlastním defektem. Cizí ionty mají přitom pro centrum nutně jen sekundární význam, rozhodující je existence poruchy mřížky. Ion Zn^{++} se může nacházet buď v uzlovém bodě (koordinační číslo 4, uspořádání tetraedrické) nebo v mezi-mřížové poloze (koordinační číslo 6, uspořádání oktaedrické). Základem centra je tedy ion Zn^{++} v jedné z uvedených poloh, který se nachází v narušeném krystalickém poli ZnS. V tomto poli dojde k rozštěpení energetických stavů 3d elektronů iontů Zn^{++} ve dvě hladiny nad VLP. Pět d-stavů má různé fáze vlnové funkce. Tři ale splývají v jeden orbit — t_2 , zatímco další dva tvoří druhý — e orbit. Při tetraedrickém uspořádání je energeticky vyšší t_2 orbit obsazen 6 elektrony, energeticky hlubší e orbit 4 elektrony. Je-li uspořádání oktaedrické, leží hladiny obou orbitů naopak a jejich rozštěpení je větší. Tyto dvě hladiny představují v tomto modelu základní stav zářivého centra. Experimenty svědčí o tom, že vzbuzené stavy leží buď v blízkosti VP nebo přímo ve VP. Jestliže dojde k nabuzení elektronu z některé z těchto hladin, změní se potenciál na místě iontu Zn^{++} a tím se zvětší i rozštěpení hladin t_2 a e . Budou-li vzbuzeny obě hladiny, bude odpovídající rozštěpení hladin silnější než při jednoduchém buzení. Odpovídající pásový model pro Zn^{++} v tetraedrické poloze je na obr. 3. Stav označený jako a) odpovídá základnímu stavu centra. Stav označený jako b) odpovídá vzbuzení jedné hladiny (t_2). Při přechodu ze vzbuzeného stavu do základního dochází k zelené emisi (Z).

Oběma vzbuzeným hladinám odpovídá stav c). Přejde-li přitom elektron z hladiny t_2 na hladinu e , vzniká červená emise (Č) a při přechodu z VP na e vzniká modrá emise (M). Vzbuzená hladina se umísťuje do VP z toho důvodu, že modrá emise je provázána zvýšenou fotovodivostí luminoforu. Uvedený tvar červeného centra je založen na experimentálním faktu, že s růstem inten-



Obr. 2.



Obr. 3.

sity buzení se zvyšuje intenzita modrých a červených pásů. Lu-centrum je tedy komplex se třemi emisními pásy ve viditelné oblasti. Dvěma symetrickým stavům iontu Zn^{++} tedy odpovídá šest různých emisních pásů.

K vysvětlení dynamiky záření rozlišují autoři dva druhy poruch — statickou poruchu, která je způsobena poruchou krystalické struktury (tato porucha je rozhodující pro vytvoření základního stavu hladin e a t_2) a dynamickou poruchu, která je způsobena buzením a je proto závislá na intenzitě buzení (vytváří vzbuzené stavy center a způsobuje transformace center). Srovnáme-li vlnové délky emisních maxim pro obě polohy iontu Zn, zjistíme, že pik modré a zelené pro Zn v tetraedrické poloze odpovídá menším vlnovým délkám než pro Zn v oktaedrické poloze a u červeného piků je tomu naopak. Máme tedy Zn v „krátkovlnném zářivém komplexu“ (Zn v tetraedrické poloze) a v „dlouhovlnném zářivém komplexu“ (Zn v oktaedrické poloze.)

Autoři z uvedených šesti emisních pásů pozorovali celkem pět: dva modré s píky 450 nm a 475 nm (modrozelená), dva zelené s píky 520 nm a 580 nm (žlutozelená) a jeden s maximem emise asi 620 nm (oranžověčervená). Další pik v červené oblasti odhadují okolo 680 nm. Jak bude ukázáno později, byl pik v této oblasti skutečně některými autory pozorován.

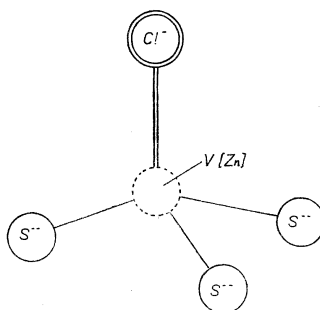
Uvedu ještě v přehledu výsledky měření různých autorů na SA ZnS s obsahem různých koaktivátorů — viz tabulka 8 — a názory těchto autorů na povahu příslušných center. Rozdělení do jednotlivých pásů odpovídá rozdělení Grassera a Scharmana. Všechny emisní píky byly stanoveny ze spektra fotoluminescence, koncentrace koaktivátoru nebyla většinou udána, podmínky přípravy byly různé.

Podstatou modrých SA center se zabývá ve své práci S. Shionoya se spolupracovníky [20]. Podle jejich názoru je modré centrum tvořeno V(Zn) asocio-

Tabulka 5

koaktivátor	emisiční píky (nm)						vlnová délka
	450	475	520	580	620	680	
Cl		475					(20)
Cl	445	475	530	580			(21)
Al		470					(22)
Al	450						(23)
In		480	530	580	620		(24)
In			535	585	640		(25)
Pb		475					(13)
Pb	440	488					(26)
Ga		490				690	(23)
Ga	445	480			615		(27)
Gd				587	625	663	

vanou s iontem Cl^- na místě sousední síry — viz obr. 4. Cl^- vytváří donorovou hladinu, zatímco $\text{V}(\text{Zn})$ hladinu akceptorovou. Z hlediska krystalové symetrie se jedná o symetrii typu C_{3v} . Z teorie ligandových polí plyne, že toto centrum má v základním stavu symetrii A_1 a vzbuzené stavy mají symetrie A_1 a E .



Obr. 4.

Mohly by tedy vzniknout dva druhy luminiscenčních přechodů: $A_1 \rightarrow A_1$ ($\Delta m = 0$, π —dipólový přechod; emise lineárně polarisovaná s kmity ve směru pole) a $A_1 \rightarrow E$ ($\Delta m = \pm 1$, σ —dipólový přechod; emise kruhově polarisovaná s kmity v rovině kolmé ke směru pole). Elektronové přechody jsou následující: při vzbuzení jeden z vazebních elektronů síry je přenesen na halogenový ion. Tím vznikne ve vazebním orbitu jedna díra. Emisi přechod je opačný. Experimenty potvrdily, že se jedná o σ —dipólový přechod. M. Farkas—Jahnke se spolupracovníky [21] měřili emisi ZnS—Cl v závislosti na jeho struktuře. Připisují přitom wurtzitu v modré oblasti emisi

pás s maximem okolo 445 nm, zatímco sfaleritu pik okolo 475 nm. Podstata modrého centra je stejná jako u Shionoyi [20]. Smíšené polotypy mají centra obojí. Povahu zelených center neuvažují.

Povahou SA center ZnS koaktivovaného prvky IIIb skupiny (Al, In, Ga) se zabývají ve své práci Y. Otomo a H. Kuzumoto [23]. Z výsledků svých měření dělají tyto závěry:

1. prvek IIIb skupiny na místě Zn^{++} tvoří donorovou hladinu.

2. asociace IIIb prvku a V(Zn) v blízké poloze tvoří akceptor.

Akceptorové hladiny jsou hlubší než donorové a jejich hloubka nezávisí na prvku koaktivátoru, zatímco donorové hladiny jsou mělčí pro koaktivátory s menším atomovým číslem. Oranžový pás (620 nm) u ZnS—In a ZnS—Ga je způsoben přechodem ze základního stavu donoru na akceptor, přičemž pravděpodobnost tohoto přechodu značně klesá s poklesem hloubky donorové hladiny, takže u ZnS—Al není tato emise pozorována. Modré pásy jsou způsobeny rekombinací elektronu z VP nebo z excitovaného stavu donoru s dírou SA centra.

Lu-centra ZnS—In studovali D. Colman a D. E. Mason [24]. Podle nich k zelené emisi dochází při přechodu elektronu ze záchytné hladiny v blízkosti VP na akceptorovou hladinu, která je 1,39 eV nad VLP. Emise s píkem 585 nm vzniká při přechodu z donorové hladiny 0,15 eV pod VP (povaha této hladiny je sporná) na stejnou akceptorovou hladinu jako v předchozím případě, zatímco za červenou emisi odpovídá přechod z donorové hladiny 0,34 eV pod VP (je tvořena In) na stejnou akceptorovou hladinu jako v obou předchozích případech.

4. LUMINISCENČNÍ CENTRA ZnS—Cu

ZnS—Cu emituje ve třech spektrálních oblastech: modré, zelené a červené. Všimneme si proto jaké jsou názory různých autorů na podstatu center odpovědných za tuto emisi.

a) Zelená centra

Názory na povahu zelených center uvedeme nejdříve, protože zde se většina autorů v podstatných bodech shoduje.

D. Curie [3] předpokládá, že zelené centrum tvoří iont Cu^+ zabudovaný v mřížce ZnS na místě Zn^{++} , asociovaný s halogenem nebo kyslíkem, který narážuje v mřížce síru — jedná se tedy o asociované donor-akceptorové centrum. S tímto názorem se shoduje i většina dalších autorů, např. É. Ostaszewicz [28], M. Bancie-Grillot a E. Grillot [29], G. Wendel [30], N. Riehl a R. Sizman [31] a další. Ve své pozdější práci [32] D. Curie rozšiřuje svůj názor na povahu zeleného centra. Uvádí, že zelené centrum je tvořeno také asociací aktivátor—vakance síry. Tyto své názory podpírá výsledky měření změně polohy emisních pásů ZnS—Cu, Cl a ZnS—Cu (bez Cl) s teplotou.

Rozdílný model navrhuje S. Narita a S. Sugiyama [33]. Tvrdí, že zelené centrum je tvořeno hladinou Cu (iont Cu^+ na místě iontu Zn^{++}) v ZP, vzbuzený stav centra je ve VP.

b) Modrá centra.

Začnu názorem D. Curieho [3], který je zobečením experimentů, provedených do r. 1960. Vychází z toho, že měď se zabudovává do mřížky jako Cu^+ na místě Zn^{++} . Je-li takto zabudovaný iont obklopený normální mřížkou, vzniká modré centrum.

Uvedený názor má své zastánce, ale i odpůrce. Ti vycházejí hlavně z toho, že při zvyšování koncentrace Cu v luminoforu roste modrá emise na úkor zelené. Proto N. Riehl a R. Sizman [31] předkládají jiný model modrého centra: iont Cu^+ , který nahrazuje v krystalické mřížce Zn^{++} v asociaci s dalším iontem Cu^+ v sousední intersticiální poloze. Na podporu svého stanoviska uvádějí splnění principu kompenzace náboje v mřížce ve svém modelu. Pozorovali, že s rostoucí teplotou roste na významu zelená emise, což vysvětlují disociací iontů Cu^+ tvořících modré centrum. K názoru Riehla a Sizmana se přiklání např. E. Ostaszewicz [28] a G. Wendel [30].

Tento model je kritisován M. Banciovou-Grillotovou a E. Grillotem [29]. Podle jejich experimentů hraje důležitou úlohu při tvoření center přítomnost kyslíku v žíhací atmosféře. Kyslík může přitom vytvářet dva druhy poruch — nahrazovat síru v mřížce nebo vytrhávat S z mřížky a vytvářet s ní SO_2 , takže v mřížce vznikají mezery po síře. Asociace této poruchy s Cu^+ na místě Zn^{++} vytváří zelené centrum, zatímco modré centrum je tvořeno iontem Cu^+ obklopeným normální neporušenou mřížkou. Transformací zelená \rightarrow modrá při růstu koncentrace Cu vysvětlují tím, že při vyšší koncentraci Cu se může jen malá část mědi asociovat s poruchami (vzhledem k jejich omezenému počtu), takže převaha modrých center roste. S rostoucí teplotou roste význam zelené emise protože se zvyšuje počet poruch mřížky, souvisící s rostoucí difúzí síry na povrch krystalu.

Třetí model tohoto centra předkládají S. Narita a S. Sugiyama [33]. Ti předpokládají, že modré centrum je tvořeno iontem Cu^+ v intersticiální poloze.

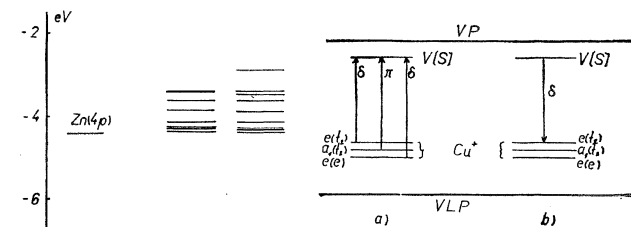
c) Červená centra

Červená emise bývá pozorována nejméně často. Ukazuje se totiž, že pro její vznik jsou velmi důležité podmínky přípravy luminoforu. Zdá se být prokázáno, že červená centra vznikají, je-li ZnS aktivován za nepřítomnosti koaktivátoru a žíhán v atmosféře H_2S . Existují v podstatě dva názory na povahu červených center.

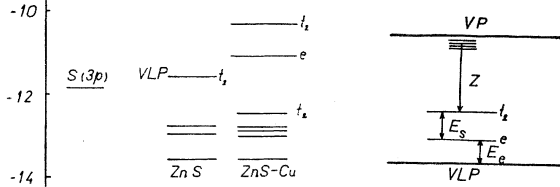
Zastánci prvního jsou např. T. I. Vozněsenskaja a M. V. Fok [34]. Podle nich červená centra tvoří nekompensovaný iont Cu^+ v intersticiální poloze. K tomuto závěru je vedla především následující experimentální fakta. V prvé řadě je to rozdíl ve fotovodivosti mezi SA ZnS a zeleným $\text{ZnS}-\text{Cu}$ na jedné straně a červeným $\text{ZnS}-\text{Cu}$ na straně druhé. Červený $\text{ZnS}-\text{Cu}$ má totiž vodivost příměsového typu, zatímco druhé dva jsou vlastní polovodiče. Dále je to rozdílnost v dohasínání, kterou objasňují existencí donorové hladiny v $\text{ZnS}-\text{Cu}$, což jejich měření prokázala. Model centra je typu Lambe—Klicka.

Jiný názor zastává S. Shionoya a spolupr. [13]. Podle nich je lu-centrum tvořeno iontem Cu^+ na místě Zn^{++} asociovaným s $\text{V}(\text{S})$ bez přítomnosti koaktivátoru. Iont Cu^+ vytváří přitom akceptorovou hladinu, která je základním stavem centra a $\text{V}(\text{S})$ tvoří donorovou hladinu, která je vzbuzeným stavem centra. Tento svůj názor podporují několika experimentálními fakty:

1. přehřívání po zavedení koaktivátoru zeslabuje červenou emisi,
2. červená emise je polarisovaná,
3. naměřena iž absorpce, odpovídající přechodu z VLP na akceptorovou hladinu,
4. fotovodivost spojená s elektrony klesá s teplotou,
5. přehřívání v atmosféře S ničí červená centra.



Obr. 5.



Obr. 6.

Obr. 7.

Tato měření byla později týmiž autory prověřena [35]. Vyšli přitom z nahoře uvedeného modelu. Jedná se o centrum symetrie C_{3v} , s povolenými dipólovými přechody $A_1 \leftrightarrow A_1 (\pi)$ a $A_1 \leftrightarrow E (\sigma)$. Protože u SA ZnS byly za emise odpovědné přechody σ , předpokládali, že i za červenou emisi odpovídají tyto přechody. V absorpčním spektru byly určeny tři pásy, zatímco v emisním spektru pás jeden, jehož polarisace odpovídala přechodu σ (viz obr. 5a — absorpce, 5b — emise). K vysvětlení této skutečnosti použili výsledků teorie ligandových polí. Podle ní v poli tetraedrické symetrie se d-orbit Cu (rozhodující pro emisní pochody) štěpí na t_2 a e , přičemž t_2 se dále v poli symetrie C_{3v} štěpí na e a a_1 . Tím dostaneme tři možné excitační přechody. Vzhledem k polarisaci

emise existují dva možné emisní přechody, z nichž je pravděpodobnější přechod označený na obr. 5b.

Ve všech dosud citovaných pracích se uvádí, že Cu se zabudovává do krystalické mřížky ZnS jako Cu^+ . K tomuto závěru vede hlavně neexistence elektro-
magnetické paramagnetické resonance u ZnS—Cu.

J. Birman a W. Walter [4] prováděli teoretický výpočet zelených a ič center ZnS—Cu použitím tzv. semiempirické molekulárnéorbitální metody. Předpokládají, že zelené centrum je tvořeno iontem Cu^{++} na místě iontu Zn^{++} , přičemž tento iont je obklopen normální krystalickou mřížkou ZnS. Pro výpočet uvažují vliv 4 nejbližších sousedních iontů S a 12 dalších iontů Zn. Zbytek krystalu je aproximován jako zdroj Madelungova potenciálu. Výpočet je proveden jednak pro iont Zn^{++} obklopený normální mřížkou a jednak pro uvedené centrum a výsledky jsou srovnány. Schematicky jsou výsledky znázorněny na obr. 6 — vlevo normální mřížka, vpravo centrum Cu^{++} . Odpovídající schéma centra je na obr. 7. E_z je energetické rozštěpení orbitu 3d na hladiny t_2 a e , E_e je vzdálenost hladiny e od vrcholu VLP. K zelené emisi dojde při přechodu ze vzbuzeného stavu centra na hladinu t_2 , přechod z t_2 na e resp. z t_2 do VLP odpovídá ič emisi (opačné přechody ič absorpci), která byla rovněž pozorována.

Tabulka 6

A	K	koncentr. akti- vátoru	Vlnová délka emise (nm)			Citace
			modrá	zelená	červená	
			450 475	520 580	620 680	
Cu	—	$2,5 \cdot 10^{-5}$	450	530		(29)
Cu	—	10^{-5}	450	545		(36)
Cu	Cl	$9 \cdot 10^{-5}$	440 465	535		(11)
Cu	—	10^{-4}	450	525		(19)
Cu	Cl	10^{-4}	445	510		(37)
Cu	—	10^{-4}	455	530		(9)
Cu	Oo	10^{-4}	440	520		(38)
Cu	Ni	10^{-4}		520	650	(38)
Cu	—	10^{-4}	460	520		(30)
Cu	Cl	$1,2 \cdot 10^{-4}$	440	532		(11)
Cu	—	$5 \cdot 10^{-4}$	450 465	525 590		(19)
Cu	—	$7,8 \cdot 10^{-4}$	455	527		(28)
Cu	Cl	$5 \cdot 10^{-4}$	450	500		(37)
Cu	—	$5 \cdot 10^{-4}$		510	620	(38)
Cu	—	$6,4 \cdot 10^{-4}$	490	515		(40)
Cu	—	10^{-3}			600	(18)
Cu	—	10^{-3}		535	680	(39)
Cu	Se	10^{-3}		520	660	(41)
Cu	Al	10^{-3}		520 570	620	(42)
Cu	In	$1,3 \cdot 10^{-3}$			670	(35)
Cu	—	$1,5 \cdot 10^{-3}$	470	505		(28)
Cu	—	$2 \cdot 10^{-3}$		560	680	(39)
Cu	Cl		450	520	680	(43)
Ag	—	10^{-3}	445	580	720	(18)
Ag	—	$5 \cdot 10^{-5}$	450	520		(19)
Au	—	10^{-4}	470	530		(3)

Birman a Walter provedli i výpočty pro centrum tvořené ionty Cu^+ a Cu^{3+} . Vyšly jim tyto výsledky — pro iont Cu^+ jsou hladiny t_2 i e orbitu $3d$ uvnitř VP, u iontu Cu^{3+} se tyto hladiny umísťují do VLP. Tyto ionty by tedy ne tvořily lu-centra.

Zatímco dosud citovaní autoři předpokládají, že lu-centra v ZnS—Cu jsou tvořena přímo mědí, mají R. Grasser a A. Scharmann [19] názor podstatně jiný. Zjistili totiž, že všechny ZnS dávají emisi celkem v šesti stejných pásech (viz kap. 3). Tento závěr plyne z prací prakticky všech autorů — viz tabulka 9. Tvrdí, že za jednotlivá lu-centra viditelné luminescence různě dotovaných ZnS je odpovědný narušený stav $3d^{10}$ konfigurace iontu Zn^{++} v tetraedrické resp. oktaedrické poloze. Přechody v kovových aktivátorech (Cu , Ag , Au) nepřicházejí v úvahu, neboť jejich d -slupky se ve stejném krystalickém poli různě silně rozštěpují. Tyto aktivátory mohou působit jen jako poruchy krystalických polí. Autoři předpokládají, že podobným způsobem se chová i Mn, zatímco např. Fe, Co, Ni, které nemají d -slupku uzavřenou, mohou vytvářet lu-centra.

5. ROZPORY V NÁZORECH NA LUMINISCENČNÍ CENTRA

Jak je vidět, existují protichůdné názory na podstatu lu-center v ZnS . Jde přitom především o tyto rozpory:

1. Je lu-centrum tvořeno aktivátorem (případně v asociaci s koaktivátorem), nebo jen stavem iontu Zn^{++} v narušeném krystalickém poli?

2. V případě, že lu-centrum je tvořeno aktivátorem, jaký je jeho náboj? Sporné je v tomto případě i to, zda aktivátor vytváří centrum v asociaci s koaktivátorem nebo s poruchou krystalické mřížky, nebo zda sám vytváří vodíkopodobný systém termů, mezi nimiž probíhá excitace i emise.

Nesporně experimentálně prokázáno je jen to, že existence poruch krystalické mřížky, ať už jsou to např. vakance, dislokace či jiné vlastní poruchy nebo poruchy způsobené aktivací, je nezbytnou podmínkou pro vznik luminescence.

Shrneme-li názory na lu-centra ZnS—Cu , uvedené v předcházející kapitole, je zřejmé, že existují celkem tři varianty lu-center.

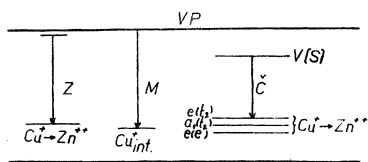
a) „Japonská varianta“¹¹, vypracovaná S. Shionoyou a spolupr. [13], [35] a S. Naritou a S. Sugiyamou [33] a podporovaná dalšími pracemi [11], [12], [20], [23], [42]. Podle této varianty se měď do mřížky ZnS zabudovává jako Cu^+ a tvoří:

1. zelené centrum, nahrazuje-li Cu^+ v mřížkovém bodě Zn^{++} a je obklopen normální krystalickou mřížkou.
2. Modré centrum je tvořeno iontem Cu^+ v intersticiální poloze (Cu_{int}^+).
3. Červené centrum tvoří Cu^+ na místě Zn^{++} , asociovaná s vakancí síry (za nepřítomnosti koaktivátoru).

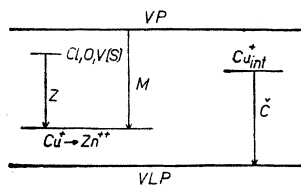
Koaktivátor má význam jen pro zachování elektroneutality mřížky. Pásmový model jednotlivých center je na obr. 8.

b) „Evropská varianta“¹², vypracovaná D. Curie[m] [3], [32], M. Bancie-Grillotem a É. Grillotem [29], N. Riehlem a R. Sizmanem [31] a T. I. Vozněnskou a M. V. Fokem [34]. Opět se předpokládá, že lu-centra jsou tvořena iontem Cu^+ .

1. Zelené centrum tvoří iont Cu^+ v uzlovém bodě mřížky, asociovaný buď se Cl^- , $\text{V}(\text{S})$ nebo kyslíkem.
2. O povahu modrého centra jsou spory — francouzská škola [3], [32], [29] tvrdí, že toto centrum je tvořeno iontem Cu^+ obklopeným normální mřížkou ZnS , zatímco N. Riehl a R. Siznam [31] a řada dalších předpokládají, že modré centrum je tvořeno asociací iontu Cu^+ v mřížkovém bodě s intersticiálním iontem Cu^+ .
3. Červené centrum tvoří iont Cu^+ v intersticiální poloze. Odpovídající pásmový model je na obr 9.



Obr. 8.



Obr. 9.

Obě tyto varianty mají společné to, že předpokládají, že lu—centrum je tvořeno iontem Cu^+ . Liší se ovšem podstatně v názoru na jednotlivé druhy center.

c) Na rozdíl od předcházejících autorů předpokládají R. Grassera a A. Scharmann [19], že Cu—centra ZnS—Cu (a podobně i ZnS—Au , ZnS—Ag a ZnS—Mn) jsou tvořena iontem Zn^{++} , který v narušeném krystalickém poli vytváří energetické hladiny v ZP. Tento názor se zdá být přijatelný hlavně z těchto důvodů:

1. Experimentální fakta svědčí o tom, že s růstem intensity buzení, roste emise v modré a červené oblasti, což by svědčilo pro existenci dynamických poruch podle modelu Grassera a Scharmanna.
2. ZnS—Cu , ZnS—Ag a ZnS—Au dávají stejná spektra. To by tedy znamenalo, že d-slupky těchto různých aktivátorů by se musely štěpit stejným způsobem, což je málo pravděpodobné.

3. J. L. Birman a W. Walter vypočetli [4], že měď by se musela zabudovávat do mřížky jako Cu^{++} , aby vytvářela hladiny v ZP. Vzhledem k tomu, že dosud u ZnS—Cu nebyla pozorována paramagnetická rezonance, je pravděpodobné, že se měď do ZnS zabudovává jako Cu^+ a netvoří vlastní centrum. Podobně se chová i Au a Ag.

Může tedy způsobovat aktivátor vytlačení Zn^{++} do mezimřížových poloh, čímž by se měl zesílit „dlouhovlnný komplex“, který při vyšších koncentracích aktivátoru by měl být zřetelnější než při nižších koncentracích. Tabulka 9 ukazuje, že koncentrace, od níž se tento komplex zesiluje, by odpovídala asi 10^{-3} g Cu/g ZnS. Stejným způsobem by se měly chovat i koaktivátory typu Al^{3+} , což se také skutečně ukazuje — viz např. T. Yabumoto a spolupr. [42].

Koaktivátor typu Cl^- a vlastní poruchy způsobují narušení krystalických polí. Jejich větší koncentrace by měla zesilovat „krátkovlnný komplex“.

V tomto modelu by bylo možno interpretovat i závěry S. Shionoyi a spolupr. z polarizačních měření emise tak, že příslušné hladiny tvoří Cu, ale 3d slupka Zn^{++} v narušeném krystalickém poli. Otevřenou otázkou zůstává chování iontu Cu^+ v mezimřížové poloze.

Na rozdíl od Cu, Ag a Au vytváří zřejmě Mn svá vlastní centra. Základní stav 3d hladiny Mn^{++} leží ve VLP (viz např. S. Shionoya [13], E. Ostaszewicz [44] a další). Všichni autoři se rovněž v tomto případě shodují na tom, že emisní přechod probíhá mezi termy ${}^4G \leftrightarrow {}^6S$. Tento přechod je u volného atomu zakázaný, v krystalickém poli je však dovolený. K nabuzení ze základního stavu do vzbuzeného dochází s největší pravděpodobností v důsledku rezonančního přenosu energie z Cu [13], [44] nebo z koaktivátoru [13], [32], případně ze S^{--} [45].

6. ZHODNOCENÍ MODELU R. GRASSERA A A. SCHARMANNA

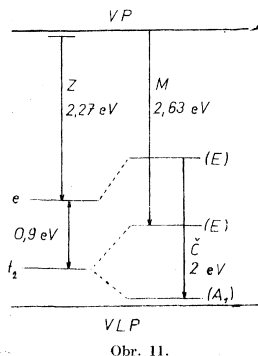
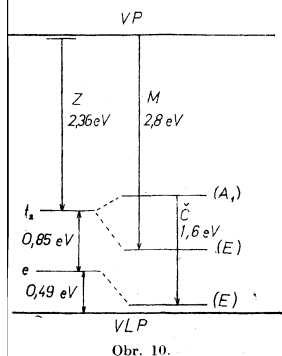
Nejprve si všimneme tohoto modelu z hlediska teorie ligandových polí, která je souborně podána v knize C. J. Ballhausena [46].

3d stavy elektronů kovů se v krystalickém poli štěpí na orbity t_2 a e . Velikost tohoto rozštěpení a poloha odpovídajících termů v pásovém modelu závisí na symetrii příslušného krystalického pole, na efektivním náboji iontu kovu, jeho vzdálenostech od sousedních iontů, náboji sousedních iontů atd. Pro lu-centrum tvořené iontem Zn^{++} přichází v úvahu krystalické pole tetraedrické nebo oktaedrické symetrie. Ukážeme si jak vypadá v těchto polích štěpení 3d orbitů a srovnáme je s experimentálními výsledky.

Nejprve budeme uvažovat krystalické pole tetraedrické symetrie (T_d). V základním stavu se 3d orbit rozštěpí na termy t_2 (energeticky vyšší) a e . Term t_2 je obsazen přitom 6 elektrony, zatímco term e čtyřmi elektrony. Dojde-li k nabuzení centra a jeho ionisaci, zvýší se rozštěpení termů t_2 a e na hodnotu $10 Dq$, přičemž t_2 term je nyní obsazen 5 elektrony a e 4 elektrony. Při dalším nabuzení centra dochází k dalšímu štěpení termu t_2 a vzdálenost jednotlivých termů se zvyšuje — viz obr. 10. Jejich obsazení elektrony je podle C. J. Ballhausena [46] toto:

	d^{10}	d^9	d^8	d^7	d^6	d^5	d^4	d^3
t_2	6	5	6	$24/5$	4	3	3	3
e	4	4	2	$11/5$	2	2	1	0

z hledem k používaným intenzitám buzení stačí zřejmě uvažovat jen stavy t_2 a d^8 , jak je naznačeno na obr. 10. V tomto obrázku byly polohy jednotlivých hladin vypočteny pomocí údajů Ballhausena o Dq faktorech. Srovnáme-li tyto hodnoty s veličinami naměřenými, vidíme velmi dobrý souhlas pokud kromě těchto emisních pásů ve viditelné oblasti s měřeními, shrnutými v tabulce 9. Na obr. je zřejmé, že by měly být pozorovatelné i ič absorpční pásy 0,49 eV;



0,70 eV; 0,85 eV a 0,9 eV. Práce [47], [48] a [49] potvrzují experimentálně existenci těchto ič pásů.

Ve srovnání s původní prací R. Grassera a A. Scharmanna [19] se ovšem ukazuje, že při silném buzení se hladina t_2 štěpí ještě na dvě podhladiny, jak je ukázáno na obr. 10. Emisní přechody jsou pak trochu složitější, než tito autoři předpokládali.

Model lu-centra pro Zn^{++} v oktaedrické poloze (symetrie O_h) ukazuje obr. 11. Byl získán stejným způsobem jako model centra v tetraedrickém poli. I v tomto případě se ukazuje dobrý souhlas s experimentálními hodnotami určenými citovanými autory. Rozštěpení termů e a t_2 je v tomto případě větší než v poli T_d . t_2 term se opět štěpí na dvě podhladiny.

Z hlediska ligandových polí se jeví model lu-centra podle R. Grassera a A. Scharmanna po určité úpravě (viz předchozí) jako možný. Na závěr proto shrneme stručně fakta svědčící pro tento model i sporné problémy, které zatím neeší a navrhneme experimenty, z nichž by se získaly další údaje pro nebo proti tomuto modelu. Nejprve fakta, podporující Grasserův a Scharmannův model.

a) V první řadě to je růst modré a červené emise s rostoucí intenzitou buzení na úkor emise zelené. Tuto skutečnost podrobně studovali R. Grasser a A. Scharmann [19]. U ostatních autorů, kteří pozorovali transformaci emise zelené \leftrightarrow modrá, se většinou nedá odpovědně rozhodnout o tom, zda tato transformace

byla způsobena zvýšenou intenzitou buzení nebo jinými okolnostmi. Je proto třeba tuto skutečnost experimentálně ověřit.

b) Stejná emisní spektra ZnS—Cu, ZnS—Ag a ZnS—Au. Bylo by potřebné experimentálně ověřit ič absorpční spektra ZnS—Ag a ZnS—Au, což dosud nebylo provedeno.

c) Prokazatelnost potřebných ič absorpčních pásů u ZnS—Cu podporuje rovněž tento model.

d) Výpočty J. L. Birmana a W. Waltera [4] podporují model potud, že vypočtené hodnoty pro zelené Cu⁺⁺ centrum v tetraedrické poloze se shodují s hodnotami pro centrum Zn⁺⁺ v poli T_d. Protože nebyla pozorována paramagnetická rezonance ZnS—Cu, je nepravděpodobné, že by měď tvořila centrum jako Cu⁺⁺. Je ovšem otázkou, zda pozorování paramagnetické rezonance nebylo dosud mimo rámec experimentálních možností.

e) Provedeme-li opravu pásového modelu při silném buzení podle teorie ligandových polí, dají se vysvětlit i polarisační měření provedená S. Shionoyou a spolupr. [35] pomocí tohoto modelu.

f) Donorová hladina 1,6 eV pozorovaná Fokem a Vozněnskou [34] při měření červené emise může být tvořena hladinou *e* v případě silného buzení centra symetrie O_h.

Na druhé straně existují prokázaná fakta, která zatím nejde vysvětlit podle modelu Grasserera a Scharmana. Jde především:

a) o vysvětlení transformace modrá ↔ zelená při tepelném zpracování a o uspokojivé vyvětlení transformace zelená ↔ modrá při růstu koncentrace Cu.

b) Není jasné proč pro přípravu ZnS—Cu, dávajícího červenou emisi jsou nutné speciální podmínky přípravy.

c) Podle tohoto modelu se nedá rovněž určit jakým způsobem se chová iont Cu⁺ v intersticiální poloze, zda nemůže tvořit centrum.

d) Je třeba vyřešit otázku, jaký vliv mají jednotlivé druhy aktivátorů nebo koaktivátorů na narušení krystalického pole v ZnS.

e) Oddělení obou zářivých komplexů (dlouhovlnného a krátkovlnného) je velmi obtížné experimentálně prokazatelné.

I když tedy výsledky určitých experimentů Grasserův a Scharmannův model podporují a přesto, že tento model je v soulase s výsledky teorie ligandů, není možné dosud jednoznačně rozhodnout v jeho prospěch. Určité je ovšem přímosem dynamika tohoto modelu a nový předpoklad, že lu-centra v ZnS nemusí být tvořena aktivátorem, ale přímo iontem Zn⁺⁺.

Z uvedeného vyplývá, že bude potřebné provést další experimenty:

a) Měřit spektrální složení emise v závislosti na době mletí — s rostoucí dobou mletí by se měl zesilovat krátkovlnný komplex.

b) Měřit spektrální složení emise v závislosti na doaktivaci ZnS—Cu měďí — u silně aktivovaných luminoforů by se měl zesilovat dlouhovlnný komplex, způsobený ionty Zn⁺⁺ vytlačenými do mezimřížkových poloh.

c) Ověřit paramagnetickou rezonanci silně aktivovaného ZnS—Cu.

d) Ověřit změny emisních spekter v závislosti na intenzitě buzení u elektro-luminescence (zdá se, že s rostoucí frekvencí buzení a s rostoucími budícími

apětím se skutečně zesiluje modrá na úkor zelené — viz např. E. Ostaszewicz [28]) a fotoluminiscence.

Závěrem chci poděkovat RNDr. L. Sodomkovi, CSc. za cenné připomínky ři zpracování této práce.

LITERATURA

- [1] Gobrecht, H.—Nekowski, H.—Baars, J. W.—Brandt, G.: Preprints Intern. Conf. on Luminescence Budapest 1966, 180/C6.
- [2] Bokij, G. V.: Krystalochimija, Izd. Moskovskovo univ., 1960.
- [3] Curie, D.: Luminescence cristallina, Paris, Dunod 1960.
- [4] Birman, J. L.—Walter, W.: Theorie elektronové struktury center typu II—VI, ref. Int. Conf. on Luminescence, Budapest 1966.
- [5] Baur, G.—Knobloch, J.—Riehl, N.: Preprints Intern. Conf. on Luminescence Budapest 1966, (C6).
- [6] Gobrecht, H.—Hofmann, D.: „J. Phys. Chem. Solids“, 27, 1966, 509.
- [7] Levšín, V. I.—Tunickaja, V. F.: „Optika i spektr.“ 18, 1965, 328.
- [8] Grasser, R.—Scharmann, A.—Theodor, A. W. C.: Preprints Intern. Conf. on Luminescence Budapest 1966.
- [9] Wrzesińska, A.: „Acta Phys. Pol.“, 26, 1964, 861.
- [10] Baudel, A. A.—Žukov, G. V.: „Optika i spektr.“ 18, 1965, 475.
- [11] Lucimura, E.: „J. Phys. Soc. Japan“ 20, 1965, 1149.
- [12] Yabumoto, T.—Sugimoto, H.—Muto, N.: „J. Phys. Soc. Japan“ 20, 1965, 2306.
- [13] Shionoya, S.—Koda, T.—Era, K.—Fujiwara, H.: Studie lu-center ZnS, ref. Intern. Conf. on Luminescence New York 1961.
- [14] Gobrecht, H.—Nekowski, H.—Hofmann, D.—Müller, B.: Preprints Intern. Conf. on Luminescence Budapest 1966, 188/C6.
- [15] Colman, D.—Mason, D. E.: Preprints Intern. Conf. on Luminescence Budapest 1966, 226/C6.
- [16] Pátek, K.: Luminescence. Praha, SNTL 1961.
- [17] Fok, M. V.: Vvedenije v kinetiku ljuminescenciji, Moskva, Nauka 1964.
- [18] Lendvay, E.: „Acta Phys. Pol.“ 26, 1964, 689.
- [19] Grasser, R.—Scharmann, A.: „Zs. für Physik“ 189, 1966, 339.
- [20] Shionoya, S.—Koda, T.—Era, K.—Fujiwara, H.: „Acta Phys. Pol.“ 26, 1964, 801.
- [21] Parkas-Jahnke, M.—Schanda, J.—Kováč, P.: Preprints Intern. Conf. on Luminescence Budapest 1966, 248/C6.
- [22] Mattossi, F.—Šemied, G.—Räuber, A.: „Zs. Naturforsch.“ 18a, 1963, 667.
- [23] Otomo, Y.—Kusumoto, H.: Preprints Intern. Conf. on Luminescence Budapest 1966, 82/C6.
- [24] Colman, D.—Mason, D. E.: Preprints Intern. Conf. on Luminescence Budapest 1966, 226/C6.
- [25] Mita, Y.: „J. Phys. Soc. Japan“ 20, 1965, 1822.
- [26] Hársy, M.—Bartha, E.—Berróti, I.—Gergely, G.—Sviszt, P.: Preprints Intern. Conf. on Luminescence Budapest 1966, 225/C6.
- [27] Bancie-Grillot, M.—Grillot, E.—Bourtyre, P.: „Phys. Stat. Sol.“ 16, 1966, 517.
- [28] Ostaszewicz, E.: „Acta Phys. Pol.“ 27, 1965, 267.
- [29] Bancie-Grillot, M.—Grillot, E.: „Acta Phys. Pol.“ 26, 1964, 539.
- [30] Wendel, G.: Festkörperphysik, Berlin, Akademie-Verlag 1961, s. 361.
- [31] Riehl, N.—Sizman, E.: Transformace Cu center v ZnS, ref. Intern. Conf. on Luminescence New York 1961.
- [32] Curie, D.: „Acta Phys. Pol.“ 26, 1964, 613.
- [33] Narita, S.—Sugiyama, S.: „J. Phys. Soc. Japan“ 20, 1965, 461.
- [34] Voznesenskaja, T. I.—Fok, M. V.: „Optika i spektr.“ 18, 1965, 656.
- [35] Shionoya, S.—Urabe, K.—Koda, T.—Era, K.—Fujiwara, H.: „J. Phys. Chem. Solids“ 27, 1966, 865.
- [36] Jaszczym, P.: Zur Physik und Chemie der Kristallphosphore, Berlin, Akademie-Verlag 1960, s. 206.
- [37] Curvič, M. A.—Iljina, M. A.: „Optika i spektr.“ 17, 1964, 893.

- [38] *Ortmann, H.*: Festkörperphysik, Berlin, Akademie-Verlag 1961, s. 339.
 [39] *Bundel, A. A.—Višňakov, V. F.*: „Fizika tverd. tela“ 8, 1966, 115.
 [40] *Balász, L.—Puskás, L.—Weiszbur, J.—Schanda, J.*: Festkörperphysik, Berlin, Akademie-Verlag 1961, s. 361.
 [41] *Gool, W.—Diemer, G.*: Asociaace center ZnS, ref. Intern. Conf. on Luminescence New York 1961.
 [42] *Yabumoto, T.—Sugimoto, H.—Muto, N.*: „J. Phys. Soc. Japan“ 20, 1965, 2306.
 [43] *Alfrey, G. F.—Sweet, M. A. S.*: Preprints Intern. Conf. on Luminescence Budapest 1966, 7/C6.
 [44] *Ostaszewicz, E.*: „Acta Phys. Pol.“ 27, 1965, 263.
 [45] *Vlasenko, N. A.*: „Optika i spektr.“ 18, 1965, 263.
 [46] *Balhausen, C. J.*: Vvedeniye v teoriyu pola ligandov, Moskva, Mir 1964.
 [47] *Broser, I.—Maier, H.—Schulz, H. J.*: „J. Electrochem. Soc.“ 135 A, 1965, 545.
 [48] *Broser, I.—Schulz, H. J.*: „Z. Electrochem. Soc.“ 108, 1961, 545.
 [49] *Pingotani, A.—Levioldi, A.—Perillo, P.*: Preprints Intern. Conf. on Luminescence Budapest 1966, 5/D 10.

Zusammenfassung

LUMINESZENZZENTREN DES ZnS

Lubomír Dvořák

Diese Arbeit fasst die Ergebnisse des Studiums der Haftstellenspektren und die Leuchtzentren des ZnS zusammen. Die Aufmerksamkeit wird hauptsächlich dem R. Grasser und A. Scharmann's Modell gewidmet, nach welchem das Leuchtzentrum der sichtbaren Lumineszenz der verschieden dotierten ZnS durch die gestörte $3d^{10}$ Konfiguration des Zn^{++} in einer tetraedrischen bzw. oktaedrischen Umgebung gebildet ist. Das Modell ist von dem Gesichtspunkt der Ligandfeldtheorie bewertet und es sind Experimente für seinen Nachweis vorgeschlagen.

Резюме

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ЦЕНТРЫ ZnS

Лубамир Дворжак

В работе подведен итог изучения ловушек и люминесцентных центров сернистого цинка. Главное внимание посвящено модели центров по Р. Грассеру и А. Шарману. По этой модели центры образованы нарушением $3d^{10}$ — конфигурации иона Zn^{++} в полях тетраэдрической или октаэдрической симметрии. Приведена оценка этой модели при помощи теории поля лигандов и предложены эксперименты для подтверждения этой модели.