

Д. В. ГУРЕВИЧ, Н. А. ТОЛСТОЙ и П. П. ФЕОФИЛОВ

**ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И ФОТОПРОВОДИМОСТЬ
СЕРНИСТОГО КАДМИЯ**

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 3 I 1950)

В нескольких предыдущих работах мы показали, что закономерности релаксации фотопроводимости, изученные нами на типичных полупроводниковых сопротивлениях (¹, ²), обладают поразительным сходством с закономерностями релаксации люминесценции, изученными нами на типичных кристаллофосфорах (³). В настоящей заметке излагаются результаты подобного исследования кинетики люминесценции и фотопроводимости, проведенного методом тауметра (⁴, ⁵) на одном и том же объекте в тождественных условиях, а именно на монокристаллах сернистого кадмия.

Закономерности релаксации фосфоресценции и так называемой „нелинейной“ фотопроводимости, т. е. фотопроводимости, стационарное значение которой $\Delta\sigma_0$ нелинейно связано с интенсивностью возбуждающего света E (в простейшем случае $\Delta\sigma_0 \sim \sqrt{E}$), заключаются в том, что затухание люминесценции происходит по закону

$$I \sim \frac{E}{(1 + at)^\alpha}, \quad (1)$$

где I — мгновенная яркость свечения, а величина a связана с E соотношением

$$a \sim \sqrt{E}, \quad (2)$$

тогда как спадание фотопроводимости следует закону

$$\Delta\sigma \sim \frac{\sqrt{E}}{(1 + bt)^\beta}, \quad (3)$$

где $\Delta\sigma$ — мгновенное значение фотопроводимости, а величина b связана с E соотношением

$$b \sim \sqrt{E}. \quad (4)$$

Величины α и β в простых случаях не зависят от освещенности:

$$\frac{\partial\alpha}{\partial E} = 0, \quad \frac{\partial\beta}{\partial E} = 0. \quad (5)$$

Зависимости (1) и (3) установлены нами для интервала времен $0-10^{-2}$ сек. (³), причем в самом начале этого интервала ($0-10^{-4}$ сек.) наблюдаются отклонения от этих зависимостей.

При сопоставлении релаксации фотопроводимости и фосфоресценции мы должны иметь в виду, что величина $\Delta\sigma$ пропорциональна числу возбужденных электронов n , а величина I пропорциональна скорости убыли возбужденных электронов dn/dt . Таким образом, мы должны сравнивать между собой величины $\Delta\sigma(t)$ и $L(t)$, где

$$L(t) = \int_t^{\infty} I(t) dt = - \int_t^{\infty} \frac{dn(t)}{dt} dt = n(t) \quad (n(\infty) = 0) \quad (6)$$

есть мгновенное значение светосуммы фосфоресценции. Интегрируя (1) в предположении, что $\alpha > 1$, имеем

$$L(t) \sim \int_t^{\infty} \frac{E dt}{(1+at)^\alpha} = \frac{E}{a(\alpha-1)} \frac{1}{(1+at)^{\alpha-1}},$$

или, в силу (2) и (5),

$$L(t) \sim \frac{V\bar{E}}{(1+at)^{\alpha-1}}. \quad (7)$$

Выражение (7) по структуре тождественно с (3), и мы видим, что закономерность убывания светосуммы фосфоресценции совпадает с закономерностью убывания фотопроводимости. Подчеркнем, что обе закономерности получены из опыта. Остается решить следующий вопрос: являются ли параметры закона (7) a и $\alpha - 1$ тождественными параметрами закона (3) b и β ? Иначе говоря, является ли светосумма фосфоресценции пропорциональной фотопроводимости в каждый момент времени? Поскольку CdS, наряду с большой фотопроводимостью, обладает яркой фосфоресценцией в далекой красной и инфракрасной областях спектра, мы имеем возможность сравнить стационарные и релаксационные закономерности обоих явлений в строго одинаковых условиях возбуждения на ряде монокристаллов CdS.

Стационарные зависимости. Кристаллы CdS* возбуждались светом ртутной лампы СВДШ-250 через стеклянные фильтры Шотта, выделявшие «длинноволновую область» (линии 578 и 546 мμ: BG-18 + OG-5) и «коротковолновую область» (линии 436, 405, 366 и 334 мμ: BG-18 + BG-25). Окно фотоэлектронного умножителя, регистрировавшего люминесценцию, закрывалось светофильтром RG-5. Оказалось, что зависимости стационарной яркости свечения I_0 от E и стационарной фотопроводимости $\Delta\sigma_0$ от E могут быть представлены в виде

$$I_0 \sim E^p, \quad \Delta\sigma_0 \sim E^q, \quad (8)$$

причем показатели степени p и q зависят от длины волны возбуждающего света:

	p	q
Коротковолновое возбуждение	0,85—0,67	0,77—0,83
Длинноволновое возбуждение	1	0,5 (у некоторых кристаллов 0,6)

Таким образом, стационарные зависимости (8) имеют в «длинноволновой области» нормальный, а в «коротковолновой области» — аномальный характер. Напомним, что CdS имеет в «коротковолновой области» фундаментальную полосу поглощения, простирающуюся в область

* Монокристаллы CdS были любезно предоставлены нам А. А. Бунделем.

коротких волн, а в «длинноволновой области» селективный максимум фотопроводимости.

Интенсивности возбуждения при определении величин p и q изменялись приблизительно в 10 раз. Для того чтобы убедиться, что измерения в длинноволновой и коротковолновой областях велись со сравнимыми энергиями возбуждения, мы определяли последние с помощью термостолбика и гальванометра. Энергия возбуждения в длинноволновой области была приблизительно в $1\frac{1}{2}$ раза больше энергии коротковолновой области. Таким образом, величины p и q определялись в достаточно перекрывающих друг друга интервалах интенсивности возбуждения. Следует, однако, иметь в виду, что при коротковолновом возбуждении поглощение света чрезвычайно возрастает и, может быть, сосредотачивается в поверхностном слое кристалла, что ведет к усложнению фактических условий опыта, в особенности в части, касающейся фотопроводимости.

Релаксационные зависимости. В обеих областях возбуждения I и $\Delta\sigma$ подчиняются, соответственно, законам (1) и (3). Кривые $I(t)$ и $\Delta\sigma(t)$ определялись методом парциальных времен (4). Величины α , a и β , b определялись на графике мгновенного времени релаксации (4). Табл. 1 показывает величины α , $\alpha - 1$ и β , полученные для разных образцов CdS в длинноволновой области.

Из табл. 1 видно, что в пределах погрешностей опыта

$$\alpha - 1 = \beta. \quad (9)$$

Величины a и b также оказываются равными. Иначе говоря, правые части формул (7) и (3) тождественно равны. В области „нормальных“ стационарных зависимостей кинетика светосуммы фосфоресценции тождественно совпадает с кинетикой фотопроводимости. Это значит, что число возбужденных электронов, определяющее светосумму $n_{\text{опт}}$, все время пропорционально (а быть может, и равно) числу возбужденных электронов, определяющих фотопроводимость $n_{\text{эл}}$:

$$n_{\text{опт}} = kn_{\text{эл}}. \quad (10)$$

Вопрос о равенстве ($k = 1$) или пропорциональности $n_{\text{опт}}$ и $n_{\text{эл}}$ может быть решен только с помощью абсолютных электрических и оптических измерений, разумеется, весьма громоздких. Тем не менее, такие измерения были бы весьма желательны, ибо они позволили бы связать чисто электрические параметры этого полупроводника (подвижность электронов, среднее время их жизни в проводящем состоянии) с интегральным количеством света, испускаемым этим полупроводником при затухании его фосфоресценции.

Заметим, что опыты, проделанные при возбуждении одной желтой линией ртути, без зеленой (светофильтры BG-18 + OG-2) привели в точности к тому же результату, что и опыты, в которых возбуждение производилось обеими линиями.

В области коротковолнового возбуждения, т. е. в области нарушения „нормальных“ стационарных зависимостей, нарушается также и соотношение (9), хотя гиперболичность релаксационных законов и продолжает иметь место. Показатель степени α остается более или менее постоянным, но β сильно возрастает (становясь равным 0,61—0,66); следовательно, $\alpha - 1 < \beta$. Таким образом, в коротковолновой

Таблица 1

Значения показателей степени в законе для яркости (α), светосуммы ($\alpha - 1$) и фотопроводимости (β)

Образец кристалла	α	$\alpha - 1$	β
I	1,28	0,28	0,24
II	1,32	0,32	0,25
III	1,45	0,45	0,49

области уже нельзя говорить о выполнимости (10): k перестает быть постоянной величиной. Впрочем, быть может, эти осложнения связаны, как указывалось выше, с тем, что поглощение, а с ним и все явления сосредоточиваются в поверхностном слое.

Заметим, что наложение на кристалл CdS поля напряженности в несколько сот вольт на сантиметр совершенно не влияло на вид релаксационных кривых люминесценции.

Из тождественности кинетики светосуммы и фотопроводимости можно сделать один существенный для зонной теории вывод. Пусть, как это обычно принимается для кристаллофосфоров и полупроводников, CdS имеет, кроме полосы проводимости и заполненной полосы, некоторое число уровней прилипания. Последние обуславливают отклонение реальных законов релаксации от тех, которые соответствовали бы схеме простой бимолекулярной рекомбинации ($\alpha = 2, \beta = 1$). Обозначим (для любого момента времени в течение процесса релаксации) число электронов в полосе проводимости через $n(t)$, число электронов на локальных уровнях через $n^*(t)$. Тогда число дырок в заполненной полосе будет $n(t) + n^*(t)$. Светосумма фосфоресценции $L(t)$ может быть выражена через

$$L(t) = A [n(t) + n^*(t)], \quad (11)$$

а фотопроводимость $\Delta\sigma(t)$ через

$$\Delta\sigma(t) = B \{n(t) + [n(t) + n^*(t)] k_1\}. \quad (12)$$

Здесь A и B — постоянные. Первый член в фигурных скобках выражает электронную проводимость, а второй член $[n(t) + n^*(t)] k_1$ — дырочную проводимость, причем коэффициент k_1 учитывает отличие подвижности дырок от подвижности электронов. Приравнявая правые части (11) и (12), мы получаем без труда

$$\frac{n}{n^*} = \text{const}. \quad (13)$$

Иначе говоря, число электронов в полосе проводимости в течение всего процесса релаксации пропорционально числу электронов на уровнях прилипания. Это значит, что равновесие обмена электронами между полосой проводимости и уровнями прилипания (осуществляемого, с одной стороны, тепловым возбуждением, и, с другой стороны, вторичными прилипаниями) устанавливается практически безинерционно.

Из пропорциональности n и n^* , наоборот, следует, что светосумма и фотопроводимость обладают тождественной кинетикой.

Авторы сердечно благодарят акад. С. И. Вавилова, подчеркивавшего в своих указаниях важность сравнительного изучения фосфоресценции и фотопроводимости на одном и том же объекте.

Поступило
22 XI 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. Б. Гуревич, Н. А. Толстой и П. П. Феофилов, ДАН, 66, 365 (1949).
- ² Д. Б. Гуревич, ДАН, 69, № 6 (1949). ³ В. А. Архангельская, А. М. Бонч-Бруевич, Н. А. Толстой и П. П. Феофилов, ДАН, 64, 187 (1948).
- ⁴ Н. А. Толстой и П. П. Феофилов, ЖЭТФ, 19, 421 (1949).
- ⁵ Н. А. Толстой и П. П. Феофилов, Изв. АН СССР, сер. физ., 13, 211 (1949).