

Н. А. ТОЛСТОЙ и Н. Н. ТКАЧУК

ВРЕМЯ РЕЛАКСАЦИИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ЗАКИСИ МЕДИ И ЕГО ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 26 XII 1953)

1. Закись меди относится к числу наиболее подробно изученных полупроводников. Относительная простота обнаруживаемых ею свойств позволила предложить конкретные схемы полупроводникового механизма Cu_2O (1). Подобно многим другим полупроводникам, закись меди обладает способностью люминесцировать в близкой инфракрасной области спектра (2). Если исходить из представления об единстве или, по крайней мере, тесной связи механизмов фотопроводимости и люминесценции, то исследование релаксации люминесценции должно явиться важным звеном в комплексном изучении этого полупроводника. Быстрота релаксации свечения выходит за пределы применимости тауметра (3), иначе говоря, ее $\sigma < 10^{-5}$ сек. Для исследования такого сверхбыстрого послесвечения мы воспользовались одним из вариантов разработанного нами за последние годы «ультратауметра».

2. Блок-схема установки изображена на рис. 1. Установка состоит из четырех частей.

Электрическая часть. Здесь формируются высоковольтные электрические импульсы. Сначала при помощи несимметрического мультивибратора с катодной связью и искусственной линии получают прямоугольные импульсы с амплитудой ≈ 900 в, длительностью 2,5 мсек. и фронтами $\approx 10^{-7}$ сек. Затем импульсы усиливаются и достигают амплитуды 15—20 кв. Схема усилителя приведена на рис. 2. Емкость C_1 заряжается через R_1 и R_2 . Лампа OSW-2027 заперта отрицательным смещением на сетке (≈ -700 в). В момент прихода на сетку 2027 положительных импульсов лампа практически замыкается накоротко и C_1 разряжается через R_2 и лампу (напряжение на C_1 меняется за время разряда незначительно, примерно на 4%). Падение напряжения на R_2 передается на ячейку Керра (Я.К.). Делитель напряжения R_3, R_4 в свою очередь создает на Я.К. постоянное напряжение $V_0 = 4-5$ кв, которое в момент подачи импульса складывается с напряжением импульса. Поскольку количество света, пропускаемое Я.К., возрастает пропорционально четвертой степени напряжения, V_0 практически не открывает Я.К., когда импульс отсутствует, но весьма помогает открыванию ячейки, когда импульс подается на Я.К.

Световая часть состоит из питаемой постоянным током ртутной лампы (120 вт) с яркостью 120 тыс. стильб, параболической линзы с относительным отверстием 1 : 0,5, ячейки Керра с нитробензолом, поляризатором и светофильтров. Перед поляризатором стоит светложелтый светофильтр СФ-2, срезающий ультрафиолет, вредящий нитробензолу. На выходе светового пучка стоит голубой светофильтр, срезаю-

щий красную и инфракрасную части спектра ртутной дуги. Диаметр проходного отверстия Я.К. и, следовательно, диаметр параллельного светового пучка 30 мм. Зазоры между пластинами конденсатора в Я.К. ≈ 8 мм. Толщина кюветы 25 мм.

Электрическая и световая части вместе образуют модулятор света, дающий в области видимого спектра весьма интенсивные прямо-

угольные импульсы света с длительностью $\approx 2,5$ мсек. и фронтами $\approx 10^{-7}$ сек.

Приемная часть содержит линзу L_1 , фокусирующую свет на образец, помещенной в просветленный сосуд Дьюара D , линзу L_2 , собирающую свет люминесценции и направляющую его через инфракрасный светофильтр СФ-3 в оксидно-цезиевый фотоумножитель ФЭУ-1, снабженный вмонтированным в него катодным повторителем КП-1 на лампе типа «жолудь». Светоделительное зеркало направляет часть возбуждающего света в ФЭУ-2. Сигналы с КП-1 и КП-2 подаются в измерительную часть.

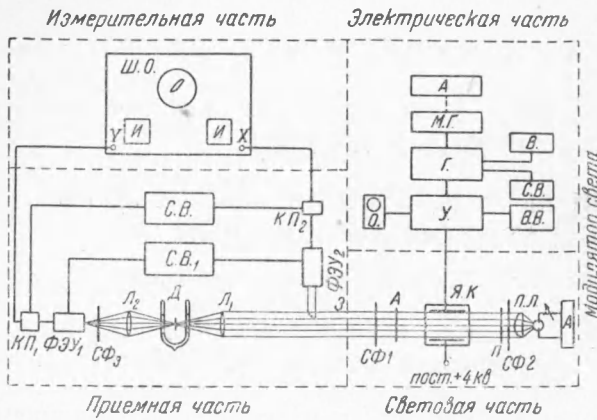


Рис. 1. Электрическая часть. А — аккумулятор, 26 в; М.Г. — мотор-генератор, 115 в, 400 гц; Г — генератор п-импульсов, 800 в, 400 гц, 2,5 мсек., 20 а; В.В. — высоковольтный выпрямитель, 16 кв. Световая часть. А — аккумулятор; Я.К. — ячейка Керра; п. л. — параболическая линза. Приемная часть. С.В.₁ — стабилизированный выпрямитель, 1500 в. Измерительная часть. Ш. О. — широкополосный осциллограф; И — интегрирующая цепочка

Измерительная часть состоит из специально построенного нами широкополосного осциллографа (коэффициент усиления равен 500, полоса пропускания 2 гц — 10 Мгц) с тождественными горизонтальным и вертикальным усилителями. На входе каждого из усилителей имеются калиброванные интегрирующие RC-цепочки («тауметры»), позволяющие вносить дозируемую инерцию в любой из каналов. Метод измерения состоит в развертывании сигнала, отвечающего кривой релаксации свечения Cu_2O , сигналом, возбуждающим свечение (3). Искусственное придание инерции второму сигналу позволяет сделать оба сигнала тождественными, и на экране осциллографа появляется прямая линия.

Описанный «ультратаеметр» позволяет при благоприятных условиях («чистые» сигналы, без шума) регистрировать инерцию порядка

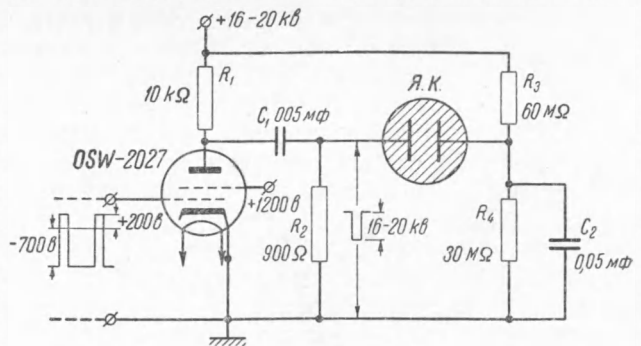


Рис. 2. Схема импульсного усилителя

$2 \cdot 10^{-9}$ сек. В нашем случае можно было измерять инерцию до $1 \cdot 10^{-8}$ сек.

3. Измерения времени релаксации закиси меди были проведены в интервале температур от -183° до $+20^\circ$. Возбуждение свечения производилось зеленой и желтой линиями ртутного спектра. Яркость свечения в общем монотонно убывает при возрастании температуры (2). Как известно, падение выхода люминесценции с температурой обычно сопровождается сокращением времени релаксации свечения τ (температурное тушение второго рода). Закись меди являет собой пример вещества с совершенно неожиданной температурной зависимостью: τ возрастает с температурой в указанном интервале в 20—40 раз.

Кривые разгорания и затухания оказываются близкими к экспонентам. Их «время жизни» τ не зависит от интенсивности возбуждающего света. Разные образцы Cu_2O имеют несколько различные τ , причем это различие может быть отмечено даже для тех или иных участков одного и того же образца (пятно возбуждающего света на образце может быть сделано малым). Кривая на рис. 3 показывает температурный ход τ для одного из образцов*. Как видно из графика, τ при температуре жидкого воздуха равно $(2-3) \cdot 10^{-8}$ сек. и достигает значения $6 \cdot 10^{-7}$ сек. при комнатной температуре. (Кривая *a* рис. 3, приведенная для сравнения, схематически показывает обычную зависимость от температуры).

Для снятия точек кривой в интервале от -100 до $+20^\circ$ образец помещался в дьюар с охлажденным спиртом, точка при -183° снималась с жидким воздухом. Горизонтальность хода кривой при температурах от -183° и выше на несколько десятков градусов следует из такого опыта; тонкий образец Cu_2O , прикрепленный к тонкому кусочку алюминиевой фольги (малая теплоемкость!), будучи вынут из дьюара с жидким воздухом, дает в течение достаточно длительного времени такое же τ , как и при -183° . Затем его τ быстро возрастает**. (Заметим, что измерения методом тауметра занимают всего несколько секунд, а контроль неизменности τ вообще не требует времени и поэтому может производиться непрерывно.)

В нашем распоряжении было 5 образцов Cu_2O . Все они показывают аналогичную зависимость τ от температуры. В табл. 1 приведены для них значения τ при 20 и -183° .

4. Аномальная зависимость τ от температуры исключает возможность мономолекулярного механизма люминесценции в Cu_2O . Обращение же к полупроводниковому механизму заставляет немедленно

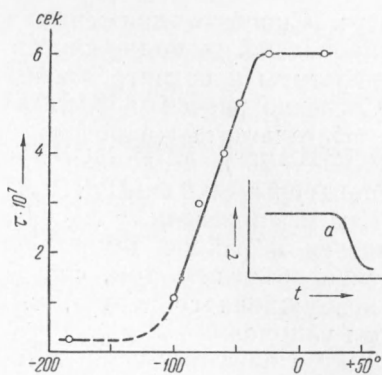


Рис. 3

Таблица 1

№ образца	-183°	-20°
	τ в сек.	
1	$(2-3) \cdot 10^{-8}$	$6 \cdot 10^{-7}$
2	$3 \cdot 10^{-8}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$
3	$3 \cdot 10^{-8}$	Слаб. свеч.
4	$4 \cdot 10^{-8}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$
5	$4 \cdot 10^{-8}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$

* Авторы благодарят С. М. Рывкина и О. Б. Орлову за предоставление образцов Cu_2O для исследования.

** Такой же опыт с образцом, охлажденным до -100° и вынутым из дьюара, показывает стремительное возрастание τ , хотя скорость нагревания здесь меньше.

обратить внимание на тот факт, что температурный ход подвижности дырок в Cu_2O (по данным ⁽⁴⁾) весьма близок к температурному ходу величины $1/\tau$ (т. е. скорости релаксации свечения). Тогда замедление релаксации свечения с ростом температуры получает очевидное объяснение: возбужденные в полосу проводимости электроны (или поляроны) движутся в электрическом поле центров, притягиваясь последними, с последующей рекомбинацией и образованием возбужденного центра. Скорость движения электронов к центрам, разумеется, пропорциональна их подвижности u^* и, следовательно, когда с ростом температуры u падает, τ возрастает.

Согласно расчетам Фрелиха и Мотта ⁽⁵⁾ и экспериментальной кривой Энгельгарта (впрочем, не содержащей точек в интервале $-183 \div -70^\circ$) τ должно монотонно возрастать при падении температуры.

Как мы показали, τ достигает минимального значения и перестает меняться в районе температуры жидкого воздуха. Это вполне естественно объяснить тем, что $\tau_{-183^\circ} (\approx (3-4) \cdot 10^{-8}$ сек.) есть время жизни возбужденного центра, т. е. время между актом рекомбинации и актом излучения.

Таким образом, если принять даваемое нами объяснение описанных явлений, следует заключить, что:

1. Свечение Cu_2O является рекомбинационным, но с резко неравным числом рекомбинирующих партнеров (свободных электронов меньше, чем центров). Это вытекает из экспоненциальности релаксации и независимости кинетики от интенсивности возбуждения.

2. Время жизни центра свечения в Cu_2O равно $3-4 \cdot 10^{-8}$ сек.

3. При -183° время жизни электрона в полосе проводимости $< 3 \cdot 10^{-8}$ сек. и возрастает до $\approx 10^{-6}$ сек. при комнатной температуре.

Поступило
16 XII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. П. Жузе, С. М. Рывкин, ДАН, 77, 241 (1951). ² В. Е. Лошкарев, К. М. Косоногова, ДАН, 54, 125 (1946). ³ Н. А. Толстой, П. П. Феофилов, Усп. физ. наук, 41, 44 (1950). ⁴ E. Engelhard, Ann. d. Phys., 17, 501 (1933). ⁵ H. Fröhlich, N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. (A), 171, 496 (1939).

* Полагаем, что зависимость подвижности дырок и электронов от температуры имеет сходный вид.