Доклады Академии наук СССР
1955. Том 104, № 2

ФИЗИКА

И. П. ЩУКИН

ОТНОШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНЫХ СЕЧЕНИЙ РЕКОМБИНАЦИИ И ЗАХВАТА ЭЛЕКТРОНОВ И КОНЦЕНТРАЦИЯ ИОННЫХ ВАКАНСИЙ В КРИСТАЛЛЕ KCl — Tl

(Представлено академиком Г. С. Ландсбергом 9 IV 1955)

1. Важной для кинетики фосфоресценции величиной является отношение эффективных сечений рекомбинации и захвата электронов. Между тем, экспериментальные данные об этой величине скудны.

Интересным представляется измерение отношения эффективных сечений для щелочно-галоидных кристаллов в том случае, когда захват происходит на галоидной вакансии с образованием F-центра, так как ионная вакансия — самый распространенный тип регулярного дефекта решетки. Для определения этого отношения нужно знать концентрацию мест захвата. Поскольку независимое определение концентрации ионных вакансий — сложная задача, мы ограничились в своей работе оценкой отношения эффективных сечений рекомбинации и захвата на F-уровнях для тепловых электронов и оценкой концентрации вакансий в монокристалле KCl — Tl ($5 \cdot 10^{-3}$ мол. %), выращенном из расплава.

2. По данным И. А. Парфиановича ([1]) и нашим наблюдениям наиболее глубокие уровни захвата в KCl — Tl — это F-уровни. При комнатной температуре освобождения электронов в них практически не происходит.

С учетом этого можно написать следующую систему уравнений, описывающих кинетику затухания фосфоресценции:

$$\frac{dn}{dt} = -An\nu; \tag{1}$$

$$\frac{dn_i}{dt} = -p_i n_i + A_i(\nu_i - n_i)\nu; \tag{2}$$

$$\frac{dN_F}{dt} = A_F(\nu_F - N_F)\nu; \tag{3}$$

$$n = \nu + \sum_i n_i + N_F \tag{4}$$

(при условии $\varepsilon_1 < \ldots < \varepsilon_i \ldots \ll \varepsilon_F$), где n — концентрация ионизованных центров свечения; n_i — концентрация электронов на i-том мелком уровне захвата; N_F — концентрация F-центров; ν — концентрация электронов в зоне проводимости; ν_i и ν_F — концентрации мест захвата; p_i — вероятность термического выброса электрона с i-го уровня; A — коэффициент рекомбинации электрона с ионизованным центром свечения; A_i и A_F — коэффициенты захвата электрона на мелких уровнях и F-уровнях; ε_i и ε_F — глубины уровней захвата по отношению к зоне проводимости; t — время.

Для всех A можно написать $A = \sigma\bar{v}$, где σ — эффективное сечение, а v — средняя скорость теплового электрона.

Из уравнений (1) и (3), написанных для двух разных условий возбуждения, интегрируя их в интервале времени от 0 до ∞, можно получить следующую формулу для определения ν_F:

$$\nu_F = \frac{\cdot N''_F\left(1-\frac{\Delta n'}{n'_0}\right)^{\sigma_F/\sigma} - k_0 N'_F\left(1-\frac{\Delta n''}{n''_0}\right)^{\sigma_F/\sigma}}{(k_0-1)\left(1-\frac{\Delta n'}{n'_0}\right)^{\sigma_F/\sigma}\left(1-\frac{\Delta n''}{n''_0}\right)^{\sigma_F/\sigma} + \left(1-\frac{\Delta n'}{n'_0}\right)^{\sigma_F/\sigma} - k_0\left(1-\frac{\Delta n''}{n''_0}\right)^{\sigma_F/\sigma}}, \quad (5)$$

причем $k_0 = N''_{F0}/N'_{F0}$, $n_0 = \Delta n + N_F$, $\Delta n = n_{кв}/\rho$. Здесь введены обозначения: n_0 — начальная концентрация ионизованных центров; Δn — количество электронов, вступивших в рекомбинацию при затухании фосфоресценции с мелких уровней; $n_{кв}$ — число излученных при этом квантов люминесценции Tl^+; ρ — выход свечения в центре люминесценции; N_{F0} и N_F — начальная и конечная концентрации F-центров; индексы (′) и (″) относятся к двум условиям возбуждения.

Величина k_0 может быть определена следующим образом для двух разных случаев возбуждения Al-искрой.

Для случая «мгновенного» возбуждения, т. е. для линейного участка кривой, число ионизованных центров в функции времени возбуждения $k_0 = t''/t'$ (t — время возбуждения).

При стационарном возбуждении уравнения (1)—(4) должны быть дополнены членами, учитывающими возбуждение и высвечивающее действие на F-электроны света искры, и при этом все производные должны быть приравнены нулю. Тогда из уравнений следует, что

$$k_0 = \frac{n'_0}{n''_0}\frac{\varepsilon' + E}{\varepsilon'' + E},$$

где E — интенсивность желтого света Al-искры; ε' и ε'' — две разные интенсивности дополнительного источника желтого света (желтый свет разрушает F-центры). N_F определялось по поглощению света в F-полосе, $n_{кв}$ — по площади под кривой затухания фосфоресценции, ρ было определено нами в более ранних опытах ($\rho \approx 0{,}4$).

3. Для вычисления ν_F нужно знать отношение эффективных сечений захвата на F-уровнях и рекомбинации σ_F/σ. Это отношение можно оценить из теоретических соображений.

В. В. Антонов-Романовский (²) развил диффузионную теорию движения электронов в решетке, удовлетворительно объяснившую кривые затухания KCl — Tl. Он получил формулу для коэффициента рекомбинации теплового электрона с ионизованным центром свечения:

$$A = 4\pi D R_0, \quad (6)$$

где D — коэффициент диффузии; R_0 — радиус сферы действия, окружающей центр.

Эту формулу можно применить и к любому центру захвата, причем условие для нахождения R_0 можно написать так:

$$eV(R_0) \sim {}^3/_2 kT,$$

где $V(R)$ — потенциал электрического поля центра, член справа — кинетическая энергия электрона.

Позднее С. И. Пекар (³), исходя из уравнений диффузии и электропроводности, дал более общий и строгий вывод формулы для коэффициента рекомбинации или захвата.

В интересующем нас случае его формула может быть представлена так:

$$A \approx \frac{4\pi D}{\int_0^{\infty} e^{eV(R)/kT} d(1/R)}. \qquad (7)$$

Однако можно показать, что обе формулы дают очень близкие результаты. В табл. 1 приводится расчет A для разных центров.

Таблица 1

Таблица расчета величины A

Вид центра	Формула потенциальной энергии электрона	A по Антонову-Романовскому	A по Пекару
Центр с положительным зарядом	$-\frac{e^2}{\varepsilon R}$	$\frac{8}{3}\pi\frac{De^2}{\varepsilon kT}$	$4\pi\frac{De^2}{\varepsilon kT}$
Диполь с моментом ea	$-\frac{e^2 a}{2\varepsilon R^2}$	$1{,}2\pi De\sqrt{\frac{a}{\varepsilon kT}}$	$1{,}6\pi De\sqrt{\frac{a}{\varepsilon kT}}$
Электронейтральное образование с поляризуемостью γ	$-\frac{e^2\gamma}{2\varepsilon^2 R^4}$	$3\pi\sqrt[4]{\frac{\gamma e^2}{\varepsilon^2 kT}}D$	$3{,}7\pi\sqrt[4]{\frac{\gamma e^2}{\varepsilon^2 kT}}D$

4. Исходя из модели де-Бура для F-центра, можно ожидать, что центр захвата — галоидная вакансия с точечным положительным зарядом. В этом случае для отношения эффективных сечений захвата и рекомбинации мы имели бы

$$\frac{\sigma_F}{\sigma} = \frac{A_F}{A} \sim 1. \qquad (8)$$

Однако подстановка этого значения σ_F/σ в формулу (5) приводит к значениям ν_F порядка $2\text{—}3\cdot 10^{15}/\text{см}^3$, в то время как максимальные концентрации F-центров в наших опытах с Al-искрой $N_{F\,max}$ порядка $5\cdot 10^{16}/\text{см}^3$.

Получается абсурдный результат, что

$$\nu_F \ll N_{F\,max} \qquad (9)$$

(максимальное количество захваченных электронов много больше числа мест захвата). Значения $\sigma_F/\sigma > 1$ еще больше усиливают неравенство (9). Из этого следует вывод, что для получения разумных результатов, когда $\nu_F \geqslant N_{F\,max}$, нужно принять

$$\frac{\sigma_F}{\sigma} \ll 1. \qquad (10)$$

Это, повидимому, приводит к отказу от представления о том, что центр захвата имеет точечный положительный заряд.

Предположение о том, что центр захвата — электронейтральное образование, вряд ли правильно, потому что все разумные модели F-центров связываются или с ионными галоидными вакансиями, или с ионами щелочного металла в междуузлии (при аддитивном окрашивании появляется избыток щелочного металла).

Естественнее всего предположить, что центр захвата — диполь. Этот диполь можно представить себе как ассоциированную пару ионных вакансий раз-

ного знака, расположенных в соседних узлах и удерживающихся кулоновскими силами. Такие пары и квартеты вакансий рассматривались раньше Зейтцем [4].

Модель диполя не противоречит, однако, модели F-центра де-Бура. Кинетика образования F-центра может быть представлена так. После захвата диполем электрона вакансия положительного иона отталкивается им и диффундирует в сторону от F-центра. Основанием для такого вывода может служить то, что энергия диссоциации пары меньше энергии диссоциации F-центра [5] и что подвижность положительных вакансий еще при комнатной температуре весьма значительна. Действительно, можно показать, что скорость диффузии положительных вакансий в KCl при $T = 300°$ K такова, что вакансия за 1 сек. может отойти на постоянную решетки [5,6].

Принимая модель диполя, для KCl — Tl ($a = 3$Å, $\varepsilon = 5$) при комнатной температуре ($T = 300°$ K) из табл. 1 получаем $\sigma_F / \sigma \sim 0{,}1$.

Вычисленные при этом значении σ_F / σ для разных пластинок (из одного монокристалла) и разных условий возбуждения концентрации ионных вакансий по порядку величины равны $5—10 \cdot 10^{16}$ / см^3.

Эта цифра представляется нам разумной, так как удовлетворяет неравенству $\nu_F \geqslant N_{F\,\max}$ при возбуждении Al-искрой; согласуется с концентрациями F-центров, близкими к предельным, полученными нами при возбуждении γ-лучами ($4 \cdot 10^{16}$ / см^3), и согласуется по порядку величины с данными других авторов, полученными в сходных условиях ($3 \cdot 10^{16}$ / см^3 [7]).

Таким образом, люминесцентный способ оценки концентрации вакансий приводит к разумным результатам.

В заключение приношу благодарность В. В. Антонову-Романовскому за руководство работой.

Поступило
22 III 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] И. А. Парфианович, ЖЭТФ, 24, 117 (1953). [2] В. В. Антонов-Романовский, Тр. ФИАН, 2, в. 2—3, 157 (1942). [3] С. И. Пекар, ЖЭТФ, 20, 274 (1950). [4] F. Seitz, Rev. Mod. Phys., 18, 384 (1946). [5] F. Seitz, Rev. Mod. Phys., 26, 7 (1954). [6] C. Wagner, P. Hantelmann, J. Chem. Phys., 18, 72 (1950); H. Kelting, H. Witt, Zs. f. Phys., 126, 697 (1949). [7] R. G. Breckenridge, J. Chem. Phys., 16, 959 (1948).