Доклады Академии наук СССР
1955. Том 101, № 5

ФИЗИКА

Действительный член АН УССР В. Е. ЛАШКАРЕВ и Ю. И. КАРХАНИН

ДЛИНА ДИФФУЗИОННОГО СМЕЩЕНИЯ ЭКСИТОНОВ В ЗАКИСИ МЕДИ

Наши опыты показали (1), что электрическое поле, увлекающее из образца Cu_2O практически все созданные светом (при поглощении в фундаментальной полосе) фотоэлектроны, не влияет на интенсивность инфракрасной люминесценции закиси меди. Мы заключили, что ближайшей причиной люминесценции Cu_2O являются не фотоэлектроны, а безтоковые возбуждения — экситоны. Этим люминесценция Cu_2O коренным образом отличается, например, от инфракрасной люминесценции германия (2), где, как известно, люминесценция связана с процессом рекомбинации свободных электронов и дырок и поэтому может быть «затянута» электрическим полем на большие расстояния от места возникновения такого возбуждения.

В какой мере экситоны, возбуждающие люминесценцию Cu_2O, способны к диффузии? Мы попытались получить ответ на этот вопрос, исходя из следующих соображений. Если экситоны подвижны и на поверхности образца Cu_2O созданы условия для их безызлучательного уничтожения, то люминесценция окажется ослабленной и при том в большей степени, чем ближе к поверхности образуются экситоны, т. е. чем больше коэффициент поглощения возбуждающего света. Наиболее удобным и убедительным приемом изменения состояния поверхности без травматизации объема могла бы служить адсорбция подходящих молекул.

Опыты с образцами Cu_2O, помещенными в пары различных жидкостей, не дали достаточно четких результатов. Мы перешли к исследованию люминесценции при соприкосновении образца Cu_2O с различными жидкостями.

Были отобраны образцы Cu_2O, у которых после надлежащего травления выход люминесценции не зависел от длины возбуждающего света (в интервале $0{,}4 - 0{,}65$ μ). На них для различных длин волн (выделенных при помощи интерференционных фильтров) была определена интенсивность люминесценции $I_0(\lambda)$. Затем освещаемая поверхность образца покрывалась тонкой пленкой исследуемой жидкости, прикрытой слюдяной пластинкой для устранения испарения жидкости, которое, охлаждая образец, ведет к увеличению люминесценции. Снова, при тех же длинах волн, измерялась интенсивность люминесценции $I_a(\lambda)$. Влияние адсорбции характеризовалось величиной $C = I_a(\lambda)/I_0(\lambda)$. Были исследованы следующие жидкости: вода и (тщательно обезвоженные) этиловый спирт, ацетон, бензол.

Во всех случаях в области $\lambda_в$ $0{,}6 \div 0{,}73$ μ C не зависимо от $\lambda_в$, хотя и было несколько меньше единицы в связи с изменившимися условиями вхождения возбуждающего света в Cu_2O и выхода света люминесценции. При $\lambda_в < 0{,}6$ μ C оставалось постоянным у всех исследованных жидкостей, кроме воды. Вода давала резко выраженный вполне обратимый эффект уменьшения люминесценции в области ко-

ротких длин волн. Так, C при $\lambda_в = 0{,}43\,\mu$ было в 3—5 раз меньше C в области его постоянства ($0{,}6 \div 0{,}73\,\mu$). Исследуя смеси воды и ацетона или спирта, можно наблюдать и промежуточные степени эффекта от его полного отсутствия в случае ацетона или спирта до максимального значения в случае воды, что показано на рис. 1.

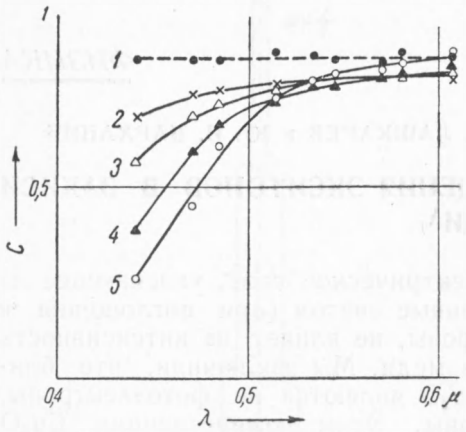


Рис. 1. Влияние смесей ацетона и воды на зависимость относительной интенсивности люминесценции от длины волны возбуждающего света при освещении границы образец — жидкость. *1* — чистый ацетон; *2* — 10% H_2O; *3* — 20% H_2O; *4* — 70% H_2O; *5* — 100% H_2O

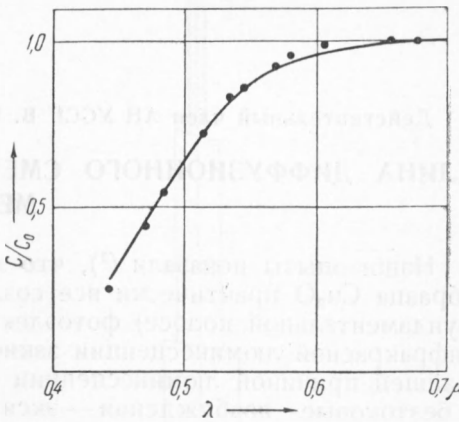


Рис. 2. Спектральная зависимость относительной интенсивности люминесценции границы Cu_2O — вода. Сплошная кривая соответствует формуле (6). Кружки — опытные данные

Если известна зависимость коэффициента поглощения света k от $\lambda_в$, то по зависимости C от $\lambda_в$ можно определить диффузионную длину экситона, т. е. $l_э = V\overline{\tau D}\,(= 1/p)$; τ — время жизни экситона в свободном состоянии, D — его коэффициент диффузии.

Пусть возбуждающий свет полностью поглощается в образце и создает A экситонов в 1 сек. на 1 см² поверхности образца; $n(x)$ — концентрация, $j(x)$ — плотность потока экситонов. $j(x)$ и $n(x)$ связаны двумя уравнениями, справедливыми в стационарном случае: уравнение диффузии

$$j = -D\frac{dn}{dx}; \tag{1}$$

уравнение непрерывности

$$\frac{dj}{dx} = Ake^{-kx} - \frac{1}{\tau}n. \tag{2}$$

Граничные условия:

$$n(\infty) = j(\infty) = 0; \tag{3а}$$

$$j(0) = -qn(0), \tag{3б}$$

где q — скорость безызлучательной аннигиляции экситонов на поверхности.

Интегрируя (1) и (2) при граничных условиях (3), имеем:

$$n(x) = \frac{A}{D}\,\frac{k}{k^2 - p^2}\left(\frac{k+s}{k+s}\,e^{-px} - e^{-kx}\right); \tag{4}$$

здесь $S = q/D$. В стационарном случае интенсивность люминесценции пропорциональна полному числу экситонов, присутствующих в образце, т. е.

$$I_a = \beta \int_0^\infty n(x)\,dx. \tag{5}$$

I_0 (отсутствие поверхностной аннигиляции) мы получим, положив $s \ll p$. Опуская промежуточные выкладки, имеем:

$$\left(\frac{p+s}{s}\right)[1 - C(\lambda)] = \frac{k(\lambda)}{k(\lambda)+p}. \tag{6}$$

Формула (6) содержит две константы p и s, которые следует подобрать.

Для того чтобы уменьшить случайные погрешности, мы на 9 образцах произвели по нескольку серий опытов и усреднили найденные значения $C(\lambda)$. Значения $k(\lambda)$ были взяты из работы ([3]).

Результаты сопоставления теории и опыта приведены на рис. 2. Сплошная кривая вычислена по формуле (6) при значениях параметров $l_э = 1/p = 0{,}83$ μ и $s = 0{,}98$ μ^{-1}. Видно хорошее совпадение с опытными данными. Таким образом, $l_э = \sqrt{\tau D} \approx 10^{-4}$ см. По данным Н. А. Толстого и Н. Н. Ткачука ([4]) время релаксации θ люминесценции Cu_2O при 20° порядка 10^{-6} сек. В соответствии с развиваемой нами точкой зрения ([1]) это время складывается из τ — времени пребывания экситона в подвижном состоянии и $\tau_л$ — времени высвечивания локализованного экситона. Если первое время доминирует, то $D = l_э^2/\tau \approx 10^{-2}$ см²/сек, т. е. на 2 порядка меньше, чем D для носителей тока в Cu_2O. Такая малость коэффициента диффузии экситона может быть обусловлена либо их весьма большой эффективной массой, что мало вероятно, либо наличием уровней прилипания для экситонов, на которых они проводят значительное время.

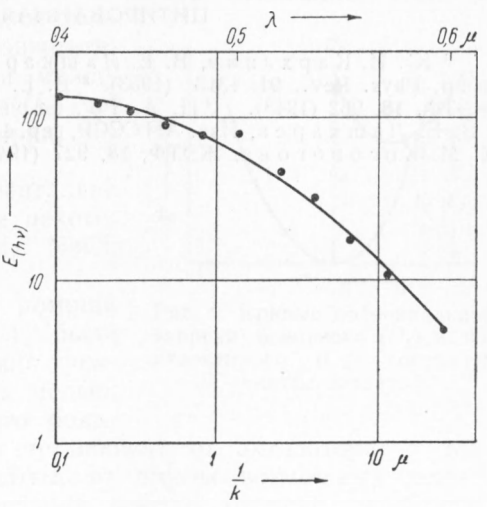


Рис. 3. Зависимость фото-эдс (на единицу падающей энергии в относительных единицах) невентильного Cu_2O-фотоэлемента от длины волны возбуждающего света. Сплошная кривая соответствует формуле (8). Кружки — опытные данные

Наблюденное ([4]) уменьшение θ с охлаждением образца, с нашей точки зрения, говорят о том, что вероятность локализации экситона на вакансии меди тем больше, чем ниже температура, что само по себе не является странным. Дальнейшие исследования температурной зависимости $l_э$, а также исследования зависимости θ от концентрации вакансий меди должны внести окончательную ясность в этот вопрос. В принципе, можно также определить $l_э$, создавая на поверхности образца условия, особо благоприятные для образования экситонами свободных электронов. В этом случае индикатором может служить не уменьшение люминесценции, а возрастание фотоактивности света с уменьшением длины волны.

Одним из авторов было показано ([5]), что у невентильных Cu_2O-фотоэлементов прогрессивное увеличение фото-эдс (отнесенной к одному падающему кванту $E_{(h\nu)}$) при переходе от границы собственного по-

глощения к ультрафиолету указывает на то, что генерация фотоэлектронов происходит, главным образом, в пределах антизапорного слоя вблизи его контакта с металлом.

Рассмотрим предельный случай, когда генерация фотоэлектронов производится экситонами только на границе, а не в объеме кристалла, а скорость аннигиляции экситонов q целиком определяется этим процессом. Тогда число генерируемых экситонами электронов (в 1 сек. на 1 см^2) равно

$$-j(0) = A\frac{s}{p+s}\frac{k}{k+p}. \qquad (7)$$

В линейном приближении $E_{(h\nu)}$ пропорционально этому числу, т. е.

$$E_{(h\nu)} = \gamma\frac{k}{k+p}. \qquad (8)$$

Рис. 3 показывает хорошее совпадение экспериментальных данных, полученных К. М. Косоноговой ([6]), с теоретической кривой при $l_в = 0{,}8$ μ.

Совпадение значений $l_э$, полученных для Cu_2O столь различными методами, вряд ли является случайностью.

В выполнении экспериментальной части работы принимала участие Н. В. Поклад, которой авторы выражают благодарность.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступило
31 XII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Ю. И. Карханин, В. Е. Лашкарев, ДАН, **97**, 1007 (1954). [2] R. Newman, Phys. Rev., **91**, 1313 (1953). [3] В. Е. Лашкарев, К. М. Косоногова, ЖЭТФ, **18**, 962 (1948). [4] Н. А. Толстой, Н. Н. Ткачук, ДАН, **95**, 65 (1954). [5] В. Е. Лашкарев, Изв. АН СССР, сер. физ., 16, 18 (1952). [6] В. Е. Лашкарев, К. М. Косоногова, ЖЭТФ, 18, 927 (1948).