Доклады Академии наук СССР
1955. Том 103, № 4

ФИЗИКА

СЮЙ СЮЙ-ЮН

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНЫХ СЕЧЕНИЙ ЗАХВАТА И РЕКОМБИНАЦИИ ТЕРМИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОНОВ В ФОСФОРЕ ZnS — Cu, Co

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

Кинетика фосфоресценции, т. е. кинетика рекомбинационного свечения, определяется в первую очередь отношением эффективных сечений захвата и рекомбинации термических электронов. Для определения последних мы в настоящей работе использовали метод термического высвечивания. Особенность и преимущество этого метода для наших целей заключаются в том, что при термическом высвечивании предварительно возбужденного фосфора участвуют только термические электроны, т. е. электроны, освобождаемые с уровней захвата тепловым путем.

При изменении распределения электронов по уровням захвата изменяется и форма кривых высвечивания. Однако, вследствие повторной локализации, изменение площадей под отдельными пиками этих кривых не пропорционально изменению числа электронов на соответствующих уровнях. Рассмотрим прежде всего, какова связь между распределением электронов по уровням и соответствующей кривой высвечивания. В общем случае связь эта очень сложна. Мы ограничимся рассмотрением фосфора, у которого имеются только два сорта локальных уровней, резко различающихся по глубине, так как уже в этом простом случае выявляются основные черты явления.

В рассматриваемом случае при нагревании возбужденного фосфора электроны освобождаются в некотором температурном интервале от T_0 до T_1 только с мелких уровней. Часть освобожденных электронов вступает в рекомбинацию, а остальная часть повторно локализуется на глубоких уровнях. Обозначим через n_1 концентрацию первоначально локализованных на мелких уровнях электронов, а через L_1 — концентрацию только тех ионизованных центров, рекомбинация электронов с которыми проявилась на кривой термического высвечивания в виде первого пика, т. е. пика при более низкой температуре. Тогда можно показать, что

$$n_1 = L_1 - \frac{\sigma_2 \nu_2}{\sigma_0} \ln\left(1 - \frac{L_1}{L}\right) \qquad (1)$$

при условии, когда: 1) нет внешнего тушения; 2) лишь малая доля глубоких уровней заполнена электронами. В формуле (1) σ_0 и σ_2 — эффективные сечения рекомбинации и захвата электронов; ν_2 — концентрация глубоких уровней; L — концентрация ионизованных центров до начала высвечивания.

При кратковременном возбуждении заполнение уровней локализации пропорционально времени возбуждения ϑ, т. е.

$$L = c_1 \vartheta, \quad n_1 = c_2 \vartheta, \qquad (2)$$

где c_1 и c_2 — постоянные, зависящие от условий возбуждения. Из (1) и (2) получаем, что

$$\mu = \frac{\overline{L_1}}{\overline{L}} - \frac{1}{\overline{L}} \ln\left(1 - \frac{\overline{L_1}}{\overline{L}}\right), \tag{3}$$

где

$$\overline{L} = \frac{\sigma_0 L}{\sigma_2 \nu_2}, \quad \overline{L_1} = \frac{\sigma_0 L_1}{\sigma_2 \nu_2}, \quad \mu = \frac{c_2}{c_1}. \tag{4}$$

Для проверки формулы (3) мы использовали фосфор ZnS — Cu (10^{-4}), Co ($6 \cdot 10^{-6}$), изготовленный при 1100° в атмосфере азота. Фосфор возбуждался при температуре жидкого азота и равномерно нагревался

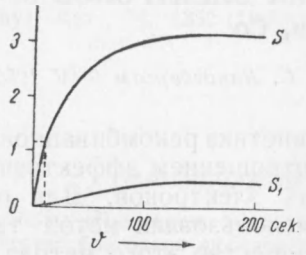


Рис. 1

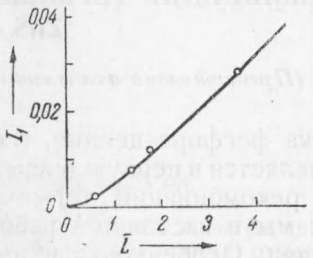


Рис. 2

Рис. 1. Экспериментально найденная зависимость L и L_1 в относительных единицах от продолжительности возбуждения ϑ

Рис. 2. Зависимость l_1 от $\overline{L}$. Сплошная кривая — теоретическая, кружки — опытные данные

со скоростью 8° в минуту. На опыте мы измеряли световую сумму S, которая пропорциональна L, т. е.

$$S = \eta L \tag{5}$$

для любого L, где η — квантовый выход излучения при рекомбинации.

Рис. 1 показывает, что линейный рост S ($S = \eta L$) от ϑ наблюдается только в пределах $\vartheta \sim 10$ сек. Только в этой области были произведены исследования.

На опыте выполнялось характерное для бимолекулярного процесса асимптотическое свойство кривых термического высвечивания, которое указывает на отсутствие или почти полное отсутствие внешнего тушения. Было выполнено также использованное при расчетах условие $n \ll \nu_2$, поскольку возбуждение было кратковременным. Таким образом, опыт проводился в условиях, соответствующих проведенному расчету.

Чтобы сопоставить наши экспериментальные данные с формулой (3), необходимо, с одной стороны, выразить их в единицах нормированных величин, а с другой, определить μ. Для определения $\overline{L}$ и μ нами были использованы результаты только двух измерений, остальные использованы для проверки формулы (3) ($\overline{L}$ и μ определялись из (3) по данным двух измерений). Рис. 2 показывает хорошее согласие опыта с теорией.

Для исследованного фосфора глубокие уровни принадлежат кобальту [1]. Из (4) видно, что можно оценить σ_0/σ_2, если определить L/ν_2. Для этой цели был поставлен опыт с тонким слоем фосфора. При этом предположено, что: 1) центры захвата образованы атомами или ионами кобальта; 2) все количество кобальта вошло в решетку без потерь; 3) слой фосфора излучает свет по закону Ламберта. На основании имеющихся экспериментальных данных квантовый выход излу-

чения при рекомбинации η был принят близким к половине. Выражая L числом квантов, мы определили L/ν_2, и отсюда

$$\frac{\sigma_0}{\sigma_2} \sim 2 \cdot 10^2. \tag{6}$$

Поскольку в наших опытах мы имели дело только с термическими электронами, можно попытаться провести расчет отношения σ_0/σ_2 на основе диффузионной теории фосфоресценции, предложенной В. В. Антоновым-Романовским (2). Предположим, что центр захвата нейтрален. Тогда он может захватить электрон только при условии, когда последний близко подходит к нему. Поэтому можно ожидать, что

$$\sigma_2 \sim \pi a^2, \tag{7}$$

где a — постоянная решетки.

Иначе обстоит дело с ионизованным центром. Как это рассмотрено в диффузионной теории, благодаря тому, что ионизованный центр обладает избыточным зарядом, область, где электрон может быть захвачен центром, должна быть много больше. Радиус этой области определяется из равенства кинетической и потенциальной энергии электрона, обладающего тепловой энергией и находящегося в поле ионизованного центра, т. е.

$$\frac{e^2}{\varepsilon_0 R} = \frac{3}{2} kT, \tag{8}$$

где e — заряд электрона; ε_0 — диэлектрическая постоянная; T — абсолютная температура и k — постоянная Больцмана. Для ZnS $\varepsilon_0 = 8$, при $T = 133\,^\circ\mathrm{K}$ $R \sim 27\,a$, при $T = 293\,^\circ\mathrm{K}$ $R \sim 12\,a$, где $a = 3{,}81$ Å. Отсюда получаем, что при $T = 133\,^\circ\mathrm{K}$

$$\sigma_0 \sim \pi R^2 \sim 24 \cdot 10^2 a^2. \tag{9}$$

Из (7) и (9) следует тогда, что

$$\frac{\sigma_0}{\sigma_2} \sim 8 \cdot 10^2. \tag{10}$$

Из сопоставления (6) и (10) следует, что теоретическое значение отношения σ_0/σ_2 по порядку величины соответствует экспериментальному. Такое соответствие указывает на правильность представлений о кинетике фосфоресценции, развиваемых в диффузионной теории. В связи с этим можно воспользоваться (9) для абсолютной оценки σ_0. Из (9) получаем, что при $T = 133\,^\circ\mathrm{K}$

$$\sigma_0 \sim 3 \cdot 10^{-12}\ \text{см}^2. \tag{11}$$

Тогда радиус эффективного сечения рекомбинации

$$r_0 = R \sim 100\ \text{Å}. \tag{12}$$

Пользуясь экспериментально найденным отношением (6), мы получим абсолютную оценку σ_2:

$$\sigma_2 \sim \frac{\sigma_0}{2 \cdot 10^2} \sim 10^{-14}\ \text{см}^2. \tag{13}$$

Радиус эффективного сечения захвата

$$r_2 \sim 5\ \text{Å}. \tag{14}$$

В заключение автор приносит глубокую благодарность В. В. Антонову-Романовскому и М. А. Константиновой-Шлезингер за руководство и интерес к работе, а также выражает большую признательность З. А. Трапезниковой и В. В. Щаенко за предоставление фосфора и Е. Е. Букке за помощь в работе.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

Поступило
22 III 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] W. Hoogenstraaten, J. Electrochem. Soc., **100**, 356 (1953). [2] В. В. Антонов-Романовский, Тр. ФИАН, **2**, в. 2—3, 157 (1942); J. Phys. USSR, **6**, 120 (1942); **7**, 153 (1943).