

О ПЕРЕНОСЕ ЭНЕРГИИ ФОТОВОЗБУЖДЕНИЯ НА
БОЛЬШИЕ РАССТОЯНИЯ В КРИСТАЛЛАХ ZnS

Н. Н. Григорьев, М. В. Фок

Исследование переноса энергии в неоднородно фотовозбужденных кристаллах ZnS показало, что основным механизмом переноса энергии на расстояние в несколько микрон является биполярная диффузия /1,2/. Однако при сопоставлении соответствующих теоретических расчетов с опытом /1/ было замечено, что на больших расстояниях от границы области непосредственного возбуждения имеется регулярное превышение измеренной величины яркости над вычисленной. Это можно объяснить либо отступлением от П-образности распределения интенсивности возбуждающего света, в частности, наличием боковых дифракционных максимумов, либо дальнедействующим механизмом переноса, отличным от биполярной диффузии. Экспериментальному выяснению этого вопроса и посвящено настоящее сообщение.

Освещение кристалла сильно поглощаемым ультрафиолетовым светом приводит к непосредственному возбуждению лишь тонкого приповерхностного слоя, толщина которого определяется коэффициентом поглощения. Поэтому измеряя распределение концентраций локализованных электронов и дырок вне области непосредственного возбуждения, можно судить о механизме переноса энергии в толщу кристалла. Так как ZnS обладает яркой рекомбинационной люминесценцией, то для оценки относительного количества локализованных зарядов мы можем использовать метод термо-высвечивания. Для этого нужно измерить светосумму, высвечиваемую кристаллом после страивания возбужденных слоев различной толщины.

Исследования проводились на кристаллах ZnS-C1, полученных по методу /3/ и обладавших яркой зелено-голубой люминес-

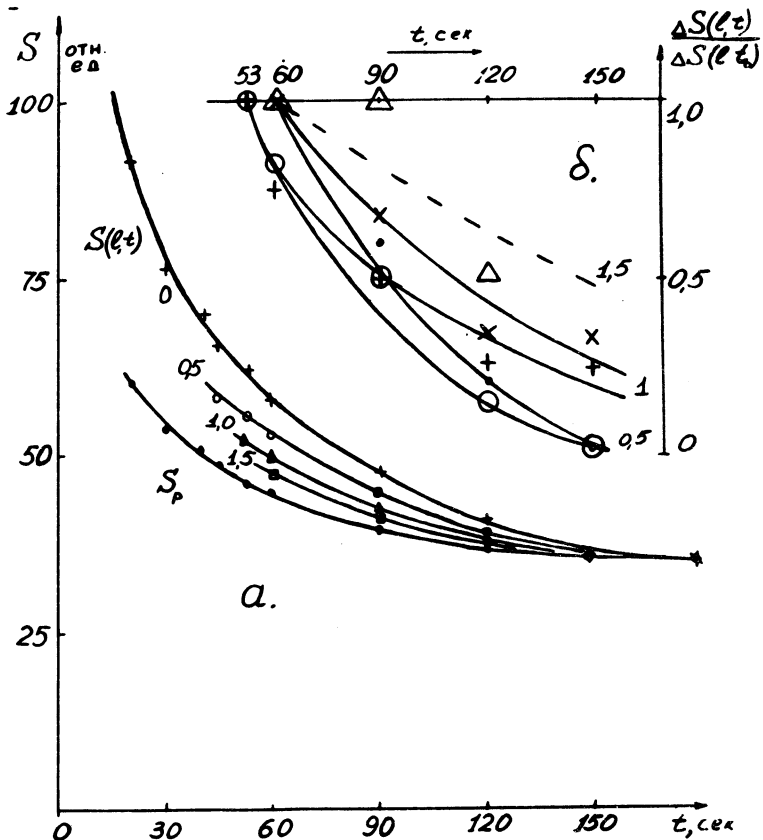
ценцией. Для возбуждения использовалось излучение с $\lambda < 300$ нм с примесью более длинноволнового света менее 0,1%, выделяемое из спектра ртутной лампы двойным кварцевым монохроматором с дополнительными фильтрами из брома и хлора. С учетом коэффициента поглощения в ZnS /4/ это позволило считать, что на глубине 0,5 мкм возбуждающий свет ослабляется более, чем в 500 раз. Светосуммы S измерялись через некоторое время после прекращения возбуждения по вспышке свечения кристалла, возникающей при помещении его в нагреватель с температурой 150°C. Постоянство условий возбуждения проверялось по яркости стационарного свечения V_0 , а условий высвечивания - по форме кривой нагрева, регистрируемой термопарой. Возбужденные слои нужной толщины l стравливались в темноте "царской водкой", после чего кристалл промывался водой, обсушивался и помещался в нагреватель. Контрольные опыты показали, что травление и быстрый нагрев не вносили ошибок в измерения.

Из экспериментальных данных, показанных на рис. 1а, видно, что величина $S(l,t)$ с увеличением глубины травления l для $t = \text{const}$ уменьшается, приближаясь к некоей предельной величине S_p . При этом расстояние между кривыми $S(l,t)$, относящимися к разным значениям l , т.е. величина светосуммы в слое толщиной Δl , обозначаемая как $\Delta S(l,t) = S(l,t) - S(l + \Delta l,t)$, уменьшается с ростом l . *) Это указывает на уменьшение концентрации локализованных носителей с глубиной слоя.

Кроме того, величина $\Delta S(l,t)/\Delta S(l,t_0)$, где t_0 - фиксированный момент времени (на рис. 1б $t_0 = 53$ и 60 сек), убывает со временем быстрее при малых толщинах травления, что также свидетельствует о меньшей плотности возбуждения в более глубоких слоях /5/. Поскольку глубина проникновения возбуждающего света менее 0,5 мкм, то в этих слоях запасание энергии является следствием переноса, механизм которого был определен ранее /1,2/.

Однако, опыт показывает, что при стравливании слоя более 3 мкм величины $S(l,t)$ при $t = \text{const}$, оставаясь отличными от нуля, перестают зависеть от l (для l много меньших толщины

*) Хотя эти различия того же порядка, что и ошибки измерений, но поскольку указанные тенденции проявляются систематически, то о них можно говорить вполне определенно.



Р и с. I. Изменение во времени светосумм S , запасенных в кристалле $ZnS-C1$. а) $S(l,t)$ - светосумма в объеме кристалла за вычетом слоя глубины l (возбуждение коротковолновое). Цифры у кривых означают глубину стравленного слоя l . S_p - ре-абсорбционная светосумма в полном объеме кристалла ($l = 0$) при возбуждении от алектролюминесцентного источника света; б) сравнение скоростей спада светосумм, запасенных при коротковолновом возбуждении в слоях равной толщины, отстоящих от поверхности на расстоянии l (цифры у кривых).

кристалла d). Это указывает на то, что наряду с сильно и неравномерно возбужденным слоем в кристалле имеется значительно более толстый, слабо и сравнительно равномерно возбужденный слой. Возбуждение в этот слой передается, очевидно, каким-то другим путем, отличным от биполярной диффузии. Такими механизмами переноса энергии в нашем случае, вообще говоря, могут быть как реabsорбция света люминесценции кристалла, так и индуктивно-резонансная передача возбуждения.

При выяснении природы этого дальнегодействующего механизма, мы прежде всего убедились в малой роли паразитного возбуждения кристалла от рассеянного в монохроматоре видимого света. Помещая на выходе монохроматора перед возбуждаемым кристаллом фильтр с раствором нитрата натрия, поглощающим УФ излучение, мы измерили светосуммы, которые оказались весьма малыми даже в начальные моменты измерения и исчезали при больших t . Для обнаружения и оценки роли реabsорбционного механизма кристаллы возбуждались светом электролюминесцентной ячейки с люминофором $ZnS-Cu, Al, Cl$, спектр которого был подобран весьма близким к спектру люминесценции кристалла. Помещая эту ячейку вплотную к кристаллу и подбирая ее яркость такой, чтобы световой поток, выходящий с противоположной стороны кристалла, оставался таким же, как и при возбуждении с $\lambda < 300$ нм, мы измерили светосуммы $S_p(0, t)$. Их величины приведены на рис. 1а. Видно, что с ростом l величина $S(l, t)$ стремится к S_p , а при $l > 3$ мкм $S(l, t) \approx S_p(0, t)$, в то время, как при том же t для $l \ll 3$ мкм $S(l, t) > S_p(0, t)$. Поскольку при травлении кристалла, возбужденного светом ЭЛ ячейки, нет никаких изменений $S_p(l, t)$ при $l \ll 6$ мкм, то мы можем сказать, что светосумма, запасенная на глубинах больше 4 мкм и оставшаяся к моменту измерения, имеет реabsорбционное, а не индуктивно-резонансное происхождение. Поэтому, можно думать, что и во время возбуждения основное свечение в этой области кристалла возбуждается реabsорбционным путем.

Таким образом, учитывая результаты работ /1,2,6/, мы можем выделить при коротковолновом возбуждении в кристалле три области, где свечение обусловлено различными механизмами. Первая область - приповерхностный слой кристалла, глубиной $\sim 0,3$ мкм, где происходит непосредственное возбуждение падающим на кристалл светом, вторая область - слой толщиной в несколько

микрон, куда энергия возбуждения переносится из первого слоя, главным образом, путем биполярной диффузии, и, наконец, третья область свечения кристалла, простирающаяся, вероятно, на несколько десятков микрон, где свечение обусловлено реабсорбцией излучения, возникающего в двух первых областях кристалла. Совершенно ясно, что границы этих областей довольно условны и зависят от характера возбуждения и свойств кристалла. Так, например, с увеличением концентрации активатора возможно появление где-то между первой и третьей областями еще одной области, в которую возбуждение передается главным образом индуктивно-резонансным путем. В наших кристаллах, однако, эта область отсутствовала.

Проведем оценку вклада реабсорбции в распределение концентрации носителей заряда обоих знаков, локализованных на глубоких ловушках, по толще кристалла. Поскольку при травлении до глубины 6 мкм убывь $S_p(1,t)$ при $t = \text{const}$ не заметна, то с учетом максимально возможной ошибки измерения величины S_p на этой глубине мы получим для $l = 6$ мкм $\Delta S_p(1,t) < 6$. Исходя из затухания со временем $S_p(1,t)$ на этой глубине не более, чем в 3 раза по сравнению с моментом возбуждения (см. рис. 1а), получим $\Delta S_p(1,0) < 18$. С другой стороны, считая $S_p(0,0) \approx 100$ при толщине кристалла $d \sim 500$ мкм и равномерном распределении ΔS_p по кристаллу, получим на глубине $l = 6$ мкм $\Delta S_p(1,0) \approx \frac{10^2 \cdot 6}{500} = 1,2$.

При меньшей глубине проникновения света реабсорбции и неравномерном распределении S_p эта величина возрастает. Тем самым, для оценки плотности светосуммы мы можем написать, что $3 > \Delta S_p(1,0)/1 > 0,2$. Это означает, что на глубине 4+6 мкм, где величина $\Delta S(1,0)/1$ может быть порядка нескольких единиц, вклад реабсорбции может стать заметным. В то же время, на малых глубинах, где $\Delta S(1,0)/1 \sim 100$, реабсорбция не существенна. По-видимому, именно реабсорбция является причиной указанного в начале статьи превышения измеренных яркостей контура свечения над вычисленными.

В заключение авторы выражают признательность В. В. Антонову-Романовскому за постановку задачи и методические указания.

Поступила в редакцию

18 октября 1971 г.

Л и т е р а т у р а

1. Н. Н. Григорьев, М. В. Фок. ФТП, 3, 874 (1969).
2. Н. Н. Григорьев, М. В. Фок. Изв.АН СССР. сер.физ., 35, 1441 (1971).
3. З. П. Илюхина, Е. И. Панасюк и др. Труды ФИАН, 60 (в печати).
4. М. Н. Аленцев, Е. И. Панасюк. Опт. и спектр., 5, 207 (1958).
5. В. В. Антонов-Романовский. Труды ФИАН, I, вып. 2, 35 (1937).
6. Н. Н. Григорьев, М. В. Фок. Кр. сообщ. по физике, ФИАН; № 8, 42 (1971).