

ИЗМЕРЕНИЕ ОПТИЧЕСКОЙ ГЛУБИНЫ ЭЛЕКТРОННЫХ
ЛОВУШЕК МЕТОДОМ ВСПЫШЕК

Ву Куанг, М. В. Фок

Одним из наиболее прямых методов определения оптической глубины электронных ловушек, т.е. той минимальной энергии кванта света, которая необходима для освобождения из них электронов, является метод, основанный на измерении длинноволнового края спектра вспышечной чувствительности фосфора. Сущность этого метода состоит в нахождении интервала частот высвечивающего света, в котором величина вспышки ($J_{\text{нк}} - J_3$) убывает с уменьшением энергии высвечивающего кванта $h\nu$ по закону

$$\frac{J_{\text{нк}} - J_3}{I} \sim \exp\left(-\frac{\epsilon - h\nu}{kT}\right), \quad (I)$$

где J_3 и $J_{\text{нк}}$ - яркости свечения до и после включения инфракрасного света; ϵ - оптическая глубина ловушки, а I - число падающих на фосфор квантов высвечивающего света. Величина $(\epsilon - h\nu)$ равна добавке тепловой энергии к энергии кванта $h\nu$, необходимой для освобождения электрона из ловушки. Ясно, что если температура опыта сохраняется постоянной, то в области, где соблюдается закон (I), зависимость $\ln[(J_{\text{нк}} - J_3)/I] = f(h\nu/kT)$ описывается прямой с наклоном 1 независимо от величины ϵ . При $h\nu > \epsilon$ эта зависимость должна стать гораздо менее резкой. Поэтому оптическую глубину ловушки можно считать равной энергии кванта, соответствующей коротковолновой границе этого прямолинейного участка. Вспышку можно, вообще говоря, вызывать как во время возбуждения, так и на фиксированной стадии затухания. Однако, в первом случае этот метод оказывается менее чувствительным,

т.к. концентрация свободных электронов повышена из-за освобождения под действием возбуждающего света.

Вообще говоря, инфракрасный свет способен освобождать электроны из ловушек разных глубин. Пусть, например, в фосфоре имеются три системы центров захвата с $\epsilon_1 < \epsilon_2 < \epsilon_r$, причем

$$\begin{aligned} \epsilon_2 - \epsilon_1 &\gg kT, \\ \epsilon_r - \epsilon_2 &\gg kT. \end{aligned} \quad (2)$$

Тогда с помощью системы кинетических уравнений, подобной системе (13, I) в /I/, легко найти выражения для величины вспышки при затухании

$$\frac{J_{\text{вк}} - J_3}{I} = \frac{1}{I} (\Delta w_1 n_1 + \Delta w_2 n_2 + \Delta w_r n_r), \quad (3)$$

где n_1 , n_2 и n_r - концентрации электронов, локализованных в ловушках с оптической глубиной ϵ_1 , ϵ_2 и ϵ_r , а вероятности их оптического освобождения пропорциональны интенсивности I инфракрасного света:

$$\begin{aligned} \Delta w_1 &= P_1(h\nu)I, \\ \Delta w_2 &= P_2(h\nu)I, \\ \Delta w_r &= P_r(h\nu)I. \end{aligned} \quad (4)$$

Если $\epsilon_1 < h\nu < \epsilon_2$, то

$$P_2(h\nu) = P_{2,0} \exp\left(-\frac{\epsilon_2 - h\nu}{kT}\right), \quad (5)$$

где $P_{2,0} \approx P_2(\epsilon_2)$. Если при этом n_r не слишком превосходит n_2 , то величиной $\Delta w_r n_r$ можно пренебречь, так как для освобождения электронов из этих ловушек требуется слишком большая тепловая добавка^{*}). Тогда мы получим:

^{*}) Вместе с тем, существование этих ловушек важно, так как они обеспечивают большее постоянство концентрации ионизованных центров во время разгорания вспышки.

$$\frac{J_{\text{нк}} - J_3}{I} = P_1(h\nu)n_1 + P_{2,0}n_2 \exp\left(-\frac{\epsilon_2 - h\nu}{kT}\right). \quad (6)$$

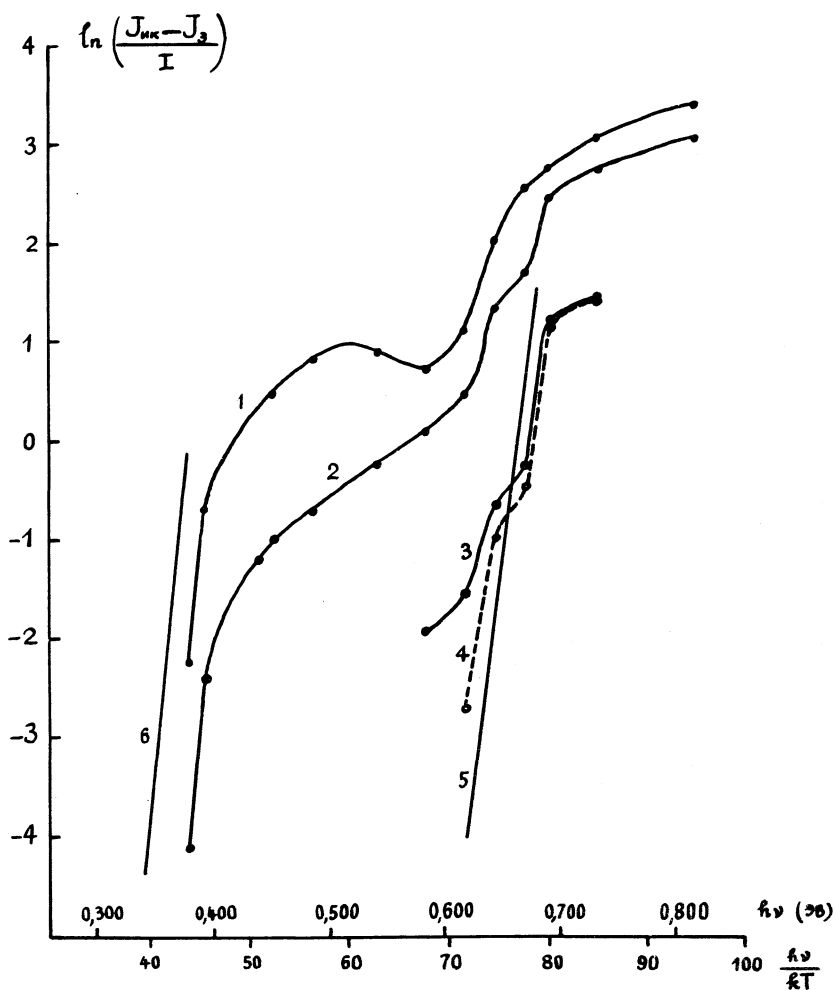
Если $h\nu$ не слишком отличается от ϵ_2 и

$$P_1(h\nu)n_1 \ll P_{2,0}n_2, \quad (7)$$

то первым членом в формуле (6) можно пренебречь. В этом случае при уменьшении $h\nu$ величина вспышки будет спадать по экспоненциальному закону, и мы можем легко найти нужный прямолинейный участок на кривой (6). Если же $P_1(h\nu)n_1$ и $P_{2,0}n_2$ сравнимы по величине, то можно воспользоваться тем, что величина $P_1(h\nu)n_1$ в этом спектральном интервале мало зависит от $h\nu$, так как для освобождения электронов с уровней глубиной ϵ_1 добавки тепловой энергии не требуется. Если считать в первом приближении это слабое постоянным, то его можно вычесть из всех экспериментальных данных, найдя его предварительно по величине вспышки, происходящей под действием достаточно длинноволнового кванта света. Критерием правильности этой операции может служить появление на соответствующей кривой прямолинейного участка с наклоном I . Такую поправку можно, однако, вводить лишь в небольшом спектральном интервале, так как при продвижении в коротковолновую область ее роль очень быстро убывает, а при продвижении в длинноволновую — неточность в определении поправки скоро становится больше искомой величины.

В длинноволновой части спектра, где экспоненциальный множитель во втором слагаемом в формуле (6) становится малым, этим слагаемым можно пренебречь. Тогда можно считать, что свет освобождает электроны только из мелких ловушек ϵ_1 , и мы получим второй прямолинейный участок, тоже с наклоном, равным I .

На опыте были исследованы спектры вспышечной чувствительности порошкообразного фосфора $\text{ZnS} - \text{Cu}$ (10^{-5} г/г), Co (10^{-6} г/г), Cl при 100°K в области от 1500 до 4000 нм и на разных стадиях затухания. Они приведены на рис. 1 в координатах $\left\{ \ln[(J_{\text{нк}} - J_3)/I], h\nu/kT \right\}$. На этих спектрах ясно проявляются



Р и с. I. Зависимость $\ln[(J_{ик} - J_3)/I]$ от $h\nu/kT$ при 100°K. Момент возбуждения вспышки 1) 30 сек. после прекращения возбуждающего света; 2) - 8 мин; 3) - 20 мин; 4) кривая 3, после введения поправки; 5) и 6) - прямые с наклоном I.

два участка быстрого спада: в областях $h\nu/kT \approx 45$ и $h\nu/kT \approx 75$ ^{ж)}. Наклон кривых на первом участке ближе к единице, чем на втором, но при переходе к более поздним стадиям послесвечения эта разница уменьшается. На обоих участках наклоны при этом увеличиваются, приближаясь к I. Это, очевидно, происходит потому, что во время затухания концентрация электронов в мелких ловушках убывает быстрее, чем в глубоких. Этим же объясняется и постепенное исчезновение ступеньки в области 0,45 – 0,66 эв.

Таким образом, полученные результаты указывают на присутствие в исследованном фосфоре по крайней мере двух систем ловушек – с оптическими глубинами $\epsilon_1 = 0,38 \pm 0,01$ эв и $\epsilon_2 = 0,64 \pm 0,02$ эв. Интересно, что оптическая глубина первой из них оказалась меньше удвоенной энергии связи полярона в ZnS, равной по данным работы /2/ 0,5–0,6 эв. Ясно, что разность между оптической и термической глубинами этой ловушки еще меньше. Это может быть, например, если электрон в ловушке описывает водородоподобную орбиту большого радиуса и поэтому мало поляризует решетку. В этом случае, после удаления электрона из ловушки, окружающая ее кристаллическая решетка почти не релаксирует, и энергия связи полярона выделяется только один раз – при превращении освобожденного светом электрона в полярон. Поэтому суммарная энергия релаксации решетки (и равная ей разность между оптической и термической глубиной ловушки) должна лишь незначительно превышать энергию связи одного полярона.

Малая разность между измеренной на опыте оптической и термической глубиной ловушки в ZnS может быть и в том случае, если электрон локализован в малом объеме, но оптическое освобождение происходит с нарушением принципа Франка-Кондона. В этом случае вероятность перехода должна быть очень мала. Тем не менее, как только $h\nu$ станет меньше термической глубины ловушки плюс энергия связи одного полярона, эта вероятность будет экспоненциально убывать при дальнейшем уменьшении $h\nu$.

Пока мы не имеем экспериментальных данных, чтобы решить, какой из этих двух случаев осуществляется на опыте.

^{ж)} По-видимому, второй участок состоит из двух частей, разделенных областью с малым наклоном. Это указывает на возможное существование двух систем ловушек с близкими оптическими глубинами.

Л и т е р а т у р а

1. М. В. Фок. Введение в кинетику люминесценции кристаллофос-
форов, стр. 67, Наука, 1966 г.
2. М. В. Фок. ФТТ, 5, 1490 (1963).