

在結晶發光體 Zn S-Cu, Co 中電子被俘獲 及復合時有效截面之比的測定*

徐 敘 蓉

(中國科學院應用物理研究所)

結晶發光體在吸收能量後可以發出熐光。所謂熐光,是指經過以下程序後所發生的光。這個程序又可分成兩個基本的階段。第一階段內電子在晶柵中運動,第二階段內電子與離子化了的發光中心復合而發光。第一階段是相當複雜的,電子可以被俘獲中心所俘獲,可以藉熱振動或其他原因從俘獲中心被解放出來,可以又重新被俘獲,還可以回到發光中心後又由於熱振動而重新被游離出來。如衆所知,當發光體被激發時光強上漲的規律,激發後光強衰落的規律,儲存的光和熐光的產額等都與這一階段的發展有最直接的關係。而決定這一階段發展的主要參數是 σ_0 與 σ 之比。 σ_0 是在傳導帶中的運動電子與離子化了的發光中心復合而發光的有效截面,而 σ 是這種電子被俘獲能級俘獲的有效截面。因而爲了要進一步了解發光現象中與動力學及產額有關的某些問題,測定 σ_0 及 σ 的比值是有很現實的意義的。

文獻中僅有很少的工作涉及這一問題。實際上在這些工作中祇研究了光電子的 σ_0 與 σ 之比,其中有些工作中還含有令人懷疑的成分。除此而外,某些工作^[1,2]已經明顯地指出,在某些方面熱電子及光電子的性質,或者說是行爲,是有一定程度的區別的。所以我們試圖分別的測定熱電子及光電子的 σ_0 與 σ 之比。

從基於實驗並經過驗證^[3]的熐光的擴散理論^[4]出發,可以粗略地估計熱電子的 σ_0 與 σ 的比值。照這一理論,當電子漸漸接近離子化了的發光中心,以致於電子的動能大致等於電子在這發光中心的電場中的勢能時,電子將被俘獲。它遲早將與這一中心復合。所以可粗略地取 πR^2 作爲電子及離子化了的發光中心復合的有效截面,即取

$$\sigma_0 \sim \pi R^2, \quad (1)$$

其中 R 由下式決定:

*1955 年 10 月 29 日收到。

$$\frac{e^2}{\epsilon R} = \frac{3}{2} kT. \quad (2)$$

式中 ϵ , k 及 T 各為介電常數、玻耳茲曼常數及絕對溫度。至於電子被俘獲中心俘獲的有效截面,則當俘獲中心不帶有多餘的電荷時,它才與俘獲中心的結構有關。在這種情形下電子祇有很接近俘獲中心時才有被俘獲的可能。粗略地說,可取

$$\sigma \sim \pi a^2; \quad (3)$$

其中 a 是晶體的點陣常數。

在 ZnS 的情形下 $\epsilon = 8$, 從 (1) 及 (3) 可得到

$$\frac{\sigma_0}{\sigma} \sim 10^2 \quad (\text{室溫}). \quad (4)$$

照文獻中的數據,在 SrS · CaS-Ce, Sm 中光電子的 $\frac{\sigma_0}{\sigma} \sim 1^{[5]}$ 。這樣可以預料,熱電子的 $\frac{\sigma_0}{\sigma}$ 將顯著地大於光電子的。

在前一工作^[6]中,我們分析加熱發光曲線所得的 $\frac{\sigma_0}{\sigma}$ 值(自然是屬於熱電子的)與上面所作的估計在數量級上是符合的(在 ZnS-Cu, Co 中 -140°C 附近熱電子的 $\frac{\sigma_0}{\sigma} \sim 2 \times 10^2$)。在這一工作中我們使用了另一方法,它的要點是分析光和 n 隨衰落時間 t 逐漸減小的規律。利用這一方法,我們不僅可以測定熱電子的,而且也可以測定光電子的 $\frac{\sigma_0}{\sigma}$ 。

一. 光電子的 $\frac{\sigma_0}{\sigma}$ 的測定

利用能帶論的模型,並假定發光體內的俘獲能級祇有一種深度且在單位體積內的數量為 ν ,可進行以下的討論。發光體被激發後部分的俘獲能級將被電子佔據。如果這些能級相當深,則當溫度足夠低時電子已不能因熱振動而躍進傳導帶。因此以紅外光照射發光體時,躍進傳導帶的將祇是光電子(不言而喻,這種實驗祇有當發光體對紅外光靈敏時才有意義)。如果躍進傳導帶的電子不再重複地被俘獲,或者這種幾率與電子回到離子化了的發光中心的幾率相比時小到可以忽略,那麼光和 n 及紅外光照射時間(即衰落時間) t 的關係將是指數曲線的。但是反過來指數關係的存在並不足以證明沒有重複俘獲現象^[7]。另一方面,如果有電子的重複被俘獲現象,則 $n-t$ 的指數關係就有可能被破壞;而如果沒有指數的 $n-t$ 關係,則必有重複俘獲現象。所以從觀察到的 $n-t$ 曲線與指數曲線的差別可以判斷電子被重複俘獲的程度,並進而估計 σ_0/σ 。在這種情形下我們有以下的動力方程:

$$\frac{dn}{dt} = -\sigma_0 n u N, \quad (5)$$

$$\frac{dn_1}{dt} = \sigma v u N - \alpha E n_1; \quad (6)$$

其中 u 為運動電子的平均速度, N 為在傳導帶內電子的密度, n_1 為佔據着俘獲能級的電子的密度. 由於傳導帶內電子的壽命比被俘獲在能級上的電子的壽命小得可以忽略, 自由電子的數目和被俘獲的數目相比也少得可以忽略, 所以

$$n \cong n_1. \quad (7)$$

從 (5)、(6)、(7) 可以得到

$$\left(1 + \frac{\sigma v}{\sigma_0 n}\right) \frac{dn}{dt} = -\alpha E n. \quad (8)$$

這裏 αE 代表在紅外光照射已激發過的發光體時, 電子躍進傳導帶的幾率. 需要指出, 祇有當沒有外部淬滅現象^[8], 且祇有極少部分的能級被電子佔滿時, 上面的關係式才是有意義的.

從 (8) 可以看出, 如果 $\frac{\sigma v}{\sigma_0 n} \gg 1$, 則我們所要定的 $\frac{\sigma_0}{\sigma}$ 與另一未知數 αE 合為方程中的一個係數; 如果 $\frac{\sigma v}{\sigma_0 n} \ll 1$, 則 $\frac{\sigma_0}{\sigma}$ 將從式中消逝. 在這兩種情形下都無法進行較可靠的測定. 餘下的祇有一種情形了, 這時 $\frac{\sigma v}{\sigma_0 n} \sim 1$. 從 (8) 得到

$$\ln \frac{n}{n_0} - \frac{1}{n_0} \left(\frac{n_0}{n} - 1 \right) = -\alpha E t. \quad (9)$$

這個關係式將與實驗數據比較, 並且當二者相符合時可用下述方法定出 $\bar{n}_0$ ($\bar{n}_0 = \frac{\sigma_0 n_0}{\sigma v}$). 如果當 $t = 0, t_1$ 及 t_2 時 $n = n_0, n_{t_1}$ 及 n_{t_2} , 則可從 (9) 式消除 αE 而得到

$$\bar{n}_0 = \frac{\sigma_0 n_0}{\sigma v} = \frac{t_1 \left(\frac{n_0}{n_{t_2}} - 1 \right) - t_2 \left(\frac{n_0}{n_{t_1}} - 1 \right)}{t_2 \ln \frac{n_0}{n_{t_1}} - t_1 \ln \frac{n_0}{n_{t_2}}}, \quad (10)$$

所有右邊的數值都可用實驗方法直接測出來.

很明顯, 如果能估計 $\frac{n_0}{v}$ 的數值, 即可從 (10) 得出 $\frac{\sigma_0}{\sigma}$.

在實驗中我們用的發光體是 ZnS-Cu (10^{-4}), Co (6×10^{-6}), Ca Cl_2 (5%). 在氮氣氣氛中, 1100°C 下這發光體曾經過 30 分鐘的熱處理. 從加熱發光曲線^[6]可知: 在這一發光體內能級的深度至少有兩種. 這樣則導致 (9) 的基本條件(能級的深度祇有一種)不能滿足. 但是我們用以下的實驗措施避免了這一困難. 特別的實驗說明:

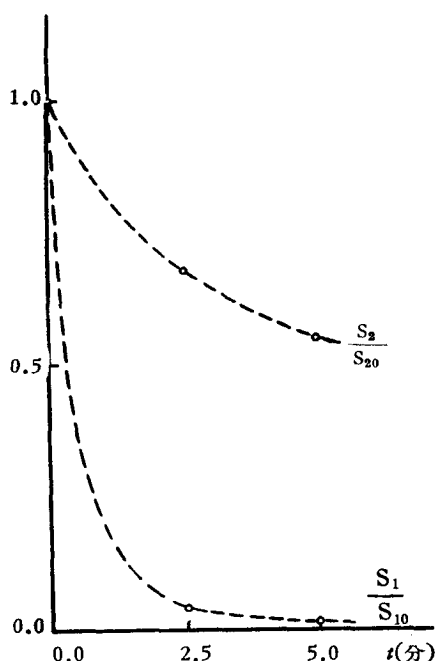


圖 1. S_1, S_2 隨着 t 的增加而有的相對衰減。 S_1 及 S_2 是加熱發光曲線的低溫及高溫峯下的光和。 t 是紅外光照射已激發過的發光體的時間。當 $t=0$ 時 $S_1=S_{10}, S_2=S_{20}$ 。

在紅外線照射下淺能級上的電子躍進傳導帶的幾率比較深能級上的要大得多(參看圖1)。另一方面,從[6]中的結果可以推論出,深能級俘獲光電子的能力(以 σv 來表示)比淺能級的要大 100 倍。因而,如果我們在室溫下激發發光體,在淺能級上存留不下電子(淺能級的深度與 -140°C 相當),然後利用液態氮使發光體的溫度降低並以紅外光照射它時,則落在淺能級上的光電子就比較少,而落下的也比較容易地躍出來;至於從淺能級上因熱振動而躍出熱電子的幾率就更小了。可以預料,在這種特選的實驗條件下在這一發光體中淺能級所起的影響是可以忽略的。

實驗是照下列程序進行的。

以經過濾光片 UG-4 的水銀燈光(波長以 $366\text{m}\mu$ 為主)在室溫下激發發光體 ZnS-Cu, Co 15 分鐘。經過 45 秒後將液態氮傾進裝有發光體的保溫容器內,並等待五分鐘,使發光體能有足夠的

時間降低自己的溫度。然後以紅外光(經過濾光片 RG-9 的 300 瓦的白熱燈光,其光譜的最大值在 0.9μ 附近)照射它。本來 $n-t$ 的關係可簡單的從衰落曲線用測量面積的方法找出來,但是在 ZnS-Cu, Co 的情形下,光電子與離子化了的發光中心復合時,發光的產額不大,因而發光強度很小,很難測量準確。所幸在這發光體中熱電子與離子化了的中心復合時,發光的產額很大。這給我們指出了一個較麻煩、但可用的測量 n 的方法。就是當發光體被紅外光照射 t 秒後,以測量加熱發光曲線的方法測定光和 n ; 所謂加熱發光曲線是指當我們使發光體的溫度均勻的上昇時,代表熒光強度 S 與溫度 T (T 又與時間成正比)間關係的曲線。曲線與橫軸(即 T 軸)所圍成的面積即表示經紅外光照過 t 秒的(被激發過的)發光體內所餘下的光和。取 $t=10, 20, \dots$ 秒,我們得到如圖 2 中小圓圈所代表的 n 及 t 的實驗關係。

爲了同理論公式(9)相對照,我們選了三個數據並根據(10)利用這些數據算出

$$\bar{n}_0 = \frac{\sigma_0 n_0}{\sigma v} \sim 0.22. \quad (11)$$

然後利用其中的一個數據及算出的 $\bar{n}_0$ 值,根據(9)算出 αE 。也就是說利用這組數據

我們規定了 (9) 式中的兩個參數, 所得的理論曲線用圖 2 中的實線表示. 可以看出, 這一曲線與其他的實驗數據吻合得很好.

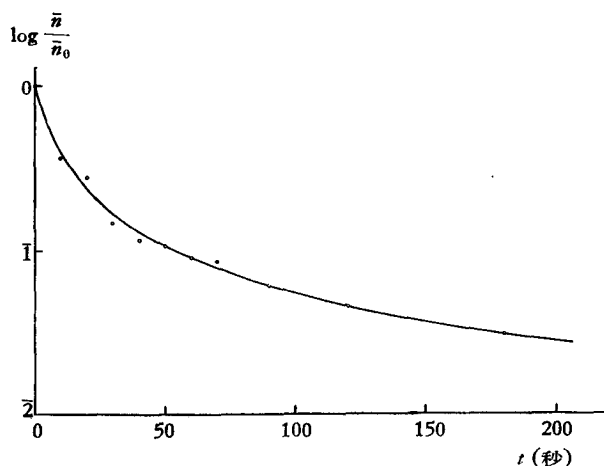


圖 2. $\ln \frac{\bar{n}}{n_0}$ 隨 t 的變化. n 及 n_0 是 $t=t$ 及 0 時在發光體內的光和, t 是紅外光照射已激發過的發光體的時間.

為了測定 $\frac{\sigma_0}{\sigma}$, 需要進一步測定 $\frac{n_0}{v}$. 在上面的實驗中發光體被鋪成一厚層, 沿厚層深度方面激發是不均勻的, 這樣就很難測出與 v 相當的 n_0 值. 為避免這一困難, 我們以薄層的發光體進行實驗, 但却保持激發條件與上面的相同. 在這 ZnS-Cu, Co 中已知深能級是屬於 Co 的^[9]. 假定俘獲中心是由鈷離子或原子形成的, 並且在製備發光體的過程中鈷的數量未受到損失, 我們可以從加進去的鈷的數量計算出在實驗裏單位面積上深能級的數量. 另一方面, 假定發光體照拉姆伯特定律發光 (這很接近事實, 因發光體的表面不光滑而且散射得很強烈), 我們可以從發光亮度計算出從單位面積上發出的全部能量 ϕ (以絕對單位表示). 然後從磷光的光譜可算出發射出來的光子的平均能量 $h\nu$, 進而算出從單位面積射出的光子的總數 $\frac{\phi}{h\nu}$. 可是, 由於在發光中心內可能有猝滅現象存在 (很容易證明, 這種現象並不影響我們以上導出的結果 (10), 因為那些結果是關於在發光中心以外的程序的), 並不是每次電子與離子化了的發光中心復合時都會放出光子, 也就是說, 離子化了的發光中心的數目 n_0 比放射出來的光子的總數 $\frac{\phi}{h\nu}$ 要多 $\frac{1}{\eta}$ 倍 (η 是量子產額). 為確定 η 的數值, 我們比較了 ZnS-Cu, Co 及 ZnS-Cu 的亮度, 並根據已有的實驗數據^[10] 取 $\eta = \frac{1}{2}$.

從這一實驗定出

$$\frac{\sigma_0}{\sigma} \sim 2, \quad (12)$$

它的數量級與其他作者的結果^[5]相符。

二. 熱電子的 $\frac{\sigma_0}{\sigma}$ 的測定

$\ln n$ 及 t 的非線性關係式 (9) 祇是由於重複俘獲現象所引起的後果。因而這個會應用到光電子的方法同樣可以應用到熱電子上。由於能級不能全部被填滿^[11], 在光電子的情形下祇有當長時激發發光體時, 才有可能滿足 $\frac{\sigma_0 n}{\sigma v} \sim 1$ 的條件。而在熱電子的情形下, 這一條件就比較容易滿足了。因為, 一方面對熱電子來說 $\sigma_0 \sim 10^2 \sigma$, 另一方面我們可以取衰落中的任一時刻作為零點, (9) 式仍可適合。在熱電子的情形下單位時間內電子從俘獲能級被釋放的幾率是

$$p = \frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} e^{-\frac{\epsilon}{kT}}, \quad (13)$$

而 (9) 成為

$$\ln \left(\frac{n}{n_0} \right) - \frac{1}{n_0} \left(\frac{n_0}{n} - 1 \right) = -\frac{1}{\tau} t, \quad (14)$$

式中 τ 為在俘獲能級上的電子的平均壽命, ϵ 為俘獲能級與傳導帶底緣的能量差。

在實驗中熱電子 (在這一發光體的情形中) 也有它的方便處, 即熱電子與離子化了的發光中心復合時, 發光產額高, 光和可直接從衰落曲線求出。曾在 20°C , 65°C , 90°C 作了實驗, 祇有在 65°C 時得到實驗與理論的符合, 結果用圖 3 表示。小圈表示實驗

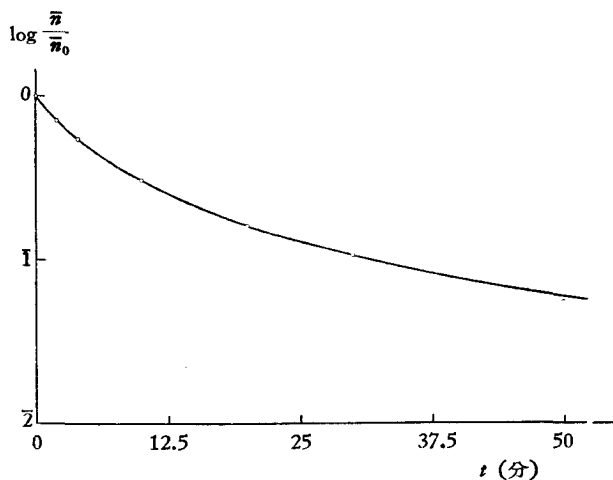


圖 3. $\ln \frac{n}{n_0}$ 在 65°C 時隨 t 的變化。 n 及 n_0 是 $t=t$ 及 0 時發光體內存有的光和, t 是衰落的时间。

結果, 黑線表示理論曲線。在 20°C 時實驗與理論不符合的原因, 或者可以下述情況解釋。由於 (13) 中 p 與 ϵ 成指數的關係, 不大的 ϵ 的變化可引起明顯的 p 的改變。

假如深能級的深度略有分散，則當室溫時上層俘獲能級上的電子以較大的幾率得到解放，而主要部分的電子却以較小的幾率解放出來。這相當於有兩種深度的能級，自然不能符合 (14)，因為得出 (14) 的一個根本的假定是發光體中祇有一種深度的能級。這一解釋後來從溫度上昇得特別慢的發光曲線上找到了旁證。當 65°C 時主要部分的電子已經以同樣的幾率從俘獲能級上解放出來。而當 90°C 時， $\ln n-t$ 曲線隨着衰落的進展逐漸變直，這大概是因為出現了外部猝滅現象。

從圖 3 所表示的實驗數據可以得到

$$\frac{\sigma_0}{\sigma} \sim 25. \quad (15)$$

這一結果同 [6] 中的結果是以同一個發光體作實驗時得到的，它們相差大約 8 倍。經過下面的討論後可以看出，這兩個用不同方法得到的結果還是符合的。它們數值的差異不僅不引起矛盾，相反的揭露出另一重要的物理現象，即 $\frac{\sigma_0}{\sigma}$ 隨溫度上昇而減小。[6] 中及這裏的實驗是在不同的溫度範圍內進行的。照擴散理論對熱電子而言

$$\sigma_0 \propto T^{-2}. \quad (16)$$

至於不帶多餘電荷的俘獲中心，那麼在最好的情形下（按它俘獲電子的能力而論）它祇相當於一個當電子逼近時所產生的偶極子，在它的電場內電子的勢能為^[12]

$$V \propto r^{-4}; \quad (17)$$

r 是電子與俘獲中心之間的距離。如照 (2) 式估計俘獲半徑，則

$$\sigma \propto T^{-0.5}, \quad (18)$$

它隨溫度的變化比 σ_0 為弱。而在俘獲中心有更高的對稱性時， σ 與 T 的依賴關係將更薄弱。可以認為， $\frac{\sigma_0}{\sigma}$ 隨溫度的變化主要的是因為 σ_0 與溫度的平方成反比。從這一點出發，[6] 中的結果與 (15) 是在 -140°C 及 65°C 下得到的，它們如適合 (16) 的關係，則兩個結果將相差 6.5 倍，與實驗結果大致相近。

這一實驗旁證了 [6] 的結果，並進一步在同一對象上觀察到光電子及熱電子在動力過程中所存在的差異。如加以適當的控制，這一方法也可應用到能級分佈較複雜的發光體上，及相當大部分的能級被電子填滿的情形^[13]。

這一工作是在蘇聯列別傑夫物理研究所內完成的，並得到 В. В. Антонов-Романовский 及 М. А. Константинова-Шлезингер 的指導及關照，特誌謝意。也對供給發光體的 З. А. Трапезникова 及 В. В. Щаенко 表示感謝。

參 考 文 獻

- [1] Моргенштерн, З. Л., *ДАН* **54** (1946) 791.
Ellickson, R. T., *JOSA* **36** (1946), 501.
- [2] Винокуров, Л. А., *ДАН* **85** (1952), 529.
- [3] Крылова, Е. С., *ЖЭТФ* **20** (1950), 905.
- [4] Антонов-Романовский, В. В., *Труды ФИАН* **2** (1942), вып. 2—3, 157; *J. Phys. USSR* **6** (1942), 120; **7** (1943), 153.
- [5] Аникина, Л. И., Автореферат диссертации ФИАН (1953).
- [6] Сюй Сюй-юн (徐敘培), *ДАН* **103** (1955), 585.
- [7] Антонов-Романовский, В. В. и Кочергин, Г. С., *ДАН* **24** (1939), 430.
- [8] Richl, *Zs. techn. Phys.* **20** (1939), 152.
- [9] Hoogenstraaten, W., *J. Electroch. Soc.* **100** (1953), 356.
- [10] Аленцев, М. Н., Антонов-Романовский, В. В., Винокуров, Л. А., *ДАН* **96** (1954), 1133.
- [11] Антонов-Романовский, В. В., *Изв. АН СССР (сер. физ.)* **13** (1949), 91.
- [12] Пекар, С. И., *ЖЭТФ* **20** (1950), 267.
- [13] Адирович, Э. И., *ДАН* **53** (1946), 317.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОТНОШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНЫХ СЕЧЕНИЙ РЕКОМБИНАЦИИ И ЗАХВАТА ЭЛЕКТРОНОВ В КРИСТАЛЛОФОСФОРЕ Zn S-Cu, Co

Сюй Сюй-юн

(Институт Прикладной Физики АН КНР)

Осуществлено раздельное определение отношения эффективных сечений рекомбинации и захвата для тепловых и оптических электронов в одном и том же кристаллофосфоре, и установлено их различие. В основу метода определения положен анализ кривых спада световой суммы в зависимости от продолжительности облучения кристаллофосфора инфракрасным светом в случае для оптических электронов и от времени затухания при постоянной температуре в случае для тепловых электронов. Оказалось, что отношение эффективных сечений рекомбинации и захвата тепловых электронов (при комнатной температуре) по порядку величины сравнимо со стами, а таковое отношение оптических электронов на два порядка меньше, т. е. сравнимо с единицей. Найденное изменение отношения $\frac{\sigma_0}{\sigma}$ тепловых электронов от температуры объяснено тем, что эффективное сечение рекомбинации σ_0 примерно обратно пропорционально квадрату абсолютной температуры, а эффективное сечение захвата σ слабо зависит от температуры.