

关于加热发光曲线分析*

陈一詢 徐叙塔

(中国科学院物理研究所)

1. 当改变磷光体的激发条件(例如改变激发强度)时,相应的发光强度的改变常須經歷一段弛豫時間。这主要是因为磷光体内电子或孔穴会被定域能級俘获而引起的,而俘获能級的主要特征是它的深度。在决定俘获能級深度的方法中,以分析加热发光曲线的方法最为灵敏,也很方便。但在分析中常用的理論根据有两种:其一假定复合过程遵循單分子反应規律,另一則假定它符合簡單双分子反应規律^[1,2]。从能帶模型出发,这相当于电子复合及被俘机遇之比趋于 ∞ 或0的两种极端情形。尽管有人提出过某些判据^[3,4]以估計实际情形更近于那一种极端,但在决定能級深度时却仍然只能把它当作它所接近的极端情形处理。如众所週知,把它当作两种极端情形时所得的能級深度值相差恰好兩倍。在典型的磷光体硫化鋅的情形下,如[5]所示,电子复合与被俘机遇几乎相等;因此要正确的估計能級深度,就一定要把电子复合与被俘机遇之比計算在內。从这一角度出发,在本文中我們对加热发光曲线作了如下的分析¹⁾。

2. 从能帶模型出发,不难推出加热发光曲线的以下特性。

假定电子俘获能級只有一种深度,只有极小部分的能級被电子佔滿,而且被俘电子需先回到导帶才有可能与孔穴复合(无外部猝灭过程),則在加热发光的任一瞬刻 t 时有:

$$\frac{dn}{dt} = -\sigma_0 n u N, \quad (1)$$

$$\frac{dn_1}{dt} = \sigma \nu u N - p_0 e^{-\frac{\epsilon}{kT}} n_1. \quad (2)$$

由于电子在陷阱中的寿命远比在导帶中的大, $n \simeq n_1$, 从(1), (2)得到

$$\left(1 + \frac{\sigma \nu}{\sigma_0 n}\right) \frac{dn}{dt} = p_0 e^{-\frac{\epsilon}{kT}} n. \quad (3)$$

令

$$n = \gamma n_0, \quad \bar{n}_0 = \frac{\sigma_0 n_0}{\sigma \nu}, \quad (4)$$

則有

$$\ln \left(\frac{1 + \gamma \bar{n}_0}{\gamma^2} \frac{dn}{dt} \right) = C - \frac{\epsilon}{k} \cdot \frac{1}{T}. \quad (5)$$

从这一关系式可以看出,只要能估計 $\bar{n}_0$ 的值,就可从实验数据得出一条直綫,而直綫的斜率給出 ϵ 的值。另一方面,只有估計了 $\bar{n}_0$ 的值,我們才有理由利用全部数据。而当把实际情形看作两种极端之一时,即認為 $\bar{n}_0 \sim 0$ 或 $\bar{n}_0 \rightarrow \infty$ 时,却只有利用发光曲线的前段或后段的数据才是比較合理的^[2]。

* 1959年4月21日收到。

1) 这一工作是1957年作为发光效率問題的一个环节完成的,以后未繼續。

由于在任一时刻时的发光强度 $I = -\frac{dn}{dt}$, 如使直线 $I = h$ 与加热发光曲线相交, 则在两个交点处的 $\frac{dn}{dt}$ 相等, 利用(5)可以得到以下关系式:

$$\ln \left\{ \frac{\gamma_2^2(1+\gamma_1\bar{n}_0)}{\gamma_1^2(1+\gamma_2\bar{n}_0)} \right\} = \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \frac{\epsilon}{k}. \quad (6)$$

取不同的 h 值, 可得到一组 ϵ 值, 然后取其平均值。

最后, 当发光强度达到其峰值时, 它的第一次微分应等于零。令在发光强度的峰值处 $\frac{dT}{dt} = \beta$, 则可得到另一关系式

$$\epsilon = \left\{ \frac{(2+\gamma\bar{n}_0)}{\gamma(1+\gamma\bar{n}_0)} \frac{1}{\beta\bar{n}_0} \frac{dn}{dt} kT^2 \right\}_m. \quad (7)$$

註脚 m 表示括号内的一切变数都应以其与发光强度的峰值相应的数值代入。

如果知道 $\bar{n}_0$, 从(6), (7)同样可找出 ϵ 。利用这些关系决定的深度 ϵ 相当于俘获中心的热电离势量。至于内部猝灭, 只要在实验条件下它随温度的变化不大, 就不改变 γ 值, 因而也就不影响所得到的结果。

为了估计 $\bar{n}_0$, 可以采用[6]中所建议的方法。但是, 经过对(5)式的仔细分析, 也可利用(5)式所反映的特征从加热发光曲线的本身同时决定 $\bar{n}_0$ ¹⁾ 及 ϵ 。事实上给 $\bar{n}_0$ 以从 0 变到 ∞ 的各种数值, 则 $\ln \left(\frac{1+\gamma\bar{n}_0}{\gamma^2} \frac{dn}{dt} \right)$ 与 $\frac{1}{T}$ 的关系曲线将从折向一方的曲线逐渐变直, 然后又折向另一方。当出现直线时就说明已经找到了合乎实际情况的 $\bar{n}_0$ 值 (在实验中遇到的温度变化范围内 $\frac{\sigma_0}{\sigma}$ 随温度的改变暂不考虑)。

3. 为了使加热发光曲线不受浅能级的影响, 先在 65°C 的温度下激发样品 (ZnS-Cu, Co, 其中 Cu 占 10⁻⁶, Co 占 10⁻⁵ 克/克, 是在 1100°C 下混有 5% 的 CaCl₂ 烧 30 分钟作成的), 让发光衰落 15 分钟, 然后冷至液态空气的温度。加热使温度均匀上升, 以 ФЭУ-19 及电流计测发光强度的变化, 得到加热发光曲线如图 1。直线表示温度随时间上升的情况。图 2 表示当 $\bar{n}_0$ 的数值约为 3 时可以得到直线, 从直线斜率得到 $\epsilon = 0.83$ 电子伏。这时

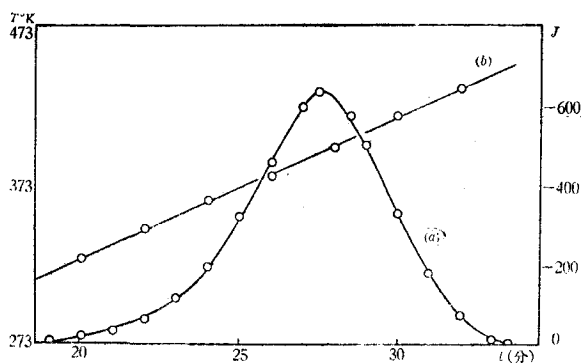


图 1

- (a) 加热发光曲线, 先在 65°C 时以 366mμ 区的紫外光激发 ZnS-Cu, Co, 然后以液态空气冷却样品, 等它的温度达到最低的稳定态后才开始测量。
(b) 测加热发光曲线时温度随时间的变化。

1) [7] 的作者提到: 一般讲, 按照 $\ln \frac{I}{n}$ 及 $\ln \frac{I}{n^2}$ 随 T^{-1} 的变化与线性关系的偏离, 可以决定 $\bar{n}_0$ 。——校稿时註

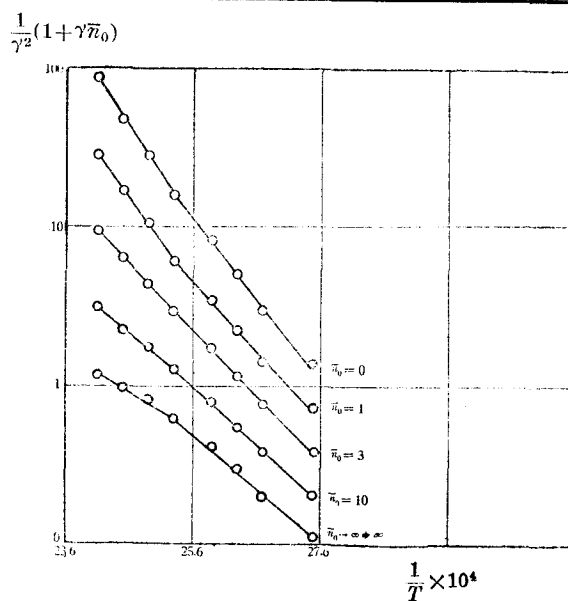


图2 $\ln\left(\frac{1+\gamma\bar{n}_0}{\gamma^2} \frac{dn}{dt}\right)$ 与 $\frac{1}{T}$ 的关系

已无须利用(6)式, 因它仅代表(5)的一部分, 但还可用(7)式. $\frac{1}{n_0} \frac{dn}{dt}$ 的值通过绘 n 随 t 改变的图线、测曲线斜率; 或从发光强度与 n_0 之比求出. $\beta = 9.2^\circ/\text{分}$, 得 $\epsilon = 0.86$ 电子伏.

文中所用符号的含义如下:

σ_0, σ 各表示电子复合及被俘获的有效截面;

N : 导带中的电子密度;

u : 运动电子的平均速度;

ν : 电子俘获能级的密度;

n_1 : 已被电子佔满的俘获能级的密度;

$\bar{n}_0$: $\frac{\sigma_0 n_0}{\sigma \nu}$, n_0 是 $t=0$ 时的离化中心的密度.

作者对提供样品的桂璐璐同志及参加讨论的许少鸿等同志表示感谢.

参 考 文 献

- [1] Randall, J., Wilkins, M., *Proc. Roy. Soc. A* **184** (1945), 365.
- [2] Антонов-Романовский, В. В., *Изв. АН СССР сер. физ.* **10** (1946), 477.
- [3] Urbach, F., *Preparation and characteristics of solid luminescent materials* (1948).
- [4] Лушник, Ч. В., *ДАН СССР* **101** (1955), 641.
- [5] Сюй Сюй-юн, *Оптика и Спектроскопия* **1** (1956), 264; *ДАН СССР* **103** (1955), 585.
- [6] 徐絨琰, *物理学报*, **12** (1956), 58; *ДАН СССР* **106** (1956), 818.
- [7] Лушник, Ч. В., Зантов, Ф. И. *Труды Института Физики и Астрономии АН ЭССР*, **7** (1958), 276.

ОБ АНАЛИЗЕ КРИВЫХ ТЕРМИЧЕСКОГО ВЫСВЕЧИВАНИЯ С УЧЕТОМ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ВЕРАЯТНОСТИ ПОВТОРНОЙ ЛОКАЛИЗАЦИИ ЭЛЕКТРОНОВ

Чэнь И-сюнь Сюй Сюй-юн

(Физический Институт АН Китая)

РЕЗЮМЕ

Показано, что учитывая относительную вероятность повторной локализации, можно путем анализа кривых термического высвечивания определить одновременно и глубину уровней при лпнения и отношение вероятностей рекомбинации и локализации электронов.