

О ВЛИЯНИИ ПРИМЕСЕЙ НА КАНДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ ФОСФОРОВ

О. Г. БРИК, В. К. ИВАНОВ

(Представлена научным семинаром лаборатории диэлектриков и полупроводников)

Кандолюминесценция возникает за счет энергии, выделяющейся при рекомбинации свободных атомов и радикалов, присутствующих в пламени на поверхности фосфора [1—5].

Первой стадией кандолюминесценции является адсорбция радикалов, которая зависит от состояния поверхности [6].

На состоянии поверхности можно влиять как изменением температуры кристалла, так и введением различных примесей. Целью настоящей работы и является изучение поведения кандолюминесценции при введении различных примесей и при изменении температуры.

Методика эксперимента

В работе была применена установка (рис. 1), позволявшая получать пламя при пониженном давлении (~ 90 мм рт. ст.). Смесь, посту-

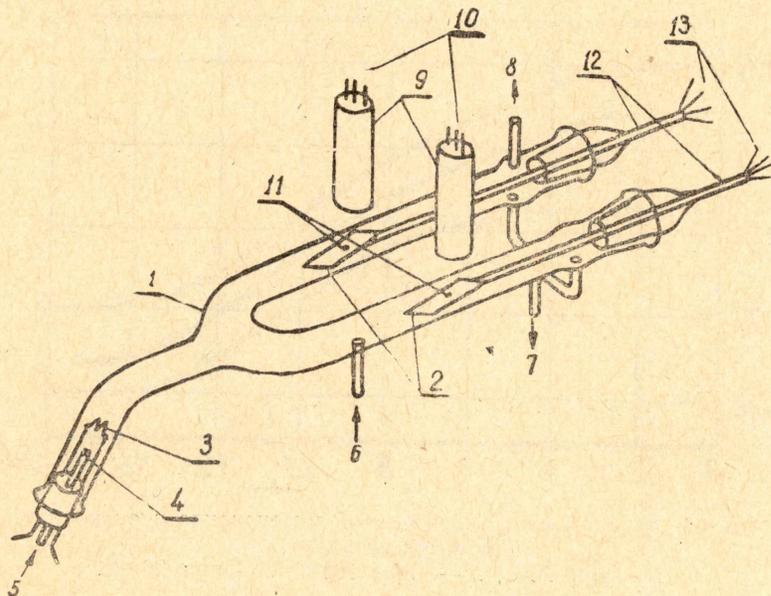


Рис. 1. Экспериментальная установка:

1 — реакционный сосуд, 2 — подложка с фосфором, 3 — нить накала, 4 — сопло, 5 — напуск смеси газа с воздухом, 6 — напуск примеси, 7 — к форвакуумному насосу, 8 — к манометру, 9 — ФЭУ, 10 — к микроамперметру, 11 — термопара, 12 — трубка крепления выводов термопары и подогрева, 13 — вывод подогрева.

пающая в реакционный сосуд, поджигалась раскаленной нитью. Возникающее пламя пропусклось через два колена трубки, в одном из которых находился фосфор при неизменных условиях; в другое колено можно было производить напуск примеси и изменять температуру фосфора. Фосфор наносился на подложку. Регистрация свечения производилась фотоэлектрическим способом (ФЭУ с прибором М-193).

Установка давала возможность измерять непосредственно изменение яркости кандолюминесценции (в области видимого спектра $\lambda = 520-580 \text{ м}\mu$).

Температура фосфора измерялась хромель-алюмеливой термопарой диаметром 0,2 мм. Концентрации горючего газа, воздуха и примеси регулировались реометрами.

Фосфор наносился на подложку из латуни. Перед каждым экспериментом фосфор прогревался в вакууме на протяжении 10 минут при 300°C . Затем медленно охлаждался.

Исследовалось влияние следующих газов: азот, углекислый газ, кислород и водород.

Результаты экспериментов

Получены зависимости яркости кандолюминесценции фосфоров ZnS , CdS-Cu , ZnS , ZnSe-Cu от концентрации газовых примесей N_2 , CO_2 , O_2 и H_2 при различных температурах. Графики представлены в функции $J/J_0 = f(\eta, T)$ где J_0 — максимальная интенсивность фосфора без влияния примесей.

1. Влияние примеси азота представлено на рис. 2. При увеличении примеси азота уменьшается яркость кандолюминесценции. С изменением температуры ход зависимости сохраняется.

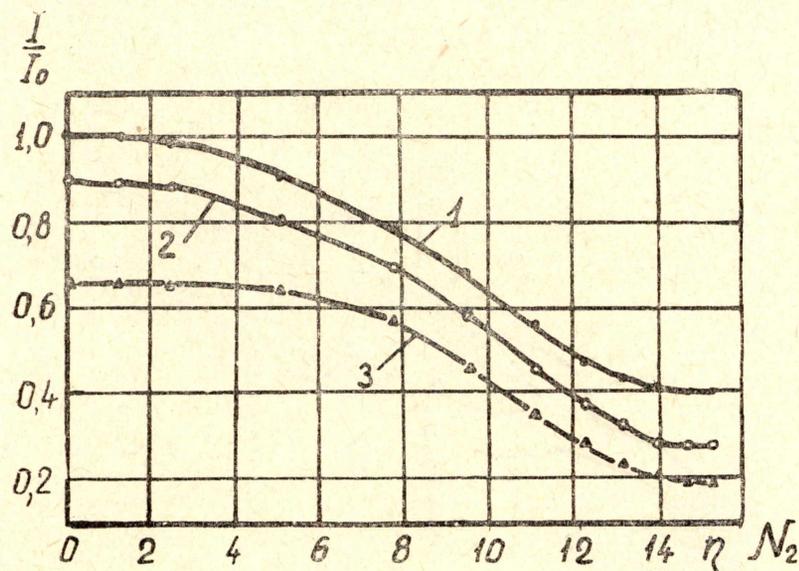


Рис. 2. Зависимость относительной интенсивности от концентрации примеси азота.
1 — при 25°C , 2 — при 100°C , 3 — при 200°C .

2. Углекислый газ при низких температурах влияет аналогично примеси азота, при температуре же 200°C тушащее действие проявляется сильнее (рис. 3, 3).

3. Влияние кислорода. Из-за сильных флуктуаций пламени сняли только зависимость концентрации кислорода, при которой происходит

полное тушение кандолюминесценции, от температуры. С повышением температуры тушащая концентрация кислорода увеличивается (рис. 4).

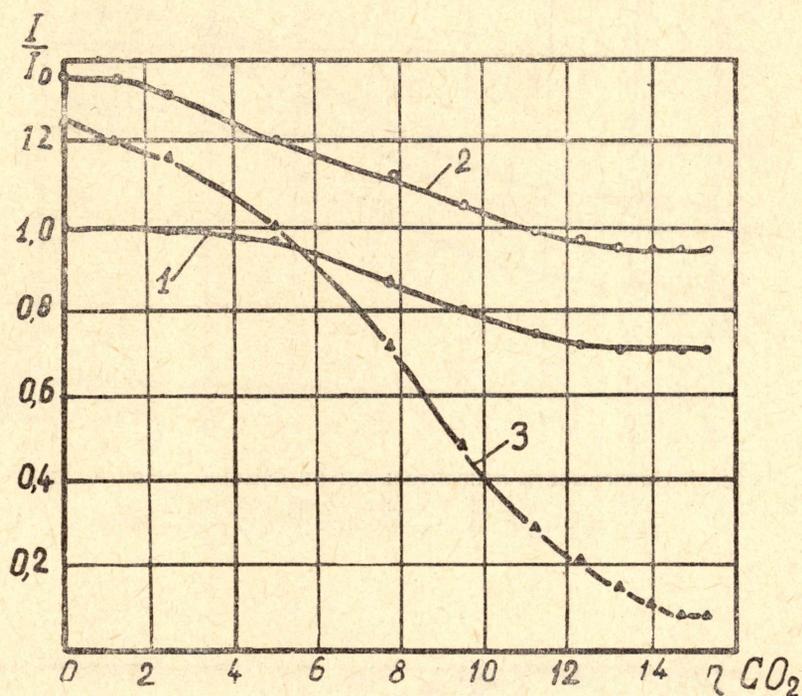


Рис. 3. Зависимость относительной интенсивности от концентрации примеси CO_2 : 1 — при 25°C , 2 — при 110°C , 3 — при 200°C .

4. Водород вводился непосредственно над фосфором. Яркость кандолюминесценции увеличивалась до некоторого значения, после которого оставалась постоянной (рис. 5).

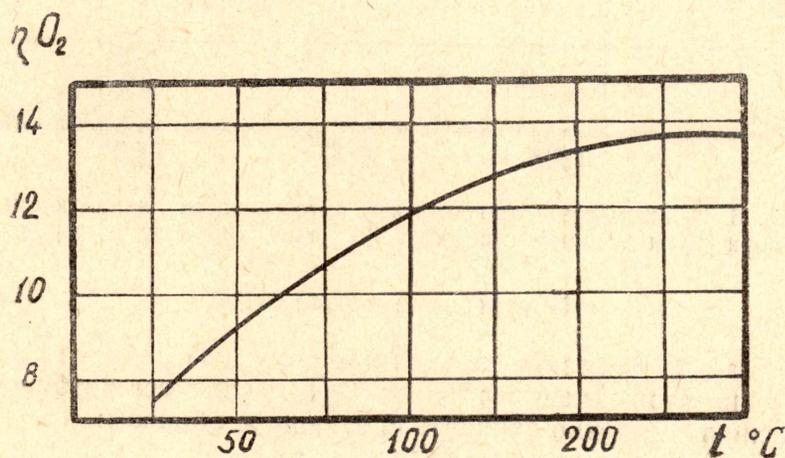


Рис. 4. Зависимость тушащей концентрации кислорода от температуры фосфора.

5. Получена температурная зависимость кандолюминесценции фосфора (рис. 6). На кривой отчетливо проявляется максимум при температуре $80\text{--}140^\circ\text{C}$. Для сравнения приведен график температурной зависимости фотолюминесценции того же фосфора.

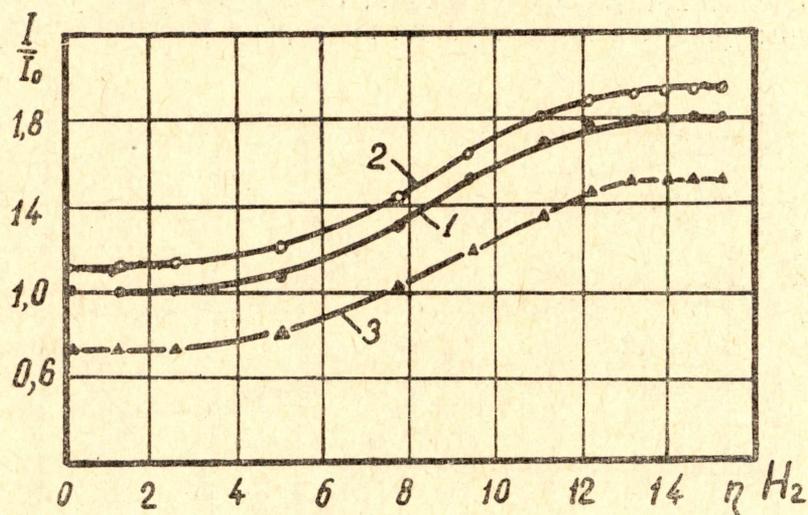


Рис. 5. Зависимость относительной интенсивности от концентрации примеси водорода.
 1 — при 25°C, 2 — при 110°C, 3 — при 200°C.

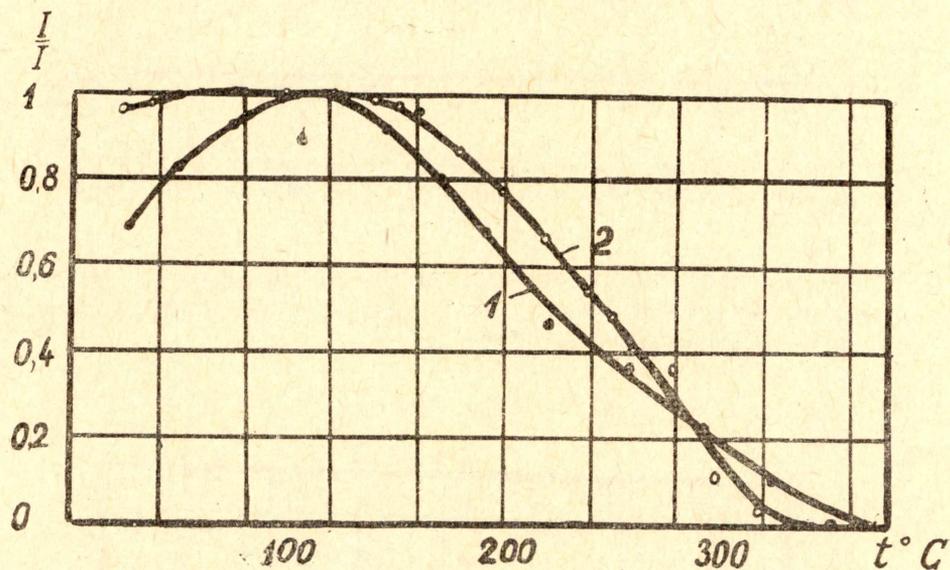
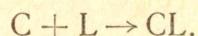


Рис. 6. Зависимость относительной интенсивности кандолуминесценции (1) и фотолуминесценции (2) для фосфора от температуры.

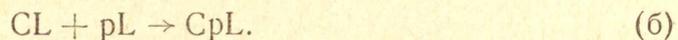
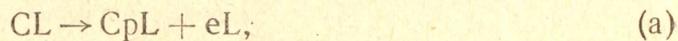
Обсуждение результатов

Принимая во внимание электронно-дырочный механизм кандолуминесценции, предложенный в работах [3, 4, 5], процесс возбуждения кандолуминесценции можно записать следующим образом:

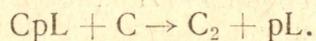
1. Образование «слабой» связи



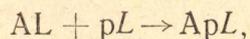
2. «Упрочнение» связи



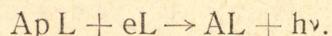
3. Рекомбинация адсорбированного атома с атомом из газовой фазы, вызывающая освобождение дырки



4. Ионизация центра люминесценции



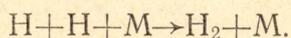
5. Нейтрализация центра люминесценции — акт высвечивания:



Таким образом, непременным условием возбуждения кандолюминесценции является наличие свободных атомов водорода [7], а также наличие активной поверхности и свободных электронов.

Введением различных газовых примесей можно влиять на перечисленные условия.

Полученные данные (рис. 2) говорят о том, что азот не изменяет свойства поверхности, а только влияет на концентрацию свободных атомов водорода, вызывая их гибель в объеме по реакции



Об этом говорит тот факт, что повышение температуры фосфора не влияет на ход зависимости падения яркости от концентрации.

При низких температурах углекислый газ влияет на кандолюминесценцию подобно азоту. При температуре 200°C наряду с гибелью атомов в объеме имеет место адсорбция CO₂ на поверхности фосфора, так как при этой температуре меняется характер зависимости яркости от концентрации примеси.

Мы полагаем, что в случае, если примесью являются молекулы кислорода, обладающие большим сродством к электрону, тушение кандолюминесценции происходит в основном в результате адсорбции молекулы кислорода на поверхности фосфора. Это явление обратимое. После прогрева фосфор вновь кандолюминесцирует (в результате прогрева происходит десорбция O₂). Согласно Волькенштейну [6], переход «слабой» связи в «прочную» осуществляется в результате захвата свободного электрона поверхности, поставщиком которого может быть акт (2а). Таким образом, образование ионо-радикала O_{2адс}⁻ влечет за собой уменьшение вероятности реакции (5), а следовательно, и уменьшение интенсивности кандолюминесценции.

В случае, если молекула кислорода адсорбируется на атоме активатора, уменьшается количество центров, могущих ионизироваться, что является дополнительной причиной уменьшения свечения.

Тушение возможно также в результате реакции на поверхности $H_{адс} + O_2 \rightarrow HO_2$, т. е. в результате уменьшения вероятности реакции (3).

Экспериментальные данные показывают, что с повышением температуры фосфора увеличивается концентрация кислорода, при которой происходит полное тушение фосфора.

В данном случае имеет место, вероятно, изменение соотношения между «слабой» и «прочной» связью. В соответствии с предположениями Волькенштейна [8], акцепторная примесь уменьшает концентрацию свободных электронов, при этом «прочная» связь уменьшается. Донорная же примесь, наоборот, увеличивает концентрацию электронов и свечение должно увеличиться при этом. Такая зависимость наблюдалась нами в случае примеси водорода. (В случае водорода возможно также увеличение концентрации свободных атомов H). При повышении температуры увеличивается концентрация электронов, что способствует адсорбции примесных молекул. В результате для тушения кандолюминесценции при повышенной температуре необходимо большее количество кислорода.

При повышении температуры фосфора увеличивается концентрация свободных электронов, а вместе с этим увеличивается каталитическая

активность и адсорбционная способность кристалла. Последнее вызывает увеличение интенсивности кандалюминесценции, что хорошо согласуется с данными эксперимента (рис. 6, 1). Понижение интенсивности кандалюминесценции с дальнейшим увеличением температуры связано главным образом с температурным гашением люминесценции. Интересно отметить, что аналогичные результаты получены в работе [9] при изучении радикалолюминесценции под действием активного азота.

В результате адсорбции возможно создание адсорбированными частицами поверхностного заряда, вызывающего смещение уровня Ферми, от положения которого на поверхности кристалла зависит интенсивность кандалюминесценции [10]. При этом должно иметь место противоположное действие акцепторных и донорных примесей, что нами в последнее время было обнаружено на примере O_2 и CO .

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Семенов. Цепные реакции. ОНТИ, 1934.
2. В. А. Соколов, УФН, 47, 537, 1952.
3. А. Н. Горбань, В. А. Соколов. Опт. и спектр. 7, 815, 1959.
4. А. Н. Горбань, В. А. Соколов. Опт. и спектр. 7, 569, 1959.
5. А. Н. Горбань, Ф. Ф. Волькенштейн, В. А. Соколов. Сб. «Поверхностные свойства полупроводников», 179, Изд. АН СССР, 1962.
6. Ф. Ф. Волькенштейн. Электронная теория катализа на полупроводниках. Изд. АН СССР, 1960.
7. О. Г. Брик. Изв. ТПИ. 138, 265, 1965.
О. Г. Брик. Настоящий сборник, стр. 26.
8. Ф. Ф. Волькенштейн. Проблемы кинетики и катализа, 8, 79, 1955.
9. W. Haple, H. Niermann. Z. Naturforsch. 11a, 395, 1956.
10. Ф. Ф. Волькенштейн, А. Н. Горбань, В. А. Соколов. Кинетика и катализ, 4, 24, 1963.