

# Pokroky matematiky, fyziky a astronomie

---

Antonín Bohun

Elektronová emise, luminiscence a zbarvení iontových krystalů

*Pokroky matematiky, fyziky a astronomie*, Vol. 6 (1961), No. 3, 150--153

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/139218>

## Terms of use:

© Jednota českých matematiků a fyziků, 1961

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

# ELEKTRONOVÁ EMISE, LUMINISCENCE A ZBARVENÍ IONTOVÝCH KRYSTALŮ

ANTONÍN BOHUN, Praha

Mezi krystalické polovodiče patří jednak látky s homeopolární vazbou, jako germanium, křemík a sloučeniny prvků III. a V. grupy periodického systému, jednak látky s heteropolární (iontovou) vazbou. O polovodičích s homeopolární vazbou toho bylo u nás napsáno už poměrně dost. Proto si blíže všimneme pouze krystalů druhé skupiny, kterým se obyčejně říká iontové. Patří sem sloučeniny prvků I. a VII. grupy periodického systému (alkalické halogenidy, např. kuchyňská sůl), dále II. a VII. resp. VI. grupy (jako sirníky, kysličníky atd.). Náleží sem i známé ferrity. Jelikož z iontových krystalů jsou nejjednodušší alkalické halogenidy a kromě toho mají řadu dalších vlastností výhodných pro výzkum pevných látek, budu se zde zabývat pouze jimi. Jako příklad jsem volil kuchyňskou sůl (NaCl). Její krychlová mřížka se skládá z kladných iontů sodíku ( $\text{Na}^+$ ) a záporných iontů chloru ( $\text{Cl}^-$ ). Úlohu vazebných sil zde mají převážně síly Coulombovy, založené na vzájemné přitažlivosti kladných a záporných iontů.

Výzkum iontových krystalů se u nás i v zahraničí podstatně rozvinul a přinesl některé nové, především vědecké poznatky zásadního rázu. Přehled o tom podává čistě odborná fyzikální literatura. Pokládáme však za vhodné informovat o nich i naši širší veřejnost.

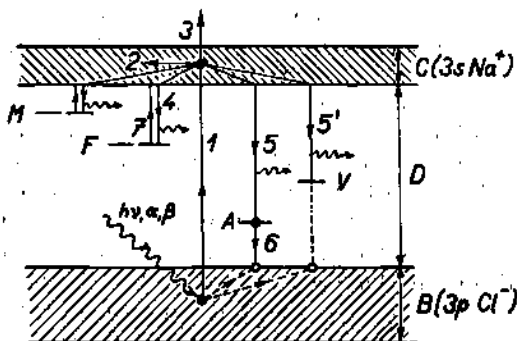
Úvodem připomeňme, že zatím co u polovodičů s homeopolární vazbou se využívá ponejvíce jejich elektrických vlastností, především vodivosti, je praktické využití iontových krystalů založeno hlavně na jejich optických vlastnostech, i když u některých z nich jsou využity též elektrické vlastnosti. Především je to jejich schopnost luminiscenční, známá např. ze stínítek obrazovek televizorů a z lékařských rentgenových prosvěcovacích štítů, dále využitá v zářivkách a indikátorech radioaktivního záření (scintilační počítače, dozimetry). Fotochemické účinky záření na některé látky tvoří podstatu fotografování, skiatronových stínítek atd. Dále je to schopnost některých látek „vypařovat“ za vyšší teploty elektrony (baryové-stronciové oxidové katody v elektronkách a obrazovkách). Konečně uvedme ještě známé využití jejich magnetických vlastností u ferritů (viz *Vesmír* 1958, č. 9).

Přes široké využití iontových krystalů i přes to, že bylo jejich výzkumu věnováno zejména v posledních 40 letech již mnoho úsilí, je nutno přiznat, že fyzikální jevy uvedené v nadpise tohoto článku zůstávají z velké části neobjasněné. Prakticky to znamená, že technologická příprava látek s požadovanými vlastnostmi, např. luminoforu s luminiscenční určitou barvy, je do značné míry stále ještě odkázána na empirii. Kromě toho je nutno hledat látky energeticky účinnější, popřípadě látky s ještě lepšími vlastnostmi, než jsou dosavadní.

Otázka tedy zní: Do jaké míry může dnešní fyzika vysvětlit jevy luminiscence, zbarvení a elektronové emise a co je nutno vykonat, aby dosáhla naznačeného cíle? Při hledání odpovědi je nutno jít tímto směrem: Bylo experimentálně dokázáno, že výše uvedené jevy patří mezi ty, kterým se říká

„citlivé vůči poruchám struktury“. To znamená, že jsou podmíněny jistými poruchami v reálném krystalu, které se někdy nazývají primární. Jsou to: a) elektrony a díry, b) excitony, c) vakance (prázdné mřížkové polohy) a intersticiální ionty (atomy), d) příměsi, e) dislokace a konečně f) fonony (tj. kvanta akustických kmitů). Zmíněné fyzikální jevy pak podle současných teorií mají vznikat tak, že při působení určitých vnějších vlivů na krystal dochází v něm k interakci elektronů nebo děr (primárních poruch uvedených pod a)) s jednou nebo několika dalšími poruchami. Je tedy prvořadým úkolem zjistit, jak tyto interakce v jednotlivých případech vypadají. Pokusíme se to načrtnout na jednoduchém příkladě vzniku zbarvení, luminiscence a elektronové emise nebo vodivosti v krystalu NaCl.

Než přistoupíme k jednotlivým jevům, ukážeme na tomto krystalu krátce, jak vypadá pásové schéma iontových krystalů. Zmínili jsme se už, že ideální krystal soli se skládá z kladných iontů sodíku a záporných iontů chloru. Tyto ionty jsou vždy střídavě umístěny ve všech rozích krychlové krystalové mřížky ve vzdálenosti asi 2,8 Å. V jednom  $\text{cm}^3$  takového krystalu je kolem  $10^{23}$  ( $= N$ ) iontů. To, že ionty  $\text{Na}^+$  a  $\text{Cl}^-$  jsou tak blízko u sebe, vyvolalo dvě věci. Za prvé přešel valenční elektron od atomu sodíku (a to z hladiny  $3s$ ) na atom chloru (na hladinu  $3p$ ), čímž vznikly zmíněné ionty, mající elektronovou konfiguraci stejnou jako vzácné plyny neon a argon. Za druhé se hladiny  $3p$  u  $N$  iontů chloru spojily v jeden pás o  $N$  podhladinách. Říkáme mu pás valenční nebo též základní. Je plně obsazen elektrony (viz obr. 1, pás B). Podobně hladiny  $3s$  na sodíku vytvořily pás zvaný vodivostní, v němž však naopak normálně nejsou žádné elektrony (obr. 1, pás C). To znamená, že krystal je v tomto stavu izolátorem. Jak se z něho stane elektronový polovodič, uvidíme níže. Mezi pásem základním a vodivostním je u NaCl široký pás (asi 9 eV) zakázaných energií, nazývaný zakázaný pás (obr. 1, pás D). Žádný krystal však není ideální. Každý obsahuje primární poruchy. U reálného krystalu s vakancemi nebo příměsemi se následkem toho vytvořily v zakázaném pásu místní záchytné hladiny (na obr. označené  $M$ ,  $F$  a  $V$ ,  $A$ ), na nichž se mohou za jistých teplot zdržovat zachycené elektrony nebo díry. Např. hladiny  $F$  vznikly tím, že jsou v krystalu kladně nabitě vakance po  $\text{Cl}^-$ . Hladiny  $M$  vznikly následkem přítomnosti většího konglomerátu kladných a záporných (po  $\text{Na}^+$ ) vakancí. Naznačené pásové schéma nám



Obr. 1.

umožní pochopit, jak probíhají jednotlivé zde diskutované fyzikální jevy. Obecně řečeno dochází k nim tenkrát, když elektrony přejdou z jedné energetické stavů do druhých. Na obrázku jsou některé z možných přechodů označeny šipkami a číslicemi. Podle nich budeme postupovat při dalším výkladu.

Přechod označený 1 nastává při tzv. buzení krystalu, které se provádí ozářením dostatečně energetickým (s větší energií než 9 eV) zářením elektromagnetickým (UV, rtg, gama) nebo korpuskulárním (elektrony nebo částici-

cemi alfa). Jak patrně z obrázku, je pohlceným zářením vytržen elektron z valenčního pásu (od  $\text{Cl}^-$ ). Při tom nabude dostatečně velké energie, takže se dostane až na ion  $\text{Na}^+$  čili do vodivostního pásu. Nyní záleží už jenom na tom, který z dalších v obr. 1 naznačených pohybů elektron vykoná. Podle toho pak naměříme buď elektronovou vodivost (šipka 2), má-li krystal na sobě vložené napětí asi 100 V/cm, nebo elektronovou emisi (šipka 3), nebo dojde k přilnutí elektronu na záchytnou hladinu (šipka 4), např.  $F$  (což je vlastně interakce elektronu s vakancí po chloru). Tím se vytvoří barevné centrum označované písmenem  $F$ . Je-li takových center v krystalu více než asi  $10^{14}$  v jednom  $\text{cm}^3$ , jeví se krystal  $\text{NaCl}$  ve viditelném světle našemu oku zbarvený žlutohnědě. Příčinou toho je, že lokalizované elektrony pohlcují z dopadajícího světla jenom pás vlnových délek, v našem případě kolem 4650 Å, kterému odpovídá modrozelená barva. Krystal se pak oku jeví v doplňkové barvě, tedy jako žlutohnědý.

Zbývá ještě objasnit luminiscenční proces. Naznačuje jej šipka 5. Podle nejjednodušší teorie dochází k němu takto: Při přechodu 1 se v základním pásu vytvořila kladná díra, neboť z  $\text{Cl}^-$  zůstal neutrální atom chloru. Je-li v krystalu přítomna vhodná příměs, tzv. *aktivátor A* (např. měď nebo stříbro), zaplní se díra elektronem od příměsi (šipka 6), čímž se aktivátor zionizuje. Elektron z vodivostního pásu má pak možnost přeskočit na aktivátor. Při tom vznikne foton, krystal zasvítí. Zdá se, že k luminiscenci může dojít i při přeskočení na záchytnou hladinu (šipka 4) nebo na neutrální chlor, tvořící s vakancí po sodíku dírové centrum  $V$ . Podle druhu přeskočení má luminiscence různé barvy. Příslušné vlnové délky se dají zjistit spektrálním rozбором. Je ještě třeba poznamenat, že právě popsaný luminiscenční proces je pravděpodobně složitější. Na tomto místě však není možno se o tom podrobněji rozepisovat. Shrňme-li tedy jevy, k nimž dochází přímo při procesu buzení, dostáváme tento obrázek: a) pohlceným zářením uvolněné elektrony se buď lokalizovaly na záchytných hladinách a vznikla tak barevná centra (způsobující zbarvení krystalu) popříp. též luminiscence; b) některé z elektronů se dostaly až k povrchu krystalu a daly tak vznik elektronové emisi (popříp. vodivosti); konečně c) elektrony zrekombinovaly v krystalu s ionizovaným aktivátorem za vzniku luminiscence. Je-li přechod 4 skutečně zářivý, měla by se luminiscence vyskytovat i u čistých krystalů. Dále je nutno dodat, že zbarvení může být vyvoláno někdy též příměsí (např. u rubínu chromem v  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) nebo koloidy alkalického kovu (krystal  $\text{NaCl}$  je následkem koloidů sodíku modrý).

Nyní je třeba všimnout si toho, co se stane s elektrony v krystalu po ukončení buzení. Tu rozhoduje, za jaké teploty se buzení provádělo. Při pokojové teplotě zůstane krystal  $\text{NaCl}$  žlutohnědě zbarvený (krystal  $\text{KCl}$  fialově,  $\text{KBr}$  bleděmodře atd.). Zahřejeme-li jej však po několik minut nad  $200^\circ\text{C}$  nebo osvětlíme-li jej intenzivním slunečním nebo jiným světlem (řekneme tomu „bělení“), krystal ztrácí barvu i za pokojové teploty, až se úplně odbarví. Při zahřívání lze pozorovat luminiscenci (nazývanou obyčejně termoluminiscenci) a současně, jak jsem ukázal, též emisi elektronů (termoemisi). Jaké interakce proběhly zde? Viděli jsme, že při přechodu 1 jsme museli elektronu dodat poměrně velkou energii, nejméně rovnou šířce zakázaného pásu. Při přechodu 7 stačí dodat energii značně menší (asi čtvrtinu až pětinu předchozí), což je už možné provést buď tepelně nebo světelně (čili interakcí fononu nebo fotonu s elektronem v barevném centru). Jakmile se však elektron dostane do vodivostního pásu, má stejnou volbu přechodů jako v případě buzení a můžeme

opět dostat emisi nebo luminiscenci (tedy procesy označené šipkami 2, 3, 4 a 5). Podobného efektu lze docílit tlakem na krystal (dochází k interakci dislokací s elektronem barevného centra) a někdy i elektrickým polem (elektroluminiscence) nebo ultrazvukem (fonoluminiscence).

Z popsanych procesů je myslím dostatečně jasno, proč může existovat úzká spojitost mezi zbarvením, luminiscencí a elektronovou emisí. V řadě případů jsme ji skutečně experimentálně dokázali. Pokud se vyskytly odchylky, podařilo se nám je v některých případech vysvětlit, jiné jsou dále zkoumány.

To, co jsme v krátkosti ilustrovali pro krystal NaCl, se v podstatě, ovšem s příslušnými obměnami, odehrává i v jiných druzích krystalů. Avšak už např. to, že se krystal skládá místo z jednocenných iontů z dvojmocných (např. ZnS), podstatně komplikuje situaci a vysvětlení není už tak jednoduše možné.

V závěru alespoň heslovitě upozorníme na některé závažnější problémy, před kterými dnes stojí ta část fyziky a chemie pevných látek, která se zabývá iontovými krystaly.

a) Řekli bychom, že skoro nejdůležitějším úkolem je příprava velmi čistých nebo definovaně znečištěných krystalů. S tím úzce souvisí úloha, nalézt nové metody na určování co nejmenších stop nečistot a na měření koncentrace nej-různějších příměsí v iontových krystalech.

b) U zbarvení jde o zjištění podstaty dnes už velkého počtu druhů barevných center, jinak řečeno o vypracování modelů těchto center. K tomu se druzí otázky spojené se změnou energetických poměrů u atomů či iontů příměsí, vestavěných do krystalové mříže.

c) Při studiu mechanismu elektronových emisí u iontových krystalů je prvořadým problémem objasnit úlohu výstupní práce.

d) U luminiscence jde mimo problém uvedený pod bodem b) ještě o objasnění mechanismu přenosu excitační energie krystalem a elementárního mechanismu různých druhů luminiscence a o vypracování modelů luminiscenčních center.

e) V neposlední řadě je zde naléhavá nutnost vypracovat nové metody na zkoumání fyzikálních a chemických vlastností iontových krystalů a sestavit mnohem citlivější přístroje na měření absorpce, vodivosti atd. než jsou dosavadní. Často je totiž zapotřebí měřit na hranici citlivosti dnešních měřicích přístrojů.

Z výše nastíněných průběhů elektronových jevů v iontových krystalech je jasně patrné, že tyto jevy spolu vnitřně úzce souvisí a že je tedy nutno jejich studium provádět komplexně, tj. měřit co nejvíce jevů současně na též materiálu a za týchž podmínek.