Доклады Академии Наук СССР
1948. Том LX, № 3

ФИЗИКА

Э. И. АДИРОВИЧ

КИНЕТИКА ПОСЛЕСВЕЧЕНИЯ КРИСТАЛЛОФОСФОРОВ

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 26 II 1948)

1. Система дифференциальных уравнений кинетики послесвечения кристаллов была впервые написана Д. И. Блохинцевым ([1]) и затем в несколько измененном виде де-Гроотом ([2]). Эта система

$$dN/dt = p\nu - A_1 Nn - A_2 N(\nu_1 - \nu), \quad dn/dt = -A_1 Nn,$$
$$d\nu/dt = -p\nu + A_2 N(\nu_1 - \nu), \quad n = \nu + N \tag{1}$$

исследована в ряде работ по затуханию кристаллофосфоров ([3,4] и др.). С помощью предположения

$$dN/dt \ll dn/dt \sim d\nu/dt, \tag{2}$$

основанного на физических соображениях о природе процесса, она была впервые решена автором ([5,6]). Для частного случая $A_1 = A_2$ Классенс и Визе ([7]) нашли точное решение, выражаемое почти на всем его протяжении гиперболой второго порядка. Ниже проводится строгое математическое рассмотрение задачи и показывается, что во всех случаях, когда имеет место длительное послесвечение фосфора, общее решение системы (1) совпадает с найденным нами ранее решением всюду, за исключением краткой начальной спонтанной стадии. Рассматривается также кинетика и длительность спонтанного послесвечения, исследованная ранее лишь для частного случая так называемого полного возбуждения ([8]).

2. Вводя безразмерные переменные $x = n/\nu_1$, $y = N/\nu_1$, $z = \nu/\nu_1$, исключая z и производя предложенную Классенсом и Визе замену переменных $x = x$, $u = y/x$, приходим к уравнениям

$$D_1 x^2\, du/dx - D_2 - p + p/u - (D_1 - D_2)(1-u)x = 0, \tag{3}$$

$$dx/dt = -D_1 u x^2, \tag{4}$$

где $D_1 = A_1\nu_1$, $D_2 = A_2\nu_1$. Первое из этих уравнений определяет геометрический, а второе — кинематический интегралы движения в фазовой плоскости x, u. Ищем решение уравнения (3) в виде

$$U = \frac{p(1+\alpha)}{D_1 x + D_2(1-x) + p}, \tag{5}$$

где α — малое число, которое мы оставляем пока неопределенным. Обозначим $\varphi(x, \alpha)$ результат подстановки функции U в левую часть

БИБЛИОТЕКА
ЛГУ
ПЕРИОДИКА

уравнения (3). Непосредственной подстановкой убеждаемся в том, что при $x \leqslant 1 + p / D_2$

$$\varphi(x,0) > 0 \text{ при } D_1 > D_2, \qquad \varphi(x,0) < 0 \text{ при } D_1 < D_2. \tag{6}$$

Если же положить

$$\alpha = p / D_2 \text{ при } D_1 > D_2, \qquad \alpha = -p / D_1 \text{ при } D_1 < D_2, \tag{7}$$

то

$$\varphi(x,\alpha) < 0 \text{ при } D_1 > D_2, \qquad \varphi(x,\alpha) > 0 \text{ при } D_1 < D_2. \tag{8}$$

Эти оценки справедливы равномерно относительно x в интервале $0 \leqslant x \leqslant 1 + p / D_2$, если только p / D достаточно мало*. Тем самым доказано, что

$$u = \frac{p}{D_1 x + D_2 (1 - x) + p}, \qquad U = \frac{p(1+\alpha)}{D_1 x + D_2 (1 - x) + p}, \tag{9}$$

где α определяется (7), являются в промежутке $(0, 1 + p / D_2)$ мажорантной и минорантной функциями точного решения, обращающего в нуль левую часть уравнения (3). Следовательно, при

$$p / D \ll 1 \tag{10}$$

функция

$$u = \frac{p}{D_1 x + D_2 (1 - x) + p} \tag{11}$$

является в промежутке $0 \leqslant x \leqslant 1 + p / D_2$ приближенным решением уравнения (3), причем относительная погрешность решения не превышает p / D.

Подставляя u из (11) в уравнение (4) и решая его, приходим к уравнению

$$(1 - \gamma) \log \frac{x_0}{x} + \left(\gamma + \frac{p}{D_1}\right)\left(\frac{1}{x} - \frac{1}{x_0}\right) = pt, \tag{12}$$

определяющему x как неявную функцию t. Точное решение содержится между функцией $x(t)$, определяемой из (12), и функцией $x_1(t)$, которую получим, если в (12) заменим p справа на $p(1 + \alpha)$. Найденное нами ранее выражение

$$(1 - \gamma) \log \frac{x_0}{x} + \gamma\left(\frac{1}{x} - \frac{1}{x_0}\right) = pt \tag{13}$$

апроксимирует решение с той же степенью точности.

Неравенство (10) означает, что среднее время жизни электрона на уровне прилипания гораздо больше длительности жизни электрона проводимости

$$\tau = 1 / p \gg 1 / D > t_0. \tag{14}$$

Это есть необходимое и достаточное условие того, что кристаллофосфор обладает послесвечением заметной длительности.

Найденное решение описывает кинетику чисто вынужденного послесвечения (фосфоресценцию) ([9]); при $T = 0$ оно обращается в $u = 0$, $x = x_0$. Согласно (11) режим чистой фосфоресценции будет осуществлен лишь при таких начальных условиях, когда

$$\frac{y_0}{x_0} = u_0 = \frac{p}{D_1 x_0 + D_2 (1 - x_0) + p}; \tag{15}$$

* D обозначает меньший из коэффициентов D_1 и D_2.

т. е. лишь тогда, когда в фосфоре с самого начала создана малая „квазистационарная“ ($dy/dt \ll dx/dt$) концентрация фотоэлектронов *. Однако в общем случае, например с помощью достаточно интенсивного облучения, в кристаллофосфоре может быть создана начальная концентрация свободных электронов, значительно превышающая px_0/D. Для выяснения кинетики электронных переходов при этих условиях необходимо найти общее решение системы (1), зависящее от двух независимых значений начальных концентраций x_0 и y_0.

3. Запишем уравнения (1) в виде

$$\frac{dy}{dx} = 1 - \gamma + \gamma \frac{1+y}{x} - \frac{p}{D_1} \frac{x-y}{xy}, \qquad \frac{dx}{dt} = -D_1 xy. \tag{16}$$

При абсолютном нуле $p=0$; с помощью замены переменных $(1+y)/x = \xi$ находим

$$y = C_1 x^{\gamma} + x - 1, \qquad \int \frac{dx}{x(C_1 x^{\gamma} + x - 1)} = C_2 - D_1 t, \tag{17}$$

где C_1 и C_2 — константы интегрирования.

При насыщении фосфоресценции, соответствующем при $T=0$ полному возбуждению, $z_0 = \nu_0/\nu_1 = 1$, $C_1 = (y_0 + 1 - x_0)/x_0^{\gamma} = (y_0 + z_0 - x_0)/x_0^{\gamma} = 0$ (см. (1)), и интегрирование в (17) приводит к случаю, рассмотренному в ([8]). При неполном возбуждении кинетика послесвечения осложняется параллельно протекающим конкурирующим процессом прилипания свободных электронов. Поскольку уравнения (17) выражают общее решение системы (1), кинетика послесвечения при абсолютном нуле исчерпывается ими.

При $T \neq 0$ уравнения (17) приближенно выражают общее решение до тех пор, пока

$$(1-\gamma)\frac{xy}{x-y} + \gamma \frac{1+y}{x-y} y \gg \frac{p}{D_1}. \tag{18}$$

Подставляя значение y из (17) в (18) и усиливая неравенство, находим, что до тех пор, пока

$$y \gg p/D_1, \tag{19}$$

вынужденный процесс составляет лишь малую поправку к спонтанному послесвечению. Следовательно, создаваемые в фосфоре высокие ($\gg p/D$) концентрации фотоэлектронов быстро релаксируют по закону, близкому к (17). Можно показать, что любая начальная концентрация свободных электронов спадает до значения $\sim 10\ p/D_1$ за время $\sim 10/D$. Если

$$p/D \ll 10^{-3}, \tag{20}$$

то за время $< 1/p$, за которое успевает высветиться лишь небольшая часть светосуммы фосфоресценции, в кристалле устанавливается концентрация свободных электронов, практически не отличающаяся от (11), где $u = y/x$. Тем самым доказывается, что при выполнении (20) общее решение системы (1), соответствующее любым значениям начальных концентраций y_0 и x_0, совпадает с (12) всюду, за исключением кратковременного начального участка с длительностью $< 1/p$.

4. Невыполнение (20) означает переход фосфора в верхнее моментальное состояние, когда послесвечение не может быть разделено на две стадии — спонтанную и вынужденную, различного порядка дли-

* Так как $x_0 = y_0 + z_0$, а z_0 не может превышать единицы, то условие чистой фосфоресценции $y/x < p/D$ может быть осуществлено лишь при $x < 1 + p/D$, что и было получено формально при выводе.

тельности. Отношение p/D, значение которого определяет режим послесвечения фосфора, может быть представлено через параметры фосфора в явном виде и оказывается универсальной функцией, не зависящей от детальной структуры кристаллической решетки и дефектов, обусловливающих появление локальных состояний. Это позволяет найти условие для температур, соответствующих режиму длительного послесвечения ([10]).

Рассмотрим кристаллофосфор в состоянии термодинамического равновесия. Из условия детального баланса между зоной проводимости и уровнями прилипания $p\nu = A_2 N(\nu_1 - \nu)$ следует, что

$$\frac{p}{A_2} = \frac{N(\nu_1 - \nu)}{\nu}. \tag{21}$$

Правая часть (21) может быть вычислена по статистике Ферми, причем плотность состояний равна

$$g(\mathscr{E}) = \begin{cases} \frac{4\pi}{h^3}(2m)^{3/2}\sqrt{\mathscr{E}} \text{ при } \mathscr{E} > 0, \\ \nu_1\delta(\mathscr{E} + \varepsilon) + n_1\delta(\mathscr{E} + E) \text{ при } \mathscr{E} < 0. \end{cases} \tag{22}$$

Здесь $-\varepsilon$ и $-E$, соответственно, расстояния уровней прилипания и уровней активатора от дна зоны проводимости. Заменяя распределение Ферми в зоне распределением Максвелла, находим

$$N = \int_0^\infty g(\mathscr{E}) f(\mathscr{E})\, d(\mathscr{E}) = 2\left(\frac{2\ mkT}{h^2}\right)^{3/2} e^{\zeta/kT}, \quad \nu = \frac{\nu_1}{e^{-(\varepsilon+\zeta)/kT} + 1}. \tag{23}$$

Из (23) и (21) следует, что

$$\frac{p}{A_2} = 2\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} e^{-\varepsilon/kT}, \text{ т. е. } \frac{p}{D} = \frac{2r}{\nu_1}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} e^{-\varepsilon/kT}, \tag{24}$$

где $r = 1$, если $A_2 < A_1$, и $r = \gamma$, если $A_2 > A_1$.

При $\varepsilon = 0{,}5$ eV, $\nu_1 \sim 10^{18}$ см$^{-3}$ и $r \sim 1$ условие режима длительного послесвечения (20) выполняется до $\sim 450°$ K. Экспоненциальный множитель в (24) делает отношение p/D малочувствительным к значениям ν_1 и r и обеспечивает возможность осуществления при достаточном охлаждении длящегося процесса и в фосфорах с очень мелкими уровнями прилипания. Кинетика электронных процессов в простой зонной модели в условиях, когда осуществлен режим длительного послесвечения, исчерпывается выражениями (12) и (17), а высвечивание почти всей светосуммы происходит по элементарному закону затухания ([5], [6], [11])

$$B = \frac{z^2 L^2}{\gamma + z(1-\gamma)L}, \qquad \theta = (1-\gamma)\log\frac{1}{L} + \frac{\gamma}{z}\left(\frac{1}{L} - 1\right). \tag{25}$$

Физический институт
им. П. Н. Лебедева
Академии Наук СССР

Поступило
26 II 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Д. И. Блохинцев, ЖЭТФ, **7**, 1242 (1937). [2] W. de Groot, Physica, **6**, 275 (1939). [3] Д. И. Блохинцев, Изв. АН СССР, сер. физ., **9**, 391 (1945). [4] J. T. Randall and M. H. F. Wilkins, Proc. Roy. Soc., A, **184**, 366, 390 (1945). [5] Э. И. Адирович, ДАН, **53**, 317 (1946). [6] Э. И. Адирович, Изв. АН СССР, сер. физ., **10**, 467 (1946). [7] H. A. Klassens and M. E. Wise, Nature, **158**, 433 (1946). [8] Э. И. Адирович, ДАН, **57**, 133 (1947). [9] S. I. Wawilow, Sow. Phys., **5**, 369 (1934). [10] Handb. Exp. Phys., **23**, 1928. [11] Э. И. Адирович, ЖЭТФ, **18**, 58 (1948).