

Э. И. АДИРОВИЧ

МЕХАНИЗМ ИОНИЗАЦИИ И ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ  
ФОТОПРОВОДИМОСТИ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КРИСТАЛЛОВ

(Представлено академиком

С. И. Вавиловым

19 XII 1950)

1. Температурная зависимость фотопроводимости и люминесценции кристаллофосфоров должна существенно зависеть от того, происходит ли фотоионизация центров свечения непосредственно в акте абсорбции кванта возбуждающего света (одностадийная ионизация) или же в результате дополнительной термической активации возбужденного центра свечения (двухстадийная ионизация) (1). В первом случае стационарный режим в кристалле при возбуждении светом в полосе поглощения активатора описывается уравнениями \*

$$\begin{aligned} dn/dt = \rho L (n_1 - n) - A_1 N n = 0, \quad dv/dt = -p v + A_2 N (v_1 - v) = 0, \\ v + N = n, \end{aligned} \quad (1)$$

а во втором случае — уравнениями

$$\begin{aligned} dn^*/dt = \rho L (n_1 - n) + A_1 N n - (b + g) n^*, \quad dn/dt = b n^* - A_1 N n = 0, \\ dv/dt = -p v + A_2 N (v_1 - v) = 0, \quad v + N = n. \end{aligned} \quad (2)$$

Заметив, что уравнения (2) переходят в уравнения (1) при  $b = g$  и исключении  $n^*$ , и, следовательно, то же справедливо для их решений, мы можем ограничиться рассмотрением системы (2).

В режиме слабого возбуждения:

$$n \ll n_1, \quad v \ll v_1, \quad (3)$$

фотопроводимость  $\sigma = e_0 u N$ , определяемая из (2), равна

$$\sigma = e_0 u \sqrt{\frac{2 b_0 a}{A_1 g v_1}} \left( \frac{2 \pi m k T}{h^2} \right)^{3/4} e^{-(\varepsilon + \varepsilon') / 2 k T}. \quad (4)$$

Здесь

$$\begin{aligned} p = p_0 e^{-\varepsilon / k T}, \quad b = b_0 e^{-\varepsilon' / k T}, \\ \frac{p}{A_2} = 2 \left( \frac{2 \pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\varepsilon / k T}. \end{aligned} \quad (5)$$

Полагая в (4)  $b = g$ , находим выражение для стационарной фотопроводимости, соответствующее механизму одностадийной ионизации:

$$\sigma = e_0 u \sqrt{\frac{2 a}{A_1 v_1}} \left( \frac{2 \pi m k T}{h^2} \right)^{3/4} e^{-\varepsilon / k T}. \quad (6)$$

\* Обозначения см. в (1). В отличие от (1), коэффициент абсорбции обозначен  $\rho$ , а интенсивность падающего света  $L$ .

Из (5) и (6) следует, что энергия активации

$$\varepsilon_1 = -2k \frac{d \ln \sigma}{d(1/T)}, \quad (7)$$

определяемая по температурной зависимости стационарной фотопроводимости фосфора, равна  $\varepsilon$  при одностадийной ионизации и равна  $\varepsilon + \varepsilon'$  при двухстадийной ионизации.

2. В нестационарных условиях затухания послесвечения и фотопроводимости, когда производные в (1) и (2), вообще говоря, не равны нулю, решение этих систем уравнений приводит к следующим выражениям для интенсивности люминесценции:

$$I = \frac{\gamma v_1}{p t^2}, \quad I = \frac{\gamma v_1}{p G t^2}, \quad (8)$$

где

$$\gamma = \frac{A_2}{A_1}, \quad G = \frac{g}{g+b}. \quad (9)$$

Первое уравнение (8) относится к случаю одностадийной, второе — к случаю двухстадийной ионизации.

Если  $g \gg b$ , т. е.  $G \approx 1$ , то оба уравнения (8) совпадают, и энергия активации  $\varepsilon_2$ , определяемая из наклона кривых затухания в координатах  $t, I^{-1/2}$ ,

$$\varepsilon_2 = 2k \frac{d \ln (t \sqrt{I})}{d(1/T)}, \quad (10)$$

равна  $\varepsilon$  как при одностадийной, так и при двухстадийной ионизации. Если же осуществлен тепловой барьер на уровнях возбуждения центров свечения, то энергия активации, соответствующая механизму двухстадийной ионизации, равна уже не  $\varepsilon$ , а  $\varepsilon - \varepsilon'$ , так как при  $G \approx g/b$ , соответствующем  $G \ll 1$ , в  $I$  входит отношение  $b/p \sim e^{(\varepsilon - \varepsilon')/kT}$ .

Следовательно, если в кристаллофосфорах имеет место прямая фотоионизация, то значения энергии активации, определяемые из измерения температурного хода фотопроводимости в стационарных условиях ( $\varepsilon_1$ ) и из кривых затухания ( $\varepsilon_2$ ), должны совпадать. Если же фотоионизация происходит в результате фотовозбуждения центра и последующего теплового вырывания электрона с уровня возбуждения, то  $\varepsilon_2 \neq \varepsilon_1$ .

3. Полученные выше результаты относятся к идеальному кристаллофосфору, в котором все центры свечения предполагаются одинаковыми, а все уровни прилипания — расположенными на одном расстоянии от дна зоны проводимости. В реальных кристаллофосфорах возможно существование различных центров свечения с энергиями термической ионизации из возбужденного состояния, равными  $\varepsilon'_1, \varepsilon'_2, \dots$ , а также различных мест прилипания электронов, с энергиями связи  $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots$ .

Вместо уравнений (1) и (2) в таком случае имеют место уравнения

$$dn_i/dt = a_i - A_{1i} N n_i = 0, \quad dv_j/dt = -p_j v_j + A_{2j} v_{1j} N = 0,$$

$$\sum_j v_j + N = \sum_i n_i \quad (11)$$

и

$$dn_i^*/dt = a_i + A_{1i} N n_i - (b_i + g_i) n_i^* = 0, \quad dn_i/dt = b_i n_i^* - A_{1i} N n_i = 0, \quad (12)$$

$$dv_j/dt = -p_j v_j + A_{2j} v_{1j} N = 0, \quad \sum_j v_j + N = \sum_i n_i.$$

Эти уравнения написаны сразу для случая слабого возбуждения.

При  $b_i = g_i$  и исключении всех  $n_i^*$  уравнения (12) и их решение переходят, соответственно, в систему (11) и ее решение.

Из (12) находим:

$$N^2 \left[ 1 + \frac{1}{2} \left( \frac{h^2}{2\pi m k T} \right)^{3/2} \sum_j \nu_{1j} e^{\varepsilon_j / kT} \right] = L \sum_i \frac{\rho_i n_{1i} b_{0i}}{A_{1i} g_i} e^{-\varepsilon'_i / kT}. \quad (13)$$

Основными членами в (13) являются: слева слагаемое с наибольшим значением  $\varepsilon_j$  в показателе, а справа — слагаемое с наименьшим значением  $\varepsilon'_i$  в показателе.

Следовательно, формулы (4) и (6) остаются справедливыми и для реальных кристаллофосфоров, только  $\varepsilon$  и  $\varepsilon'$  в них означают соответственно максимальную энергию прилипания электрона и минимальную энергию термической ионизации центра свечения.

4. Решая кинетические уравнения для послесвечения реального кристаллофосфора с помощью метода квази-стационарных концентраций, получаем

$$I = \frac{p_\beta \nu_\beta}{A_{2\beta \nu_{1\beta}}} \sum_i A_{1i} G_i n_i, \quad (14)$$

где величины с индексом  $\beta$  относятся к самым глубоким уровням прилипания (с наибольшим  $\varepsilon$ ). Все остальные уровни не влияют на решение вследствие квази-стационарности их режима (1).

Если в сумме, стоящей справа, все  $G_i = 1$ , то температурная зависимость входит только через  $p_\beta$  и, следовательно, энергия активации  $\varepsilon_2 = \varepsilon$ . Так как условие  $G_i = 1$  означает и формальный переход к механизму одностадийной ионизации и снятие теплового барьера при двустадийной ионизации, то результат  $\varepsilon_2 = \varepsilon$  относится к обоим этим случаям.

Если же тепловой барьер устранен не для всех центров свечения, то, очевидно, он будет наибольшим для центров с минимальной энергией термической ионизации из возбужденного состояния ( $\varepsilon'_i = \varepsilon'$ ), так как

$$G_i = \frac{g_i}{g_i + b_i} = \frac{1}{1 + \frac{b_{0i}}{g_i} e^{-\varepsilon'_i / kT}}. \quad (15)$$

Можно показать, что

$$n_i \sim \frac{b_i}{g_i} [f(t)]^{A_{1i} G_i}, \quad (16)$$

где  $f(t)$  — монотонно убывающая функция времени, меньшая единицы, одинаковая для всех  $n_i$ .

Обозначим через  $n_\alpha$  — концентрацию ионизованных центров с минимальным  $\varepsilon'$ . Из (5), (9) и (16) следует, что все концентрации  $n_i$  ( $i \neq \alpha$ ), которые и в начальный момент послесвечения были  $\ll n_\alpha$ , затухают гораздо быстрее, чем  $n_\alpha$ , и, следовательно, при слабом возбуждении

$$\sum_{i \neq \alpha} n_i \ll n_\alpha. \quad (17)$$

Экспоненциальная зависимость в (16) позволяет ограничиться в сумме, стоящей справа в (14), одним членом

$$I \approx \frac{p_\beta \nu_\beta}{A_{2\beta \nu_{1\beta}}} A_{1\alpha} G_\alpha n_\alpha, \quad (18)$$

причем

$$G_{\alpha} \approx g_{\alpha}/b_{\alpha}. \quad (19)$$

Выражение (18) содержит отношение

$$\frac{P_{\beta}}{b_{\alpha}} = \frac{P_{\beta 0}}{b_{\alpha 0}} e^{-(\varepsilon - \varepsilon')/kT}, \quad (20)$$

т. е. так же, как и для идеального кристаллофосфора  $\varepsilon_2 = \varepsilon - \varepsilon'$ .

Полученные результаты показывают, что сравнение значений энергии активации, полученных из температурной зависимости стационарной фотопроводимости и из температурной зависимости затухания люминесценции, могут служить экспериментальным критерием в вопросе о механизме электронных процессов в кристаллофосфорах.

5. Заметим, что полученные выше результаты объясняют также экспериментальные данные В. В. Антонова-Романовского<sup>(2)</sup>, получившего на образце ZnS·Cu в широком интервале температур одно и то же значение энергии прилипания электрона, равное 1,1 эв. Результат В. В. Антонова-Романовского вовсе не означает, что в этом образце случайно оказались уровни прилипания только одного типа. Этого заведомо не может быть, так как при изменении температуры от 25 до 262 °С характеристическое время фосфоресценции изменяется согласно формуле  $\tau = \tau_0 e^{\varepsilon/kT}$  в  $10^8$  раз (при  $\varepsilon = 1,1$  эв) и, следовательно, фосфор только с такими уровнями прилипания не мог бы обладать длительным заметным послесвечением и при 25 °С и при 262 °С. Результат В. В. Антонова-Романовского обусловлен тем, что, по самому существу применявшейся им методики определения  $\varepsilon$ , измерения его относятся к очень далеким (гиперболическим) стадиям послесвечения, где, как это следует из сказанного выше, режим послесвечения заведомо определяется только самыми глубокими уровнями прилипания. Полученное из опыта значение  $\varepsilon = 1,1$  эв — это максимальная энергия прилипания электрона в исследованном образце. Эти опытные данные В. В. Антонова-Романовского подтверждают полученные выше теоретические результаты и находят в них свое истолкование.

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

Поступило  
7 XII 1950

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Э. И. Адирович, Изв. АН СССР, сер. физ., **13**, 101 (1949); ДАН, **56**, 579 (1947); **57**, 25 (1947). Тр. ФИАН, **5**, 387 (1950). <sup>2</sup> В. В. Антонов-Романовский, ДАН, **17**, 95 (1937).