

Э. И. АДІРОВИЧ

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 поглощения 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 *

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

а во втором случае — уравнениями

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

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 поглощения обозначен ρ , 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 ε при одностадийной ионизации и равна $\varepsilon + \varepsilon'$ при двустадийной 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 двустадийной ионизации.

Если $g \gg b$, т. е. $G \approx 1$, то оба уравнения (8) совпадают, и энергия активации ε_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 ε как при одностадийной, так и при двустадийной ионизации. Если же осуществлен тепловой барьер на уровнях возбуждения центров свечения, то энергия активации, соответствующая механизму двустадийной ионизации, равна уже не ε , 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 (ε_1) и из кривых затухания (ε_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:

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

Основными членами в (13) являются: слева слагаемое с наибольшим значением ε_j в показателе, а справа — слагаемое с наименьшим значением ε'_i в показателе.

Следовательно, формулы (4) и (6) остаются справедливыми и для реальных кристаллофосфоров, только ε и ε' 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

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

где величины с индексом β относятся к самым глубоким уровням прилипания (с наибольшим ε). 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_β 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_α — концентрацию ионизованных центров с минимальным ε' . 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_α , 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

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

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⁽²⁾, 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 °C 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 °C и при 262 °C. Результат В. В. Антонова-Романовского обусловлен тем, что, по самому существу применявшейся им методики определения ε , 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

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