Доклады Академии наук СССР
1955. Том 101, № 4

ФИЗИКА

Ч. Б. ЛУЩИК

К ТЕОРИИ ТЕРМИЧЕСКОГО ВЫСВЕЧИВАНИЯ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 27 XI 1954)

Теория метода термовысвечивания после работ Рэндалла (1) и В. В. Антонова-Романовского (2) не получила сколько-нибудь существенного развития. Между тем ряд весьма важных вопросов в указанных работах не был рассмотрен. В частности, не выяснены оптимальные условия опыта. До сих пор отсутствуют простые, но достаточно точные методы определения по данным термовысвечивания основных тепловых характеристик центров захвата E_T и p_0, входящих в выражение для вероятности тепловой ионизации центров захвата $p = p_0 \exp(-E_T/kT)$. В настоящей работе делается попытка дать ответ на эти вопросы.

Рассмотрим случай, когда вероятность повторных локализаций электронов на центрах захвата мала по сравнению с вероятностью их рекомбинации с ионизованными центрами свечения. При выполнении указанного условия кривая термовысвечивания реального фосфора представляет собой суперпозицию ряда пиков термовысвечивания, форма каждого из которых при постоянной скорости нагрева $\beta_0 = dT/dt$ дается выражением

$$I = n_0 p_0 \exp\left\{-\frac{E_T}{kT} - \frac{p_0}{\beta_0}\int_0^T \exp\left(-\frac{E_T}{kT}\right) dT\right\}. \qquad (1)$$

Здесь n_0 — полная светосумма, запасаемая на уровнях захвата данной глубины. Из соотношения (1) могут быть рассчитаны представляющие для экспериментатора интерес величины: дисперсия, разрешающая способность и светосила метода термовысвечивания.

1. Дисперсия. За дисперсию метода термовысвечивания примем величину $D = dT_m/dE_T$, которая характеризует, насколько далеко отстоят друг от друга максимумы пиков термовысвечивания T_m при определенной разности тепловых энергий ионизации соответствующих центров захвата. Из условия $dI/dT_{T=T_m} = 0$ имеем

$$E_T = kT_m \ln\left(\frac{p_0}{\beta_0}\frac{kT_m^2}{E_T}\right), \qquad (2)$$

$$\frac{kT_m^2}{E_T} = \frac{\int_{T_m}^{\infty} I(T)\,dT}{I_m} \cong T_2 - T_m = \delta_2. \qquad (3)$$

Здесь T_2 — температура на спадающей части пика термовысвечивания, при которой $I = 0{,}5\ I_m$.

Из (2) и (3) получаем

$$E_T = kT_m \ln\left(\frac{p_0}{\beta_0}\delta_2\right), \qquad (4)$$

следовательно,

$$D = \frac{dT_m}{dE_T} \cong \frac{1}{k} \frac{1}{\ln\left(\frac{p_0}{\beta_0}\delta_2\right)}. \quad (5)$$

Таким образом, дисперсия метода термовысвечивания практически постоянна по всему энергетическому спектру. Из соотношения (5) следует также, что дисперсия метода растет при увеличении скорости нагрева. Поэтому в тех случаях, когда исследуются малые изменения E_T в зависимости от различных факторов (например, от концентрации активатора), следует работать с большими скоростями нагрева.

2. Разрешающая способность. Так как при изменении скорости нагрева меняется не только дисперсия, но и форма пиков термовысвечивания (в частности, их полуширина δ), то увеличение дисперсии может не вести к увеличению разрешающей способности метода, которую естественно характеризовать величиной $R = D/\delta$, т. е. величиной, обратной той минимальной разности E_T, которая еще может быть разрешена методом термовысвечивания *. Пренебрегая асимметрией пиков термовысвечивания при $I = 0{,}5\, I_m$, полагаем $\delta \cong 2\delta_2$. Тогда из (3) и (4) имеем

$$\delta = \frac{2E_T}{k\left[\ln\left(\frac{p_0}{\beta_0}\delta_2\right)\right]^2}. \quad (6)$$

Следовательно,

$$R = \frac{1}{2E_T} \ln\left(\frac{p_0}{\beta_0}\delta_2\right). \quad (7)$$

Из (7) следует, что разрешающая способность метода непостоянна по энергетическому спектру: при увеличении E_T разрешающая способность уменьшается. Особенно же важный вывод из соотношения (7) заключается в том, что R растет при уменьшении β_0. Поэтому в тех случаях, когда необходимо иметь высокую разрешающую способность, следует работать при малых скоростях нагрева. На это обстоятельство указывалось ранее в некоторых экспериментальных работах (см., например, [3]), однако зависимость R от β_0 в явном виде получена не была. Из соотношений (7) и (4) может быть рассчитана величина минимальной разности E_T, которая еще может быть разрешена методом термовысвечивания:

$$\Delta E_T = R^{-1} = 2kT_m. \quad (8)$$

Если $\Delta E_T < 2kT_m$, то электроны из центров захвата обоих типов освобождаются при температуре T_m в сравнимых количествах, и пики термовысвечивания перестают разрешаться. Из (8) может быть получена абсолютная величина ΔE_T. При $\beta_0 = 0{,}1$ град/сек в области $E_T = 0{,}5$ эв $\Delta E_T = 0{,}04$ эв.

3. Светосила. Основная трудность экспериментального получения кривых термовысвечивания состоит в регистрации весьма слабых световых потоков. Поэтому очевидно, что желательно работать в условиях, обеспечивающих большую светосилу метода термовысвечивания. За светосилу метода естественно принять величину $P = I_m/n_0$, не зависящую от условий возбуждения. Из (3) и (4), пренебрегая асимметрией пиков термовысвечивания, имеем

$$I_m = n_0\beta_0 \frac{k}{2E_T} \ln\left(\frac{p_0}{\beta_0}\delta_2\right). \quad (9)$$

* При условии, что пики термовысвечивания имеют одинаковую высоту.

Следовательно,

$$P = \frac{I_m}{n_0} = \beta_0 \frac{k}{2E_T} \ln\left(\frac{p_0}{\beta_0}\,\delta_2\right). \qquad (10)$$

Из соотношения (10) видно, что светосила метода непостоянна по энергетическому спектру: при увеличении E_T светосила уменьшается. Особенно важно, что P уменьшается при уменьшении β_0. Это не позволяет уменьшать скорость нагрева ниже определенной величины, если даже ее дальнейшее понижение желательно для получения большей разрешающей способности.

По данным термовысвечивания могут быть рассчитаны основные характеристики центров захвата E_T и p_0. В настоящее время во всех экспериментальных работах по термовысвечиванию используется предложенный Рэндаллом [1] метод определения E_T по положению максимума соответствующего пика термовысвечивания T_m

$$E_T = AkT_m. \qquad (11)$$

Рэндалл определял величину коэффициента A из эксперимента [1]. Позднее была найдена явная зависимость A от p_0, E_T и β_0 (см. соотношение (2)). Этот метод обладает, однако, принципиальным недостатком. Действительно, центр захвата характеризуется двумя независимыми постоянными E_T и p_0. Поэтому для их определения следует привлечь не менее двух независимых параметров кривой термовысвечивания. Используя единственный параметр T_m, мы в принципе не можем точно определить E_T и совершенно отказываемся от определения p_0 *.

Рассмотрим методы, свободные от указанного недостатка.

1) Так как $I = p_0[\exp(-E_T/kT)]\,n$, то

$$\ln\frac{I}{n} = \ln p_0 - \frac{E_T}{kT}. \qquad (12)$$

Следовательно, зависимость $\ln(In^{-1})$ от T^{-1} дается прямой линией, по наклону которой может быть определена тепловая энергия ионизации. По этой же зависимости можно определить и p_0. Указанный метод весьма точен, однако он связан с необходимостью планиметрического определения величины запасенной светосуммы для разных температур, что представляет известное неудобство.

2) Из условия $dI/dT\,|_{T=T_m} = 0$ имеем

$$E_T = kT_m^2\frac{I_m}{L_m}\ **; \quad p_0 = \beta_0\frac{I_m}{L_m}\exp\left(T_m\frac{I_m}{L_m}\right), \text{ где } L_m = \int_{T_m}^{\infty} I(T)\,dT. \qquad (13)$$

Таким образом, использование двух параметров кривой термовысвечивания T_m и I_m/L_m позволяет совершенно точно определить E_T и p_0. Этот метод несколько упрощается, если приближенно положить

$$I_m/L_m \cong T_2 - T_m = \delta_2. \qquad (14)$$

Из теоретических кривых термовысвечивания (1), построенных путем графического интегрирования, следует, что соотношение (14) выполняется с точностью до 3—5%. Таким образом, имеем

$$E_T = \frac{kT_m^2}{\delta_2}; \quad p_0 = \frac{\beta_0}{\delta_2}\exp\left(\frac{T_m}{\delta_2}\right). \qquad (15)$$

---

* И. А. Парфианович предлагает для определения p_0 по одному параметру T_m промерять кривые термовысвечивания при разных скоростях нагрева [4]. Этот метод представляется нецелесообразным, так как p_0 может быть определено по параметрам одной кривой термовысвечивания (см. ниже).

** Это соотношение впервые получено Урбахом [5], однако по непонятным причинам до сих пор осталось незамеченным экспериментаторами, использующими метод термовысвечивания.

Все соотношения, приведенные выше, основаны на предположении о том, что вероятность повторных захватов мала по сравнению с вероятностью рекомбинации. Совершенно очевидно, что прежде чем применять эти соотношения для интерпретации данных термовысвечивания следует доказать выполнимость этого условия для исследуемого класса кристаллофосфоров. Укажем ряд критериев, позволяющих, по нашему мнению, судить о выполнимости или невыполнимости этого условия.

Если вероятность повторных захватов мала по сравнению с вероятностью рекомбинации, то

1) Зависимость $\ln(In^{-1})$ от T^{-1} должна даваться прямой линией.

2) Как следует из соотношения (2), T_m не должно зависеть от n_0.

3) Как следует из соотношения (6), δ не должно зависеть от n_0.

4) На начальном участке пиков термовысвечивания $I = n_0 p_0 \times \exp(-E_T/kT)$.

5) Пик термовысвечивания должен обладать характерной асимметрией $\delta/\delta_2 > 2$.

Если вероятность повторного захвата много больше вероятности рекомбинации, то для самых глубоких уровней захвата:

1) Зависимость $\ln(In^{-2})$ от T^{-1} должна даваться прямой линией.

2) T_m должно существенно зависеть от n_0. Можно показать, что

$$T_m \cong \frac{E_T}{k} \frac{1}{\ln\left(\frac{\sigma_p}{\sigma_3}\frac{n_0}{N}\frac{p_0}{\beta_0}\delta_2\right)}; \qquad (16)$$

здесь σ_p и σ_3 — эффективные сечения рекомбинации и захвата; N — число уровней захвата.

3) Полуширина пика термовысвечивания должна существенно зависеть от n_0

$$\delta \cong \frac{2E_T}{k} \frac{1}{\left[\ln\left(\frac{\sigma_p}{\sigma_3}\frac{n_0}{N}\frac{p_0}{\beta_0}\delta_2\right)\right]^2}. \qquad (17)$$

4) На начальном участке кривой термовысвечивания $I = n_0^2 p_0 \times \exp(-E_T/kT)$.

5) Пик термовысвечивания должен обладать характерной асимметрией $\delta/\delta_2 < 2$.

Применение всех приведенных выше критериев к активированным щелочногалоидным кристаллам свидетельствует, что для этого класса кристаллофосфоров вероятность повторных захватов мала по сравнению с вероятностью рекомбинации, что позволяет применять к этим фосфорам полученные выше соотношения.

Настоящая работа выполнена в лаборатории люминесценции, руководимой проф. Ф. Д. Клементом, которому автор приносит свою искреннюю благодарность.

Институт физики и астрономии
Академии наук Эстонской ССР
г. Тарту

Поступило
20 XI 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] J. Randall, M. Wilkins, Proc. Roy. Soc., A 184, 365 (1945). [2] В. В. Антонов-Романовский, Изв. АН СССР, сер. физ., **10**, 477 (1946). [3] F. Williams, M. Eyring, J. Chem. Phys., **15**, 289 (1947). [4] И. А. Парфианович, ЖЭТФ, **26**, № 6 (1954). [5] F. Urbach, Preparation and Characteristics of Solid Luminescent Materials, N. Y., 1948.