Доклады Академии наук СССР
1955. Том 101, № 5

ФИЗИКА

Ч. Б. ЛУЩИК

ЭНЕРГИИ ТЕПЛОВОЙ ИОНИЗАЦИИ ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ В ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛОФОСФОРАХ

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

За последние годы достаточно подробно исследованы спектры поглощения различных центров окраски в щелочно-галоидных монокристаллах. Другие характеристики этих центров, в частности энергии тепловой ионизации, изучены значительно хуже. Особый интерес представляет вопрос о соотношении величин энергий оптической и тепловой ионизации.

Как было недавно показано ([1], [2]), вероятность тепловой ионизации центров захвата дается выражением $p = p_0 \exp(-E_T/kT)$. Если описывать центр захвата методом потенциальных кривых ([3]), то смысл величины E_T, называемой нами энергией тепловой ионизации, ясен из рис. 1. Предэкспоненциальный множитель p_0 имеет смысл вероятности изоэнергетического перераспределения энергии между основным (U_1) и ионизированным (U_2) состояниями центра захвата при условии, что система обладает энергией E_T.

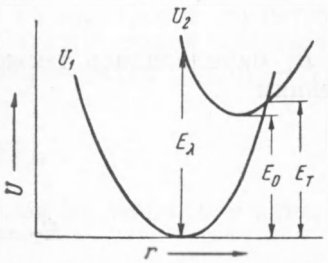


Рис. 1. Кривые потенциальной энергии основного (U_1) и понизованного (U_2) состояний центра захвата

В настоящей работе экспериментально определены величины E_T и p_0 для некоторых центров окраски в кристаллах NaCl, NaBr, KCl, KBr и KJ.

Для определения E_T и p_0 при помощи фотоэлектрического фотометра ([4]) были получены кривые термовысвечивания указанных кристаллов, активированных медью, серебром и таллием. Оказалось, что большинство пиков термовысвечивания не зависит от активатора, а также, как показали специальные опыты, от других возможных примесей, и соответствует тепловой ионизации центров окраски, наблюдающихся в чистых щелочно-галоидных кристаллах.

Для установления взаимосвязи между отдельными пиками кривой термовысвечивания и полосами поглощения окрашенных щелочно-галоидных кристаллов возбужденные фосфоры перед измерением кривой термовысвечивания дополнительно облучались светом с длиной волны, соответствующей определенной полосе добавочного поглощения. По селективному ослаблению одного из пиков термовысвечивания установилась однозначная связь между данным пиком термовысвечивания и данной полосой поглощения.

Для определения E_T и p_0 отдельных центров захвата необходимо было устранить взаимное перекрытие пиков термовысвечивания. Для выделения наиболее высокотемпературных пиков, соответствующих F-центрам, фосфор после возбуждения нагревался до температуры на

10° меньше, чем температура максимума F-пика термовысвечивания. Этот предварительный прогрев разрушал все центры окраски, кроме F-центров. Поэтому при вторичном нагреве на кривой термовысвечивания наблюдался только один пик, соответствующий F-центрам. Для уменьшения взаимного наложения пиков термовысвечивания для остальных центров окраски нами использовалась значительно меньшая, чем обычно применяемые, скорость нагрева $\beta_0 = 0{,}15$ град/сек, что обеспечивало высокую разрешающую способность метода термовысвечивания ([5]).

Таблица 1

	E_T^F изм., эв	E_T^F выч., эв	V, эв	p_0^F, сек$^{-1}$	ν_0, сек$^{-1}$	E_λ^F, эв	$\frac{E_\lambda^F}{E_T^F}$	E_T^M изм., эв	E_λ^M, эв	$\frac{E_\lambda^M}{E_T^M}$
NaCl	1,03	2,2	0,95	$5\cdot10^9$	$4{,}9\cdot10^{12}$	2,65	2,57	0,81	1,72	2,12
NaBr	0,78	1,9	0,80	$3\cdot10^{10}$	$4{,}0\cdot10^{12}$	2,29	2,80	0,59	1,61	2,72
KCl	1,03	2,0	1,00	$1\cdot10^{10}$	$4{,}2\cdot10^{12}$	2,19	2,12	0,77	1,51	1,95
KBr	0,82	1,8	0,85	$2\cdot10^{10}$	$3{,}9\cdot10^{12}$	1,96	2,40	0,59	1,32	2,24
KJ	0,65	1,7	0,85	$6\cdot10^{10}$	$2{,}9\cdot10^{12}$	1,80	2,77	0,53	1,24	2,34

Как было нами показано ([5]), для щелочно-галоидных кристаллофосфоров имеет место линейная зависимость между яркостью свечения и светосуммой, запасенной на уровнях данной глубины ($I = pn$). Это позволяло определять величины E_T и p_0 по зависимости $\ln(In^{-1})$ от T^{-1}, имеющей вид

$$\ln(In^{-1}) = \ln p_0 - E_T/kT.$$

E_T определялись также по полученным нами ([5]) простым соотношениям

$$E_T = \frac{kT_m^2}{T_2 - T_m};$$

$$E_T = kT_m \ln\left[\frac{p_0}{\beta_0}(T_2 - T_m)\right],$$

где T_m — температура, при которой $I = I_{max}$; T_2 — температура на спадающей части кривой термовысвечивания, при которой $I = 0{,}5\, I_{max}$.

Величины E_T, рассчитанные этими тремя методами, различаются не более чем на 0,03 эв. Нами приводятся значения E_T, полученные первым методом, который представляется нам наиболее точным.

За последние годы С. И. Пекаром и сотр. выполнен теоретический расчет ряда характеристик центров окраски в щелочно-галоидных кристаллах ([6]). Основным критерием правильности этих расчетов служит сравнение с данными опыта вычисленных величин энергии тепловой ионизации центров окраски. Такое сравнение для F-центров произведено нами в табл. 1, где в первом столбце приведены E_T^F, наблюдаемые на опыте, а во втором столбце — вычисленные С. И. Пекаром ([6]). Сравнение этих величин показывает, что теоретический расчет плохо согласуется с данными опыта. Следует указать, что величины энергии тепловой ионизации, рассчитанные С. И. Пекаром, имеют смысл E_0 на рис. 1, а экспериментально нами определялись величины, имеющие смысл E_T. Так как $E_T > E_0$, то расхождение теории и опыта на самом деле еще больше, чем это следует из таблицы. Сам Пекар для сравнения с опытом использовал данные

Смакулы ([7]) об электропроводности аддитивно окрашенных щелочно-галоидных кристаллов, которая изменялась по закону

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-V/kT).$$

С. И. Пекар принимал, что $V = 0{,}5E_0$. При этом он получал величины E_0, близкие к вычисленным теоретически.

Как известно ([8]), равновесное число свободных электронов i может быть получено из условия минимума свободной энергии кристалла, вычисленной как функция i.

$$\frac{i(N-N'+i)}{N'} = A \exp(-E_0/kT).$$

Здесь N — число пустых анионных узлов; N' — общее число электронов (захваченных пустыми узлами и свободных), которые могут в определенных условиях принять участие в проводимости.

Возможны два предельных случая:

1. $i \gg N - N'$, $\quad i = \sqrt{AN'} \exp(-E_0/2kT)$.

2. $i \ll N - N'$, $\quad i = N'A(N-N')^{-1} \exp(-E_0/kT)$.

С. И. Пекар без какого-либо обоснования принимает, что имеет место первый случай, и отождествляет V с 0,5 E_0. Мотт и Герни совершенно правильно, по нашему мнению, считают, что в условиях опытов Смакулы реализуется второй случай ([8]). Действительно в кристалле всегда имеется некоторое число пустых анионных узлов, заряд которых скомпенсирован не наличием лишних электронов, а равным числом пустых катионных узлов. Число таких пустых узлов достаточно велико, что и приводит к выполнению неравенства $i \ll N - N'$. Мотт и Герни полагают далее, что

$$N - N' = B \exp(-W/2kT),$$

где W — энергия образования пары пустых узлов (катионного и анионного). В этом случае

$$i = AN' \exp\left(-\frac{E_0 - 0{,}5\,W}{kT}\right),$$

и V следует отождествлять с $E_0 - 0{,}5\ W$. Однако более поздние исследования ([9]) показали, что вплоть до 500° $N - N' = \text{const}$ и только при более высоких температурах $N - N' = f(T)$. Поэтому V следует отождествлять не с $E_0 - 0{,}5\ W$, как поступают Мотт и Герни, а с E_0. Ниже будет показано, что E_T мало отличается от E_0. Поэтому можно сравнивать полученные нами величины E_T для F-центров со значениями V, полученными Смакулой. Из табл. 1 следует, что наши данные хорошо согласуются с данными Смакулы. Плохое согласие теоретических расчетов С. И. Пекара с опытом объясняется тем, что макроскопический расчет поляризации применялся в случае F-центров в условиях, когда эффективный радиус центров захвата был меньше постоянной решетки, что, как неоднократно указывалось ([10], [11]), недопустимо. По данным термовысвечивания нами были определены также энергии тепловой ионизации F'-центров для NaCl и KCl, которые составляют, соответственно, 0,52 и 0,48 эв. Экспериментальные значения $E_T^{F'}$ довольно плохо согласуются с расчетом О. Ф. Томасевич ([12]), выполненным по методу С. И. Пекара, согласно которому для NaCl $E_0^{F'} = 0{,}30$ эв, а для KCl $E_0^{F'} = 0{,}28$ эв.

В табл. 1 приведены величины p_0, полученные нами для F-центров по данным термовысвечивания. Сравнение p_0^F с предельными частотами колебания ионов ν_0, также приведенными в таблице, показывает, что $p_0^F \cong 0{,}01\ \nu_0$. Это подтверждает выводы, сделанные в работах Кубо [1] и Кривоглаза [2], где показано, что p_0 может быть значительно меньше ν_0.

Представляет интерес сравнить полученные нами величины энергий тепловой ионизации центров окраски с энергиями их оптической ионизации. Так как последние неизвестны, то для сравнения с E_T мы использовали энергии оптического возбуждения E_λ [13], которые заведомо несколько меньше энергий оптической ионизации. E_λ для F- и M-центров приведены в табл. 1. Из данных таблицы следует, что энергии оптического возбуждения F- и M-центров более чем в два раза превосходят энергии тепловой ионизации. Разница же между энергиями тепловой ионизации и энергиями оптической ионизации должна быть еще больше. Большое различие E_T и E_λ центров окраски в исследованных фосфорах является следствием большого смещения минимума кривой потенциальной энергии ионизованного состояния по отношению к минимуму потенциальной кривой основного состояния (см. рис. 1), что обусловлено сильным взаимодействием электронов с окружающими ионами в ионных кристаллах.

В ряде работ [14, 15]) было показано, что число образующихся при возбуждении центров захвата быстро убывает при уменьшении температуры возбуждения. Это явление обусловлено, повидимому, тем, что для захвата электрона микродефектом требуется некоторая энергия активации Q. Если пренебречь ангармоничностью колебаний ионов (аппроксимировать потенциальные кривые U_1 и U_2 рис. 1 параболами) и принять, что частоты колебаний для основного и ионизованного состояний равны, то элементарный расчет позволяет выразить Q через энергии тепловой и оптической ионизации центра захвата

$$Q = E_T (E_T - 0{,}5\, E_\lambda)^2.$$

Из приведенного соотношения и данных табл. 1 следует, что для исследованных нами кристаллов Q не должна превосходить 0,1 эв. Наблюдаемая на опыте зависимость величины запасаемой светосуммы от температуры возбуждения приводит к величинам Q того же порядка.

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

Институт физики и астрономии
Академии наук Эстонской ССР
г. Тарту

Поступило
10 XI 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] R. Kubo, Phys. Rev., 86, № 6 (1952). [2] М. А. Кривоглаз, ЖЭТФ, 25, № 2 (1953). [3] Э. И. Адирович, Некоторые вопросы теории люминесценции кристаллофосфоров, 1951. [4] А. Л. Ошерович, Е. Н. Павлова, ЖТФ, 19, 184 (1949). [5] Ч. Б. Лущик, ДАН, 101, № 4 (1955). [6] С. И. Пекар, Исследования по электронной теории кристаллов, 1951. [7] A. Smacula, Gött. Nachr., 1, 55 (1934). [8] Н. Мотт, Р. Герни, Электронные процессы в ионных кристаллах, ИЛ, 1950. [9] H. Etzel, R. Maurer, J. Chem. Phys., 18, 1003 (1950). [10] С. В. Тябликов, ЖТФ, 22, № 2 (1952). [11] А. И. Ансельм, ЖТФ, 21, № 4 (1951). [12] О. Ф. Томасевич, ЖЭТФ, 21, № 11 (1951). [13] H. Yvey, Phys. Rev., 72, 341 (1947). [14] J. Randall, M. Wilkins, Proc. Roy. Soc., A 184, 366 (1945). [15] И. А. Парфианович, Изв. АН СССР, сер. физ., 15, № 5 (1951).