

A-2406

EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA FÜÜSIKA  
JA ASTRONOOMIA INSTITUUDI UURIMUSED  
ТРУДЫ ИНСТИТУТА ФИЗИКИ И АСТРОНОМИИ  
АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР

3

---

Ч. Б. ЛУЩИК

**ИССЛЕДОВАНИЕ  
ЦЕНТРОВ ЗАХВАТА  
В  
ЩЕЛОЧНО-ГАЛОЙДНЫХ  
КРИСТАЛЛОФОСФОРАХ**

TARTU 1955 ТАРТУ

A-2406

EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA  
АКАДЕМИЯ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР

---

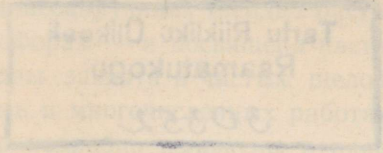
**FÜÜSIKA JA ASTRONOOMIA INSTITUUDI  
UURIMUSED**

**ТРУДЫ  
ИНСТИТУТА ФИЗИКИ И АСТРОНОМИИ**

№ 3

Ч. Б. ЛУЩИК

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЦЕНТРОВ ЗАХВАТА В  
ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛОФОСФОРАХ**



TARTU 1955 TARTU

Редакционная коллегия «Трудов»

Ф. Д. Клемент (председатель)

Г. А. Желнин, Х. П. Керес, Ч. Б. Лушик, Х. Х. Ыйглане

\*

Редактор А. Ф. Малышева

\*

Печатается по постановлению  
Редакционно-издательского совета Академии наук Эстонской ССР

РИСО № 190

*P.*  
Tartu Riikliku Ülikooli  
Raamatukogu

30352

## Введение.

В последние годы все большее и большее применение в различных областях техники получают люминесцирующие твердые растворы (кристаллофосфоры). К техническим люминофорам предъявляются самые различные требования в отношении яркости свечения, спектральных и инерционных характеристик. Для того, чтобы сознательно регулировать эти характеристики, необходимо прежде всего выяснить природу образований, ответственных за свечение кристаллофосфоров (центров свечения), и образований, обуславливающих более или менее длительное сохранение запасенной светосуммы (центров захвата). Природа центров свечения и особенно центров захвата до сих пор изучена явно недостаточно.

Исследованию центров захвата в одном из основных классов люминесцирующих твердых растворов — в щелочно-галоидных фосфорах — и посвящена настоящая работа.

Центры захвата в чистых щелочно-галоидных кристаллах изучались в многочисленных работах, результаты которых достаточно подробно изложены в ряде монографий и обзорных статей [1—6], среди которых следует отметить работу Зейтца [5], давшего наиболее полную сводку полученных в этой области результатов.

Однако в подавляющем большинстве этих работ центры захвата в кристаллах рассматриваются в отрыве от явлений люминесценции. Вопрос о том, какую роль играют эти центры для инерционных характеристик кристаллофосфоров, до сих пор исследован далеко недостаточно. Наибольший интерес в этом отношении представляют работы В. В. Антонова-Романовского [7—9], П. П. Феофилова [10—12], М. Л. Каца [13—20] и

И. А. Парфиановича [21—27]. Начиная с 1951 года над этими вопросами работал и автор. Результаты наших исследований подробно изложены в настоящей работе.

Обзорная часть книги далеко не исчерпывает всей имеющейся в настоящее время литературы о центрах захвата в щелочно-галоидных кристаллах. Отмечены, и то предельно кратко, только работы, представляющие, по нашему мнению, наибольший интерес. Оригинальный материал — напротив — изложен подробно, так как большая часть его или совершенно не публиковалась ранее, или публиковалась в виде очень кратких заметок. Поскольку этот материал носит довольно целостный характер, представлялось рациональным издать его в виде небольшой монографии, а не распылять между отдельными статьями в периодической литературе. При этом мы ясно отдаем себе отчет, насколько далека настоящая работа от того полного и всестороннего изложения вопроса о центрах захвата в щелочно-галоидных кристаллах, которое можно было бы осуществить в настоящее время на базе всего накопленного за последние 30 лет экспериментального материала. Несмотря на это, нам кажется, что изложенный в работе материал может представлять некоторый интерес для лиц, занимающихся исследованием центров захвата, вопросами кинетики послесвечения и т. д.

Настоящая работа состоит из двух частей. Первая часть посвящена основным характеристикам центров захвата (гл. 1) и методам их экспериментального исследования (гл. 2 и гл. 3). Исключительно большое распространение, которое получил для исследования центров захвата в кристаллофосфорах метод термического высвечивания, побудило нас подробно рассмотреть теорию этого метода, его возможности и пределы применимости (гл. 2).

В главе 3 рассмотрен новый метод исследования центров захвата в кристаллах, названный нами методом термического обесцвечивания [28—30].

Таким образом, первая часть работы (методическая) не специфична для щелочно-галоидных фосфоров и может оказаться

полезной для лиц, изучающих другие классы люминесцирующих веществ.

Вторая часть работы — ее основное содержание — посвящена исследованию центров захвата в щелочно-галоидных фосфорах. Рассматривается роль тепловых микродефектов (гл. 5), примесных дефектов (гл. 6) и ионов активатора (гл. 7), как центров захвата для электронов и дырок. В главе 8 исследуется изменение основных характеристик центров захвата в гомологических рядах и смешанных кристаллах. В заключительной главе рассматривается рекомбинационный механизм и кинетика послесвечения в щелочно-галоидных фосфорах.

Большая часть приведенного в работе экспериментального материала составляет содержание защищенной в мае 1954 г. кандидатской диссертации автора, выполненной в лаборатории люминесценции Ленинградского Государственного ордена Ленина Университета имени А. А. Жданова под руководством проф. Ф. Д. Клемента.

Пользуюсь возможностью еще раз принести моему учителю проф. Ф. Д. Клементу глубокую и искреннюю благодарность.

Часть материала получена автором в лаборатории люминесценции Института Физики и Астрономии Академии Наук Эстонской ССР.

Большое значение для меня имели беседы с доктором физ.-мат. наук В. В. Антоновым-Романовским и канд. физ.-мат. наук Н. А. Толстым, которые высказали ряд ценных замечаний, частично учтенных в настоящей работе.

Приношу им свою искреннюю благодарность.

г. Тарту,  
15 апреля 1955 г.

**МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ЦЕНТРОВ ЗАХВАТА  
В КРИСТАЛЛОФОСФОРАХ**

---

ГЛАВА I

**ОСНОВНЫЕ ИНЕРЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ  
КРИСТАЛЛОФОСФОРОВ И МЕТОДЫ ИХ ЭКСПЕРИМЕН-  
ТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ**

**§ 1. Основные инерционные характеристики  
кристаллофосфоров.**

При исследовании различных инерционных явлений приходится иметь дело с целым рядом характеристик кристалла. Нам представляется, что важнейшими из них являются следующие:

- 1) Спектр локальных уровней захвата.
- 2) Распределение электронов и дырок по уровням захвата.

Под термином «спектр уровней захвата» будем понимать зависимость отнесенного к единице объема числа уровней захвата  $N$  от их глубины  $E$ .

В реальных кристаллах спектр уровней захвата обычно состоит из нескольких групп электронных и дырочных уровней захвата, значительно различающихся по глубине. Глубина уровней, соответствующих определенной группе, может быть несколько различной. Спектр уровней захвата подобного реального кристалла приведен на рис. 1а.

Часто разбросом по глубине уровней, принадлежащих к одной группе, можно пренебречь и считать, что спектр уровней захвата имеет вид, приведенный на рис. 1б.

Характерной особенностью ряда кристаллофосфоров является резкое преобладание числа дырочных уровней захвата одного типа. Эти уровни соответствуют захвату дырок центрами свечения (ионами активатора), число которых часто значи-

тельно превышает число дырочных центров захвата другого типа. \* В этом случае существование последних становится не существенным, и спектр уровней захвата может быть представлен рис. 1 в.

Под распределением электронов и дырок по уровням захвата обычно понимают зависимость отнесенного к единице объема числа электронов  $n$  или дырок  $p_d$  от глубины уровней захвата, на которых эти электроны или дырки локализованы.

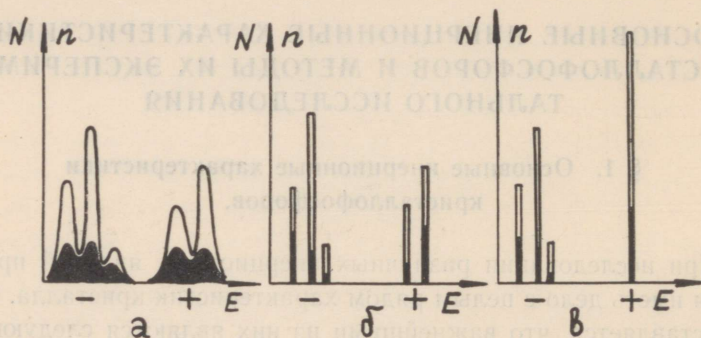


Рис. 1. Спектр уровней захвата и распределение электронов и дырок по уровням захвата.

Функции  $n(E)$  и  $p_d(E)$  в общем случае имеют сложный характер (см. рис. 1а). Во многих фосфорах распределение дырок по уровням захвата имеет более простой характер (см. рис. 1в). Следует отметить, что в реальных условиях опыта для всех фосфоров  $p_d \ll N_d$ .

Распределение электронов по уровням имеет за редкими исключениями сложный характер. При этом функция  $n(E)$  обладает двумя характерными особенностями.

1) Независимо от того, установилось или нет в процессе возбуждения равновесие между числом поглощенных и числом излученных квантов, начальное распределение электронов по

\* Отметим, например, что в щелочно-галогидных фосфорах концентрация активатора составляет обычно от 1 до  $10^{-3}$  моль%, в то время как число дырочных центров захвата другого типа во всяком случае не превышает  $10^{-4}$  моль%.

уровням в момент прекращения возбуждения не является термически равновесным.

2) Распределение электронов по уровням, установившееся в результате возбуждения, после прекращения возбуждения не остается постоянным и изменяется во времени.

## § 2. Основные характеристики центров захвата.

Представляется разумным различать оптические и тепловые характеристики центров захвата.

Из оптических характеристик важнейшей является спектр поглощения центров захвата. Для всех известных в настоящее время кристаллов спектр поглощения центров захвата одной природы представляет собой широкую, лишенную структуры полосу, которая соответствует электронно-колебательному переходу в поле микродефекта кристаллической решетки, служащего центром захвата для электронов. Если  $\nu_m$  — частота максимума этой полосы, то величину  $E_\lambda = h\nu_m$  обычно называют оптической энергией активации центра захвата. В том случае, если электронно-колебательный переход соответствует ионизации центра захвата, величину  $E_\lambda$  можно называть энергией оптической ионизации.

Из тепловых характеристик центров захвата важнейшей является энергия тепловой ионизации, обозначаемая нами в дальнейшем  $E_T$ .

Итак, независимо от конкретной природы любой центр захвата можно охарактеризовать следующими основными величинами:

- 1) энергией тепловой ионизации,
- 2) энергией оптического возбуждения или оптической ионизации.

Остановимся несколько подробнее на физическом смысле этих основных характеристик.

Так как захват электрона микродефектом и оптическое или тепловое освобождение электрона из микродефекта (ионизация

центра захвата) сопровождаются значительными смещениями окружающих ионов, то очевидно, что зонная модель, основанная на представлении о неподвижных ионах, не пригодна для описания этих процессов. Их механизм, а также конкретный физический смысл величин  $E_\lambda$  и  $E_T$  гораздо правильнее и нагляднее может быть вскрыт, если центр захвата рассматривать методом потенциальных кривых, который в явном виде учитывает смещения окружающих ионов.\*

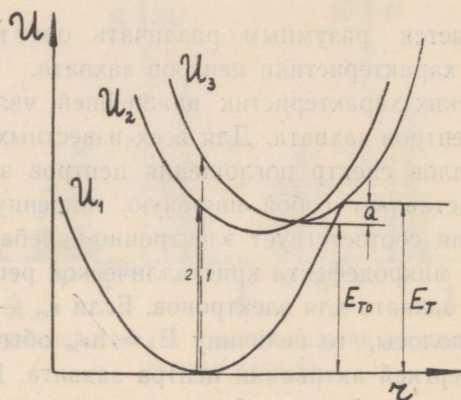


Рис. 2. Потенциальные кривые для основного  $U_1$ , возбужденного  $U_2$  и ионизованного  $U_3$  состояний центра захвата.

Можно рассматривать потенциальную энергию центра захвата  $U$ , как функцию некой конфигурационной координаты  $r$ , каждое значение которой соответствует определенной мгновенной конфигурации ионов, окружающих микродефект. В последнее время было показано [32, 33], что в ряде случаев конфигурационной координате можно придать конкретный физический смысл.

На рис. 2 приведены потенциальные кривые для трех электронных состояний центра захвата: основного  $U_1$ , возбужден-

\* Метод потенциальных кривых был применен для объяснения различных процессов люминесценции твердых тел Зейтцем [31] и Моттом [1]. В последнее время этот метод получил широкое распространение в теории люминесценции кристаллофосфоров [32—34].

ного  $U_2$  и ионизованного  $U_3$ . \* Минимумы на кривых соответствуют равновесным конфигурациям ионов. Для разных электронных состояний частоты колебаний и равновесные положения ионов различны. Энергия оптической ионизации центров захвата соответствует переходу 1 (см. рис. 2). Обычно вероятность оптической ионизации центра захвата гораздо меньше, чем вероятность оптического возбуждения (переход 2). Однако, как указал Мотт [1], возбужденный центр захвата может быть ионизован тепловым движением. Поэтому даже оптическое возбуждение центра захвата с большой вероятностью (при не слишком низких температурах) ведет к его ионизации.

Смысл энергии тепловой ионизации  $E_T$  неоднократно обсуждался в литературе [1, 32, 35—37]. Если опыт ведется в условиях теплового равновесия, то экспериментально может быть определена величина  $E_{T0}$  (см. рис. 2), соответствующая разности энергии между минимумами потенциальных кривых для основного и ионизованного состояний центров захвата. Именно эта величина может быть строго названа энергией тепловой ионизации. В термически неравновесных условиях опыта эксперимент дает величину  $E_T \geq E_{T0}$ .

Механизм тепловых переходов в кристаллах был подробно рассмотрен Э. И. Адировичем [32] и М. Л. Кривоглазом [35]. Было показано, что при достаточно высоких температурах вероятность тепловой ионизации центров захвата  $p$  дается выражением

$$p = p_0 \exp(-E_T/kT). \quad (1.2.1)$$

В этих условиях величина  $E_T$  имеет смысл разности энергий между минимумом потенциальной кривой основного состояния и точкой пересечения потенциальных кривых основного и ионизованного состояний (см. рис. 2). При очень низких температурах вероятность тепловой ионизации имеет вид:

$$p = p_0^* \exp(-E_{T0}/kT). \quad (1.2.2)$$

При этом  $p_0^* \ll p_0$ .

---

\* Переход в ионизованное состояние соответствует переводу электрона из центра захвата на дно зоны проводимости.

В промежуточной области температур  $p$  не может быть описано экспоненциальной функцией.

Эти выводы, полученные путем сложных квантово-механических расчетов, имеют следующий физический смысл.

Тепловой переход из одного электронного состояния в другое происходит изоэнергетически и сводится к перераспределению полной энергии системы между потенциальной и кинетической энергиями. Величина  $E_{T0}$  имеет смысл минимальной энергии, которой должна обладать система, чтобы могла соблюдаться изоэнергетичность состояний при электронном переходе. При всех  $E > E_{T0}$  изоэнергетичность также соблюдается.

Вероятность тепловой ионизации центра захвата определяется произведением вероятностей двух процессов: вероятностью осуществления двух изоэнергетических состояний —  $\alpha$  и вероятностью изоэнергетического перехода системы из одного состояния в другое —  $\beta$  (вероятностью перераспределения полной энергии системы между кинетической и потенциальной энергиями).

Вероятность осуществления изоэнергетических состояний с энергией  $E$  определяется вероятностью тепловой флуктуации, т. е. бoльцмановским множителем  $\exp(-E/kT)$ ,

$$\alpha = \exp(-E/kT). \quad (1.2.3)$$

По принципу Франка-Кондона  $\beta$  максимальна для перехода при неизменных положениях и скоростях тяжелых частиц, т. е. в точке пересечения двух потенциальных кривых.  $E_T$  имеет смысл той энергии, которой должна обладать система для того, чтобы  $\beta = \beta_0$  была максимальна.

По принципу Франка-Кондона для  $E > E_T$  и  $E < E_T$  также имеется некоторая вероятность для изоэнергетического электронного перехода. Однако,  $\beta$  при увеличении  $|E - E_T|$  очень быстро убывает.

В крайних случаях тепловая ионизация центров захвата может осуществляться двумя способами:

1) Система обладает энергией  $E_T$  и с вероятностью  $p_0$  переходит из одного состояния в другое. Вероятность такого процесса

$$p_1 = p_0 \exp(-E_T/kT). \quad (1.2.4)$$

2) Система обладает энергией  $E_{T0}$  и с вероятностью  $p_0^*$  ( $p_0^* \ll p_0$ ) переходит из одного электронного состояния в другое. Вероятность такого процесса

$$p_2 = p_0^* \exp(-E_{T0}/kT). \quad (1.2.5)$$

Относительная вероятность указанных выше двух процессов  $p_1/p_2$  зависит от температуры:

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{p_0}{p_0^*} \exp[-(E_T - E_{T0})/kT] = \frac{p_0}{p_0^*} \exp(-Q_3/kT). \quad (1.2.6)$$

Здесь  $Q_3 = E_T - E_{T0}$  — существенно положительно и имеет смысл энергии активации, необходимой для захвата электрона микродефектом. \*

Из (1.2.6) видно, что для высоких температур  $Q_3/kT \ll 1$  и  $p_1 \gg p_2$ . Поэтому тепловая ионизация происходит с вероятностью  $p_1$ , и экспериментально мы определяем величину  $E_T$ .

В случае низких температур  $Q_3/kT \gg 1$ , и может выполняться неравенство  $p_1 \ll p_2$ . В этих условиях тепловая ионизация имеет вероятность  $p_2$ , и опыт дает  $E_{T0}$ .

В промежуточной области температур вероятность тепловой ионизации

$$p = p_1 + p_2 = p_0 \exp(-E_T/kT) + p_0^* \exp(-E_{T0}/kT). \quad (1.2.7)$$

В этом случае нельзя говорить об одном значении тепловой энергии ионизации.

Для простоты мы рассмотрели только два крайних случая возможных процессов теплового освобождения электрона из центра захвата. На самом деле возможны, конечно, и переходы

---

\* Гипотеза о том, что захват электрона может требовать энергии активации, была высказана Д. И. Блохинцевым [38] и затем детально обсуждена Э. И. Адировичем [32].

при промежуточных энергиях между  $E_T$  и  $E_{T0}$ . Поэтому  $p = \sum p_i$ , причем суммирование должно осуществляться по всем колебательным уровням, начиная с  $E_{T0}$ .  $\sum p_i$  вырождается в  $p_1$  при высоких температурах и в  $p_2$  при низких температурах. При промежуточных температурах практически присутствует несколько членов, и вероятность тепловой ионизации перестает экспоненциально зависеть от  $T^{-1}$  (сумма экспонент не может быть аппроксимирована экспонентой).

Обычно при исследовании инерционных свойств кристаллофосфоров приходится иметь дело с крайним случаем, соответствующим высоким температурам. При этом зависимость вероятности тепловой ионизации от  $T^{-1}$  имеет экспоненциальный характер, а экспериментальная величина энергии тепловой ионизации имеет смысл  $E_T$  (см. рис. 2).

### § 3. Методы экспериментального исследования центров захвата.

Методы исследования центров захвата в кристаллах можно разделить на две основные группы:

1. Методы, основанные на определении оптических характеристик центров захвата.
2. Методы, основанные на определении тепловых характеристик центров захвата.

В первой группе основным методом следует считать «метод добавочного поглощения», который состоит в непосредственном измерении спектра поглощения центров захвата. Экспериментально этот метод сводится к сравнению поглощения возбужденных и невозбужденных кристаллов. Особенно широкое применение метод добавочного поглощения получил при исследовании центров захвата в щелочно-галоидных кристаллах. Этот метод, однако, как и все абсорбционные методы, обладает малой чувствительностью. Кроме того, большие трудности возникают при попытках применить его для исследования центров захвата порошкообразных веществ. Поэтому в ряде случаев о спектрах поглощения центров захвата судят по некоторым дру-

гим характеристикам фосфора, связанным с оптическим освобождением электронов из центров захвата. Из числа таких характеристик прежде всего следует отметить яркость вспышки  $I$  при облучении разными длинами волн, соответствующими спектру добавочного поглощения. Очевидно, что функция  $I(\lambda)$ , приведенная к одинаковому числу квантов высвечивающего света, должна соответствовать спектру добавочного поглощения  $\Delta k(\lambda)$ .

Спектр возбуждения фотопроводимости в возбужденном кристалле  $i(\lambda)$  также должен характеризовать поглощение центров захвата.

Хорошо известно, что возбужденный кристалл по сравнению с невозбужденным обладает повышенной диэлектрической постоянной. Увеличение диэлектрической постоянной при возбуждении ( $\Delta\epsilon$ ) пропорционально числу электронов, запасенных на уровнях захвата. По уменьшению  $\Delta\epsilon$  при освещении разными длинами волн также можно следить за спектром поглощения центров захвата. Последние три метода  $I(\lambda)$ ,  $i(\lambda)$  и  $\Delta\epsilon(\lambda)$  обладают значительно большей чувствительностью, чем метод непосредственного определения  $\Delta k(\lambda)$ . Эти методы с успехом применяются для исследования центров захвата в порошкообразных фосфорах.

Очевидно, что для определения энергий тепловой ионизации центров захвата также можно использовать такие характеристики возбужденного кристалла как яркость свечения, проводимость или величина диэлектрической постоянной. При этом в простейшем случае за тепловой ионизацией центров захвата можно следить по изменению этих характеристик во времени при постоянной температуре. Получение зависимостей  $I(t)$ ,  $i(t)$  и  $\Delta\epsilon(t)$  издавна применяется для исследования центров захвата. Однако, сложность получаемых «кривых релаксации», которые, кроме редких случаев, не удается описать простыми теоретическими формулами, имеющими ясный физический смысл, не позволяет сколько-нибудь уверенно интерпретировать полученные данные, и, в частности, определить энергии тепловой ионизации центров захвата.

Огромным шагом вперед в развитии методов определения тепловых характеристик центров захвата явилось применение нагрева при измерении зависимостей  $I(t)$  [39—44] и  $i(t)$  [45—49]. Это позволило по одной экспериментальной кривой, измеряемой с помощью одного измерительного прибора, следить за освобождением электронов с уровней захвата разной глубины. Отдельные участки кривой, соответствующие освобождению электронов с уровней захвата определенной природы, имеют характерную форму «пиков термовысвечивания» или «пиков термотока». Все это делает результаты весьма наглядными и удобными для расшифровки. Вот почему методы, основанные на измерении  $I(T)$  и  $i(T)$  при равномерном нагреве возбужденного кристалла, получили в последние годы широкое применение. Большая часть экспериментального материала настоящей работы получена, в частности, методом, основанным на измерении  $I(T)$  — «методом термического высвечивания».

Очевидно, что к указанным методам можно присоединить также исследование зависимостей  $\Delta\varepsilon(T)$  [46, 50, 51] и  $\Delta\kappa(T)$  [28—30] при равномерном нагреве возбужденного кристалла. Особенно перспективным при этом оказался метод, основанный на измерении  $\Delta\kappa(T)$  — «метод термического обесцвечивания», широко используемый нами в настоящей работе.

В отличие от «кривых изотермической релаксации»  $I(t)$ ,  $i(t)$ ,  $\Delta\varepsilon(t)$  и  $\Delta\kappa(t)$  зависимости  $I(T)$ ,  $i(T)$ ,  $\Delta\varepsilon(T)$  и  $\Delta\kappa(T)$  могут быть названы «кривыми неизотермической релаксации».

Качественная интерпретация «кривых неизотермической релаксации» не представляет труда, однако для того, чтобы получить достоверные количественные данные о тепловых характеристиках центров захвата, следует подробно рассмотреть теорию этих методов. Теория метода термовысвечивания дана в главе 2. В главе 3 дается теория метода термообесцвечивания. Мы сочли нужным подробно изложить теорию этих методов, так как наряду с методом добавочного поглощения, измерение  $I(T)$  и  $\Delta\kappa(T)$  широко использовалось нами при исследовании центров захвата в щелочно-галоидных кристаллофосфорах.

## ГЛАВА 2

# МЕТОД ТЕРМИЧЕСКОГО ВЫСВЕЧИВАНИЯ

### § 1. Общие замечания.

В настоящее время основным методом исследования центров захвата в кристаллофосфорах является метод термического высвечивания. Огромная чувствительность, большая наглядность получаемых результатов и относительная простота эксперимента обеспечили методу термовысвечивания самое широкое применение. Число экспериментальных работ, в которых используется этот метод, исчисляется в настоящее время многими десятками и продолжает непрерывно увеличиваться. В то же время поражает обилие элементарных ошибок, совершаемых авторами многих из этих работ при интерпретации данных термовысвечивания. Большинство этих ошибок вызвано незнанием теории метода, его возможностей и пределов применимости.

Возможно полному изложению всех этих вопросов и посвящена настоящая глава.

Зародышем метода термовысвечивания следует считать работы школы Ленарда по определению так называемых температур длительного свечения (температур, при которых фосфор обладает длительным и достаточно ярким послесвечением). Уже эти работы показали, что для одной полосы свечения может существовать несколько температур длительного послесвечения, т. е., говоря современным языком, что в фосфоре имеются уровни захвата разной природы с разными  $E_T$ .

В 1930 году Урбах осуществил опыты, наиболее близкие к современному методу термического высвечивания [39]. Исследовалась зависимость яркости свечения от времени при нагреве рентгенизированных при низкой температуре кристаллов NaCl. В дальнейшем подобные опыты были осуществлены Н. А. Бриллиантовым и З. Л. Моргенштерн [40] и почти одновременно с ними М. Л. Кацем и Р. Е. Соломонюком [41] и М. Н. Дьяченко [42].

В 1945 г. Рэндалл и Уилкинс опубликовали свою работу, которая, несмотря на ряд допущенных авторами ошибок и неточностей, сыграла большую роль в развитии метода термовысвечивания [43]. Авторы применили равномерный нагрев и дали первую количественную теорию термовысвечивания для случая малой вероятности повторных захватов  $A_z \ll A_p$ .

В 1946 г. В. В. Антонов-Романовский существенно развил теорию метода термического высвечивания, рассмотрев второй крайний случай кинетики послесвечения, случай большой вероятности повторных захватов ( $A_z \gg A_p$ ) [44].

В. В. Антонов-Романовский указал ряд критериев, позволяющих на основании данных термического высвечивания различить случаи  $A_z \gg A_p$  и  $A_z \ll A_p$ . Он же указал некоторые новые методы определения тепловых энергий ионизации центров захвата.

Из остальных работ, которыми по существу был создан метод термовысвечивания в его современном виде, следует отметить работу М. Л. Каца [13], выполненную еще до войны, но опубликованную, к сожалению, лишь в 1948 году, и работу Урбаха [52], в которой предложен оригинальный метод расчета тепловых энергий ионизации центров захвата.

Отдельные вопросы теории метода термического высвечивания рассматривались также в работах [53—62, 215].

В этой главе будет подробно рассмотрена теория метода термовысвечивания как для случая уровней захвата одной глубины (§ 2), так и для случая уровней захвата нескольких типов, значительно различающихся по глубине (§ 3). Кроме из-

ложения работ В. В. Антонова-Романовского [44], Рэндала и Уилкинса [43] и Урбаха [52] в § 2 дается обобщение теории метода на случай произвольного соотношения между  $A_z$  и  $A_p$ .

В § 3 подробно рассматривается теория термовысвечивания для мелких уровней захвата, которая до сих пор в литературе не обсуждалась. § 4 посвящен изложению методов расчета по данным термовысвечивания основных тепловых характеристик ( $E_T$  и  $p_0$ ) центров захвата, а также обсуждению вопросов о возможностях метода для определения спектра уровней захвата и распределения электронов по уровням. В § 5 рассматривается влияние основного фактора, ограничивающего пределы применимости метода термовысвечивания, — внешнего и внутреннего температурного тушения — на термовысвечивание кристаллофосфоров.

Прежде чем приступить к изложению теории метода, коротко остановимся на вопросе о разумном выборе скорости нагрева. В настоящее время во всех экспериментальных работах, где используется метод термовысвечивания, применяется постоянная скорость нагрева  $\beta_0 = dT/dt$ . Все существующие теории, и в частности излагаемая в этой главе, развиты также в предположении  $\beta_0 = \text{const}$ . Применение постоянной скорости нагрева имеет ряд преимуществ по сравнению со случаем  $\beta = \beta(T)$ . Среди этих преимуществ важнейшее заключается в том, что при  $\beta = \text{const}$  площадь под кривой термовысвечивания обычно характеризует число электронов, запасенных на данных уровнях захвата.\* Однако, в некоторых случаях (например, когда основная задача исследования — количественное определение  $E_T$  и  $p_0$ ) представляется целесообразным использовать  $\beta = \beta(T)$ . В частности, применение  $\beta = \beta_0 \cdot T^2$  существенно упрощает теоретические кривые термовысвечивания и некоторые соотношения между  $E_T$  и  $p_0$  и параметрами кривой термовысвечивания [57].

---

\* Как будет показано ниже (см. § 2 и § 3), даже в случае  $\beta = \text{Const}$  для мелких уровней захвата это выполняется далеко не всегда.

Действительно, во всех теоретических соотношениях важную роль играет величина  $\int_0^T \beta^{-1} e^{-\frac{E_T}{kT}} dT$ . В случае  $\beta = \text{const}$

этот интеграл не может быть строго выражен элементарными функциями и обычно вычисляется методами графического интегрирования. \*

В случае же  $\beta = \beta_0 \cdot T^2$

$$\int_0^T \beta_0^{-1} T^{-2} [\exp(-E_T/kT)] dT = \frac{k}{E_T \beta_0} \exp(-E_T/kT).$$

При этом ряд соотношений между  $E_T$ ,  $\beta_0$  и параметрами кривой термовысвечивания упрощается. Однако, так как до сих пор использование неравномерной скорости нагрева не нашло применения, эти вопросы нами рассматриваться не будут. Во всем последующем изложении, как теории метода термовысвечивания, так и теории метода термообесцвечивания (глава 3) будем полагать  $\beta = \text{const}$ .

## § 2. Теория метода термовысвечивания для фосфоров с уровнями захвата одной глубины.

Если в фосфоре имеются уровни захвата строго одной глубины и кинетика носит бимолекулярный характер, то уменьшение в единицу времени числа электронов, находящихся на уровнях захвата, дается выражением

$$-\frac{dn_i}{dt} = p_i n_i \frac{\sigma_p n}{\sigma_p n + \sigma_z (N - n_i)}. \quad (2.2.1)$$

\* Приближенно при  $E_T/kT \cong 20$

$$\int_0^T [\exp(-E_T/kT)] dT \cong \frac{kT^2}{E_T} \exp(-E_T/kT).$$

Это соотношение может быть использовано для приближенного расчёта теоретических кривых термовысвечивания.

Здесь  $\sigma_p$  и  $\sigma_3$  — эффективные сечения рекомбинации электронов с центрами свечения и локализации электронов на центрах захвата;  $N$  — число уровней захвата;  $n$  — число ионизованных центров свечения;  $n_1$  — число электронов на уровнях захвата;  $p_1$  — вероятность тепловой ионизации центров захвата.

Соотношение (2.2.1) имеет простой физический смысл. Очевидно, что уменьшение в единицу времени числа электронов, находящихся на центрах захвата, определяется числом электронов, выбрасываемых в единицу времени в зону проводимости ( $p_1 n_1$ ), умноженному на вероятность рекомбинации каждого из этих электронов с ионизованными центрами свечения  $\left( \frac{\sigma_p n}{\sigma_p n + \sigma_3 (N - n_1)} \right)$ . \*

Так как время жизни электронов в зоне проводимости много меньше времени жизни электронов на уровнях захвата, то можно считать, что число свободных электронов значительно меньше  $n_1$  и, следовательно,  $n_1 = n$ . Если учесть также, что в результате возбуждения обычно не происходит полного заполнения уровней захвата ( $n_{10} \ll N$ ) [63], то соотношение может быть переписано в виде

$$-\frac{dn}{dt} = p_1 n \frac{\sigma_p n}{\sigma_p n + \sigma_3 N}. \quad (2.2.2.)$$

Если вероятность повторных захватов ( $A_3$ ) значительно больше вероятности рекомбинации ( $A_p$ ), т. е.  $\sigma_3 N \gg \sigma_p n$ , то

$$-\frac{dn}{dt} = p_1 n^2 \frac{\sigma_p}{\sigma_3 N}. \quad (2.2.3.)$$

Так как опыт ведется в условиях равномерного нагрева с  $dT/dt = \beta_0$ , то (2.2.3.) равносильно

$$-\frac{dn}{dT} = p_1 n^2 \frac{\sigma_p}{\beta_0 \sigma_3 N}. \quad (2.2.4)$$

---

\* Соотношение (2.2.1) может быть получено также из системы дифференциальных уравнений, описывающих детальный характер кинетических процессов в фосфоре (см. [32]).

Интегрирование этого выражения при условии, что при  $T = T_0$   $n = n_0$ , дает

$$n = n_0 \left( 1 + \frac{\sigma_p n_0 p_0}{\sigma_3 N \beta_0} \int_{T_0}^T [\exp(-E_T/kT)] dT \right)^{-1}. \quad (2.2.5.)$$

Следовательно,

$$I = \frac{\frac{\sigma_p n_0^2}{\sigma_3 N} p_0 \exp(-E_T/kT)}{\left( 1 + \frac{\sigma_p n_0 p_0}{\sigma_3 N \beta_0} \int_{T_0}^T [\exp(-E_T/kT)] dT \right)^2}. \quad (2.2.6.)$$

Отметим, что при получении (2.2.6.) мы неявно полагали, что  $\sigma_3 \neq \sigma_3(T)$ . Между тем, как было показано выше, в общем случае это не так. Если учесть зависимость эффективного сечения захвата от температуры, то в соотношении (2.2.6.) величину  $E_T$  следует заменить на  $E_{T0} = E_T - Q_3$ . В этом случае ход кривой термовысвечивания будет определяться равновесной энергией тепловой ионизации  $E_{T0}$  (см. рис. 2). Равновесное распределение электронов между зоной проводимости и уровнями захвата устанавливается в результате большой вероятности повторных захватов.

Если вероятность повторных локализаций значительно меньше вероятности рекомбинации, т. е.  $\sigma_3 N \ll \sigma_p n$ , то

$$-\frac{dn}{dt} = pn \quad (2.2.7)$$

и

$$-\frac{dn}{dT} = \beta_0^{-1} pn. \quad (2.2.8)$$

После интегрирования имеем

$$n = n_0 e^{-\frac{p_0}{\beta_0} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E_T}{kT}} dT} \quad (2.2.9)$$

Следовательно,

$$I = n_0 p_0 e^{-\frac{E_T}{kT}} e^{-\frac{p_0}{\beta_0} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E_T}{kT}} dT} \quad (2.2.10.)$$

Соотношения (2.2.6) и (2.2.10) дают теоретическую зависимость яркости послесвечения от температуры при равномерном нагревании возбужденного кристалла. Соотношение (2.2.6) впервые было получено В. В. Антоновым-Романовским [44], соотношение (2.2.10) — Рэндаллом и Уилкинсом [43].

На рис. 3 приведены теоретические кривые термовысвечивания для уровней захвата разной глубины, рассчитанные по соотношению (2.2.6).\*

Аналогичные кривые для случая малой вероятности повторных захватов, рассчитанные по соотношению (2.2.10), приведены на рис. 4.\*

Рассмотрим зависимость формы кривых термовысвечивания, приведенных на рис. 3 и рис. 4, от основных тепловых характеристик центров захвата  $E_T$  и  $p_0$ , от числа запасенных электронов  $n_0$  и от условий опыта (скорости нагрева  $\beta_0$ ).

Кривые термовысвечивания удобно характеризовать следующими параметрами:

1. Температурой, при которой  $I = I_{\max}$ , —  $T_m$ .
2. Полушириной пика термовысвечивания —  $\delta$ .
3. Площадью, ограниченной кривой  $I(T)$  и осью абсцисс, —  $L$ .

---

\* Расчёты выполнены Н. Е. Лушик. При расчётах полагалось, что

$$\int_0^T [\exp(-E_T/kT)] dT \cong \frac{kT^2}{E_T} \exp(-E_T/kT)$$

(см. стр. 20). Отличие от кривых, полученных графическим интегрированием, ничтожно.

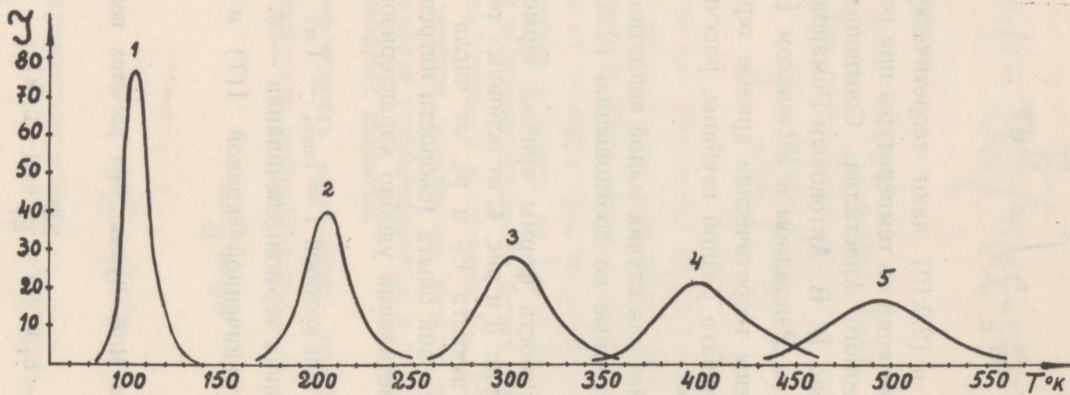


Рис. 3. Теоретические кривые термического высвечивания для случая большой вероятности повторных захватов.  $p_0 = 10^{10}$  сек $^{-1}$ ,  $\sigma_p n_0 / \sigma_3 N = 10^{-2}$ ,  $\beta_0 = 0,15$  град/сек. 1)  $E_T = 0,2$  эв; 2)  $E_T = 0,4$  эв; 3)  $E_T = 0,6$  эв; 4)  $E_T = 0,8$  эв; 5)  $E_T = 1,0$  эв.

Из рис. 3 и рис. 4 следует, что с большой степенью точности выполняется соотношение

$$T_m = \alpha \cdot E_T. \quad (2.2.11)$$

Из рис. 3 и рис. 4 следует также, что приближенно имеет место соотношение

$$\delta = \alpha' \cdot E_T. \quad (2.2.12)$$

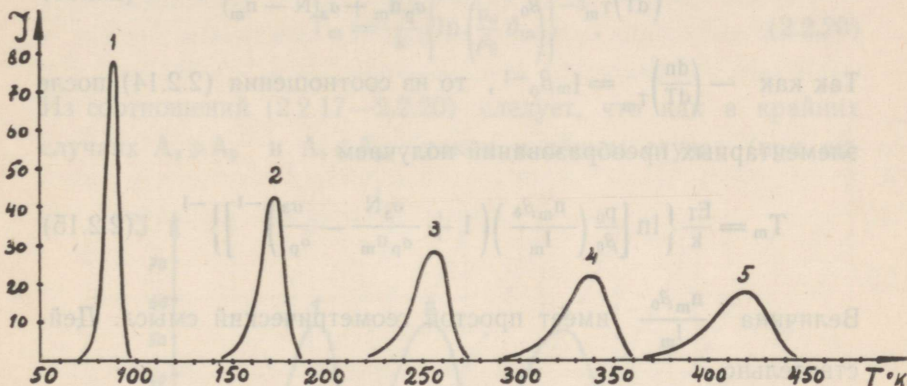


Рис. 4. Теоретические кривые термического высвечивания для случая малой вероятности повторных захватов.  $\rho_0 = 10^{10}$  сек $^{-1}$ ,  $\beta_0 = 0,15$  град/сек.

- 1)  $E_T = 0,2$  эв;
- 2)  $E_T = 0,4$  эв;
- 3)  $E_T = 0,6$  эв;
- 4)  $E_T = 0,8$  эв;
- 5)  $E_T = 1,0$  эв.

На существование соотношения (2.2.12) и особенно соотношения (2.2.11) неоднократно указывалось рядом авторов [43, 44, 55]. Однако, аналитическая зависимость  $T_m = T_m(E_T)$  и  $\delta = \delta(E_T)$ , дающая связь коэффициентов  $\alpha$  и  $\alpha'$  с  $\rho_0$ ,  $\beta_0$ ,  $\sigma_p/\sigma_s$ ,  $p_0/N$ , до последнего времени получена не была. Зависимости  $T_m = T_m(E_T)$  и  $\delta = \delta(E_T)$  для случаев  $A_s \gg A_p$  и  $A_s \ll A_p$  были получены автором [57, 61].

Зависимость  $T_m = T_m(E_T)$  для этих же крайних случаев была одновременно рассмотрена И. А. Парфиановичем [58].

Получим аналитическую зависимость  $T_m$  от  $E_T$  в общем слу-

чае [62], когда изменение числа запасенных электронов в единицу времени дается выражением

$$-\frac{dn}{dT} = \beta_0^{-1} p n \frac{\sigma_p \cdot n}{\sigma_p n + \sigma_3(N-n)}. \quad (2.2.13)$$

При  $T = T_m$  имеем

$$-\left(\frac{dn}{dT}\right)_{T_m} = \frac{p_0}{\beta_0} e^{-\frac{E_T}{kT_m}} \frac{\sigma_p n_m}{\sigma_p n_m + \sigma_3(N-n_m)}. \quad (2.2.14)$$

Так как  $-\left(\frac{dn}{dT}\right)_{T_m} = I_m \beta_0^{-1}$ , то из соотношения (2.2.14) после элементарных преобразований получаем

$$T_m = \frac{E_T}{k} \left\{ \ln \left[ \frac{p_0}{\beta_0} \left( \frac{n_m \beta_0}{I_m} \right) \left( 1 + \frac{\sigma_3 N}{\sigma_p n_m} - \frac{\sigma_3}{\sigma_p} \right)^{-1} \right] \right\}^{-1} \quad (2.2.15)$$

Величина  $\frac{n_m \beta_0}{I_m}$  имеет простой геометрический смысл. Действительно,

$$\frac{n_m \beta_0}{I_m} = \frac{\int_{T_m}^{\infty} I(T) dT}{I_m} \cong T_2 - T_m = \delta_m. \quad (2.2.16)$$

Здесь  $T_2$  — температура на спадающей части кривой  $I(T)$ , где  $I = 0,5 \cdot I_{\max}$ . Приближенно можно положить, что  $n_m = 0,5 n_0$ . Тогда из (2.2.15) имеем

$$T_m = \frac{E_T}{k} \left\{ \ln \left[ \frac{p_0}{\beta_0} \delta_m \left( 1 + \frac{2\sigma_3 N}{\sigma_p n_0} - \frac{\sigma_3}{\sigma_p} \right)^{-1} \right] \right\}^{-1}. \quad (2.2.17)$$

В случае отсутствия полного заполнения уровней захвата электронами ( $n_0 \ll N$ )

$$T_m = \frac{E_T}{k} \left\{ \ln \left[ \frac{p_0}{\beta_0} \delta_m \left( 1 + \frac{2\sigma_3 N}{\sigma_p n_0} \right)^{-1} \right] \right\}^{-1}. \quad (2.2.18)$$

Если вероятность повторных захватов значительно больше вероятности рекомбинации, то

$$T_m = \frac{E_T}{k} \left\{ \ln \left[ \frac{p_0}{\beta_0} \frac{\delta_m}{2} \frac{\sigma_p n_0}{\sigma_3 N} \right] \right\}^{-1}. \quad (2.2.19)$$

Если же вероятность повторных захватов мала ( $A_3 \ll A_p$ ), то

$$T_m = \frac{E_T}{k} \left\{ \ln \left( \frac{p_0}{\beta_0} \delta_m \right) \right\}^{-1}. \quad (2.2.20)$$

Из соотношений (2.2.17—2.2.20) следует, что как в крайних случаях  $A_3 \gg A_p$  и  $A_3 \ll A_p$ , так и в общем случае (при лю-

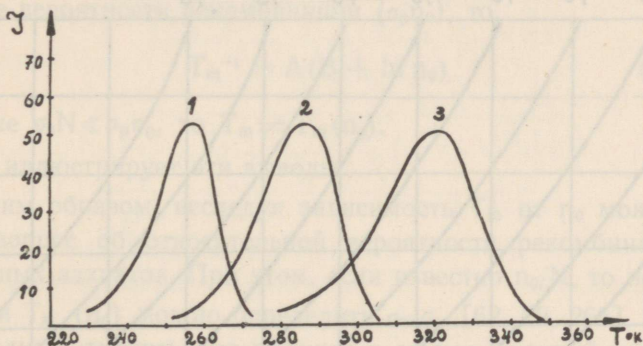


Рис. 5. Зависимость положения пика термовысвечивания от скорости нагрева для случая  $A_3 < A_p$ .  $E_T = 0,67$  эв,  $p_0 = 10^{10}$  сек $^{-1}$ .

1)  $\beta_0 = 0,005$  град/сек; 2)  $\beta_0 = 0,15$  град/сек; 3)  $\beta_0 = 4,5$  град/сек.

бых соотношениях между  $A_3$  и  $A_p$ ) с высокой степенью точности соблюдается пропорциональность между  $T_m$  и  $E_T$ . Незначительные отклонения от пропорциональности обусловлены тем, что параметр  $\delta_m$  зависит от  $E_T$ .\*

\* Очевидно, что чем больше  $p_0 \cdot \beta_0^{-1}$ , тем меньше относительная величина этих отклонений.

Из соотношений (2.2.17—2.2.20) следует, что положение пика термовысвечивания существенно зависит от величин  $\rho_0$  и  $\beta_0$ . При увеличении  $\rho_0$  происходит уменьшение  $T_m$ . Увеличение скорости нагрева приводит к увеличению  $T_m$ . В качестве примера на рис. 5 приведены кривые термовысвечивания, рассчитанные для трех различных скоростей нагрева при условии малой вероятности повторных захватов.

Особый интерес представляет зависимость положения пика термовысвечивания от числа запасенных электронов. На рис. 6 приведена теоретическая зависимость  $T_m$  от  $n_0$ , рассчитанная по

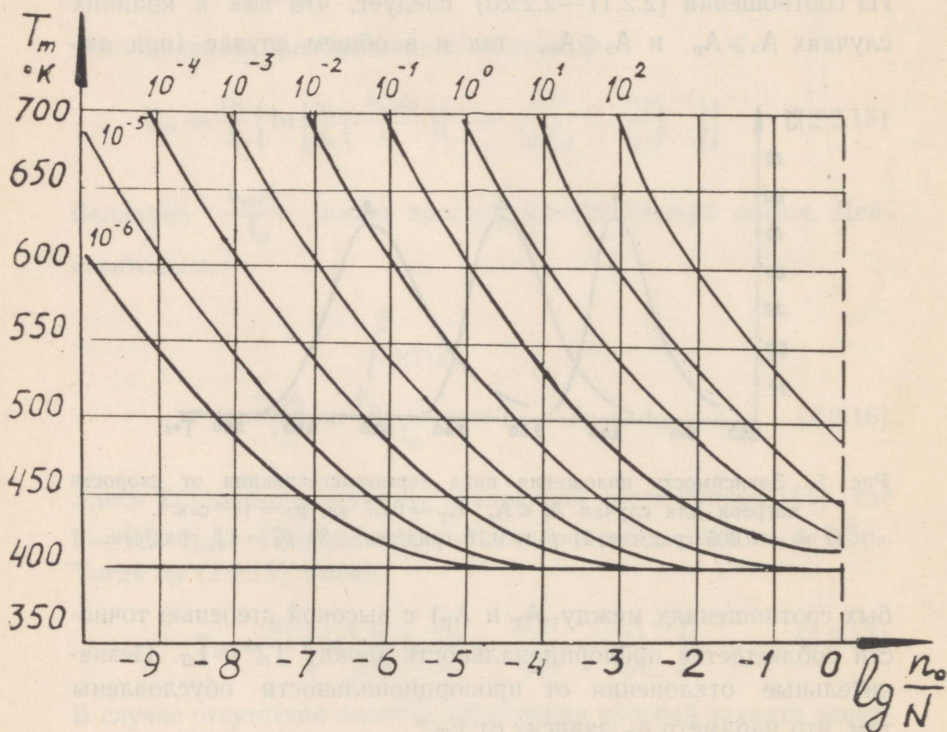


Рис. 6. Зависимость положения пика термовысвечивания от числа запасенных электронов при разных значениях параметра  $\sigma_3/\sigma_p$ .  $E_T = 1,0$  эв,  $\rho_0 = 10^{10}$  сек $^{-1}$ ,  $\beta_0 = 0,15$  град/сек,  $\delta_m = 20^\circ$  К.

соотношению (2.2.17), для различных значений  $\gamma = \sigma_3/\sigma_p$ , приведенных над соответствующими кривыми на рис. 6.\*

Из данных рис. 6 следует, что в случае полного отсутствия повторных захватов ( $\gamma = 0$ ) положение пика термовысвечивания не зависит от величины запасенной светосуммы  $T_m \neq \neq T_m(p_0)$ . При наличии повторных захватов в случае  $\gamma < 1$  отсутствие зависимости  $T_m$  от  $p_0$  имеет место только в определенном интервале  $p_0$  (этот интервал тем больше, чем меньше  $\gamma$ ) при достаточно малых значениях числа запасенных электронов  $T_m$  начинает изменяться (расти) при дальнейшем уменьшении  $p_0$ .

В случае  $\gamma > 1$   $T_m$  зависит от  $p_0$  при любых значениях  $p_0$ . Если вероятность повторных захватов ( $\sigma_3 N$ ) значительно больше вероятности рекомбинации ( $\sigma_p p_0$ ), то

$$T_m^{-1} = A(B + \ln p_0). \quad (2.2.21)$$

Если же  $\sigma_3 N \ll \sigma_p p_0$ , то  $T_m \neq T_m(p_0)$ .

Рис. 7 иллюстрирует эти выводы.

Таким образом, исследуя зависимость  $T_m$  от  $p_0$  можно решить вопрос об относительной вероятности рекомбинации и повторных захватов. При этом, если известно  $p_0/N$ , то по зависимости  $T_m(p_0)$  можно определить  $\sigma_3/\sigma_p$  [62, 29, 265].

Следует отметить, что наличие в случае большой вероятности повторных захватов зависимости положения пика термовысвечивания от числа запасенных в единице объема электронов приводит к необходимости учитывать неравномерность возбуждения фосфора по глубине («эффект толщины» [64]). Так как  $T_m$  растет при уменьшении  $p_0$ , то интегральная кривая термовысвечивания, соответствующая суммарной яркости слоев

---

\* При расчетах полагалось  $E_T = 1,0$  эв,  $p_0 = 10^{10}$  сек<sup>-1</sup>,  $\beta_0 = 0,15$  град/сек,  $\delta_m = 20^\circ$ . Зависимость  $\delta_m$  от  $p_0$  не учитывалась. Учет  $\delta_m(p_0)$  приведет к незначительному изменению зависимости  $T_m$  от  $p_0$  (в сторону менее резкой зависимости  $T_m$  от  $p_0$ ).

фосфора с разными  $p_0$ , должна быть асимметрично расширена в сторону высоких температур по сравнению с теоретической кривой для случая равномерного возбуждения по глубине. В случае малой вероятности повторных захватов неравномерность возбуждения фосфора не существенна.

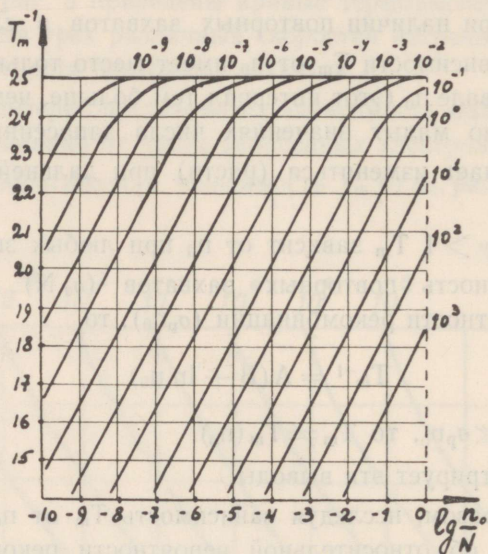


Рис. 7. Зависимость  $T_m^{-1}$  от числа запасенных электронов при разных значениях параметра  $\sigma_3/\sigma_p$ .

$E_T = 1,0$  эв,  $p_0 = 10^{10}$  сек $^{-1}$ ,  $\beta_0 = 0,15$  град/сек,  $\delta_m = 20^\circ$  К.

Получим аналитическую зависимость полуширины пика термовысвечивания от  $E_T$  в общем случае, когда справедливо соотношение (2.2.13).

Из условия  $\left(\frac{dI}{dT}\right)_{T=T_m} = 0$  имеем

$$T_m = \frac{E_T}{k} \left\{ \ln \left[ \frac{p_0 k T_m^2}{\beta_0 E_T} \left( 1 + \frac{2\sigma_3 N}{\sigma_p n_m} - \frac{\sigma_3}{\sigma_p} \right) \right]^{-1} \right\} \quad (2.2.22)$$

Сравнение соотношений (2.2.17) и (2.2.22) дает

$$\delta_m = \frac{kT_m^2}{E_T} \frac{1 + \frac{2\sigma_3 N}{\sigma_p n_m} - \frac{\sigma_3}{\sigma_p}}{1 + \frac{\sigma_3 N}{\sigma_p n_m} - \frac{\sigma_3}{\sigma_p}}. \quad (2.2.23)$$

Приближенно можно положить, что  $n_m = 0,5n_0$ . Тогда из (2.2.22) и (2.2.23) имеем

$$\delta_m = \frac{E_T}{k} \left\{ \ln \left[ \frac{p_0}{\beta_0} \delta_m \left( 1 + \frac{2\sigma_3 N}{\sigma_p n_0} - \frac{\sigma_3}{\sigma_p} \right)^{-1} \right] \right\}^{-2} \frac{1 + \frac{4\sigma_3 N}{\sigma_p n_0} - \frac{\sigma_3}{\sigma_p}}{1 + \frac{2\sigma_3 N}{\sigma_p n_0} - \frac{\sigma_3}{\sigma_p}}. \quad (2.2.24)$$

В случае отсутствия полного заполнения уровней захвата электронами  $n_0 \ll N$

$$\delta_m = \frac{E_T}{k} \left\{ \ln \left[ \frac{p_0}{\beta_0} \delta_m \left( 1 + \frac{2\sigma_3 N}{\sigma_p n_0} \right)^{-1} \right] \right\}^{-2} \frac{1 + \frac{4\sigma_3 N}{\sigma_p n_0}}{1 + \frac{2\sigma_3 N}{\sigma_p n_0}}. \quad (2.2.25)$$

Если вероятность повторных захватов значительно больше вероятности рекомбинации, то

$$\delta_m = \frac{2E_T}{k} \left\{ \ln \left[ \frac{p_0}{\beta_0} \frac{\delta_m}{2} \frac{\sigma_p n_0}{\sigma_3 N} \right] \right\}^{-2}. \quad (2.2.26)$$

Если же вероятность повторных захватов мала, то

$$\delta_m = \frac{E_T}{k} \left\{ \ln \left[ \frac{p_0}{\beta_0} \delta_m \right] \right\}^{-2}. \quad (2.2.27)$$

Из соотношений (2.2.24—2.2.27) следует, что как для крайних случаев  $A_3 \gg A_p$  и  $A_3 \ll A_p$ , так и в общем случае соблюдается пропорциональность между  $\delta_m$  и  $E_T$ .\*

\* Полная полуширина пика термовысвечивания  $\delta \approx 2\delta_m$ .

Видно также, что полуширина пика термовысвечивания существенно зависит от  $p_0$  и  $\beta_0$ . При увеличении  $p_0$  полуширина пика уменьшается. Увеличение скорости нагрева  $\beta_0$  приводит к расширению пика. Большой интерес представляет зависимость  $\delta_m$  от числа запасенных электронов. На рис. 8 приведена теоретическая зависимость  $\delta_m$  от  $p_0$ , рассчитанная по соотношению

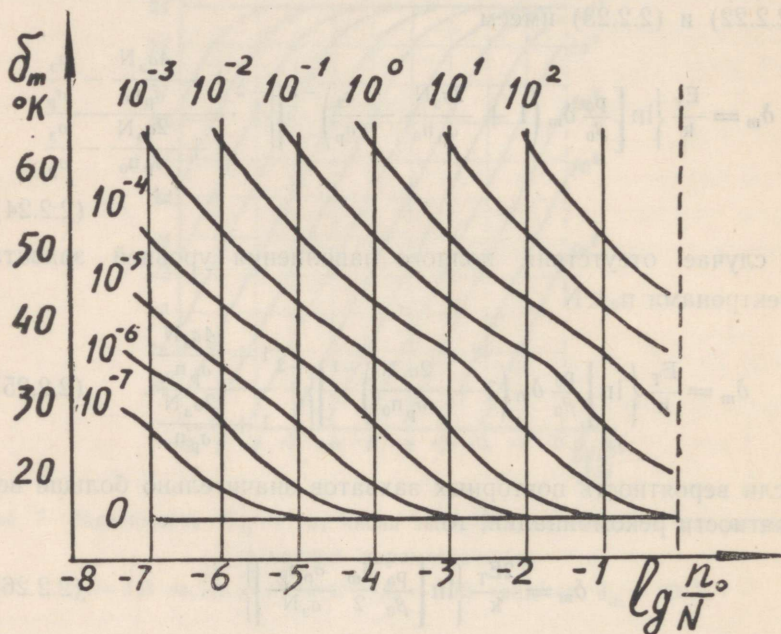


Рис. 8. Зависимость полуширины пика термовысвечивания от числа запасенных электронов при разных значениях параметра  $\sigma_3/\sigma_p$ .

$E_T = 1,0$  эв,  $p_0 = 10^{10}$  сек $^{-1}$ ,  $\beta_0 = 0,15$  град/сек,  $\delta_m = 20^{\circ}$  К.

(2.2.24) для различных значений  $\gamma = \sigma_3/\sigma_p$ . Из данных рис. 8 следует, что в случае полного отсутствия повторных захватов ( $\gamma = 0$ ) полуширина пика термовысвечивания не зависит от числа запасенных электронов. При наличии повторных захватов в случае  $\gamma < 1$  отсутствие зависимости  $\delta_m$  от  $p_0$  имеет место

в ограниченном интервале  $n_0$  (величина этого интервала зависит от  $\gamma$ ). При малых величинах  $n_0$  уменьшение  $n_0$  приводит к расширению пика термовысвечивания. В случае  $\gamma > 1$  полуширина пика зависит от числа запасенных электронов при любых значениях  $n_0$ .

Таким образом, исследование зависимости полуширины пика термовысвечивания от числа запасенных электронов позволяет судить об относительной вероятности рекомбинации и повторных захватов.

Элементарный расчет приводит к выводу, что независимо от соотношения вероятностей рекомбинации и повторных захватов

$$L = \int_0^{\infty} I(T) dT = n_0 \beta_0. \quad (2.2.28)$$

Таким образом, площадь, ограниченная кривой  $I(T)$  и осью абсцисс, пропорциональна числу электронов, запасенных на уровнях захвата.

В. В. Антонов-Романовский [44] отметил следующую важную особенность кривых термического высвечивания. Пока число запасенных электронов мало меняется с температурой, зависимость  $I(T)$  определяется зависимостью  $p(T)$ . В случае большой вероятности повторных захватов начальная стадия кривой  $I(T)$  дается следующим выражением

$$I = n_0^2 p_0 e^{-\frac{E_T}{kT}}. \quad (2.2.29)$$

В случае же малой вероятности повторных захватов начальный участок кривой  $I(T)$  согласно (2.2.10) имеет вид

$$I = n_0 p_0 e^{-\frac{E_T}{kT}}. \quad (2.2.30)$$

Следовательно, по характеру зависимости яркости свечения на начальном участке кривой термовысвечивания от числа запасенных электронов можно судить о характере кинетики в исследуемом фосфоре.

Следует указать на еще одно различие между кривыми термовысвечивания для крайних случаев  $A_3 \gg A_p$  и  $A_3 \ll A_p$ .

Рассмотрение рис. 3, 4 приводит к выводу, что теоретические кривые  $I(T)$  несколько асимметричны относительно  $T_m$ . Для характеристики асимметрии кривой  $I(T)$  введем еще один параметр — температуру  $T_k$ , при которой площадь, ограниченная кривой термовысвечивания, делится пополам  $L_k = 0,5L$ , что равносильно условию  $n_k = 0,5n_0$ . Из рис. 4, 5 следует, что в случае  $A_3 \gg A_p$   $T_m < T_k$ , а в случае  $A_3 \ll A_p$   $T_m > T_k$ . В обоих случаях  $|T_m - T_k|$  невелико.

Величина асимметрии пиков термовысвечивания может быть рассчитана аналитически. Легко показать, например, что для случая  $A_3 \ll A_p$

$$T_m - T_k \cong -\frac{E_T}{k} \frac{\ln \ln 2}{\left[ \ln \left( \frac{p_0}{\beta_0} \delta_m \right) \right]^2}. \quad (2.2.31)$$

Из соотношения (2.2.31) видно, что асимметрия пика термовысвечивания увеличивается при увеличении  $E_T$  или уменьшении  $p_0$ . Увеличение скорости нагрева также приводит к увеличению асимметрии.

Как было впервые показано В. В. Антоновым-Романовским, в случае  $A_3 \gg A_p$ , когда соотношение (2.2.2) принимает вид

$$-\frac{dn}{dt} = p_0 \frac{\sigma_p}{\sigma_3 N} n^2, \quad (2.2.32)$$

должно выполняться соотношение

$$\ln(\ln^{-2}) = \ln(p_0 \sigma_p / \sigma_3 N) - E_T/kT. \quad (2.2.33)$$

Если же  $A_3 \ll A_p$ , то

$$-\frac{dn}{dt} = p n \quad (2.2.34)$$

и

$$\ln(\ln^{-1}) = \ln p_0 - E_T/kT. \quad (2.2.35)$$

Следовательно, исследуя зависимость  $\ln(I \cdot n^{-2})$  и  $\ln(I \cdot n^{-1})$  от  $T^{-1}$ , можно различить случаи  $A_3 \gg A_p$  и  $A_3 \ll A_p$ .

Таким образом, свойства кривых термовысвечивания в случае большой вероятности и в случае малой вероятности повторных захватов оказываются резко отличными. Для наглядности эти свойства еще раз сопоставлены в таблице 1 [61].

Таблица 1.

Особенности кривых термовысвечивания для случая  $A_3 > A_p$  и случая  $A_3 < A_p$ .

$A_3 > A_p$	$A_3 < A_p$
$T_m = T_m(n_0)$	$T_m \neq T_m(n_0)$
$\delta_m = \delta_m(n_0)$	$\delta_m \neq \delta_m(n_0)$
На начальном участке	На начальном участке
$I = n_0^2 p_0 e^{-\frac{E_T}{kT}}$	$I = n_0 p_0 e^{-\frac{E_T}{kT}}$
$T_m < T_k$	$T_m > T_k$
$\ln \frac{I}{n^2} = A - \frac{E_T}{kT}$	$\ln \frac{I}{n} = A' - \frac{E_T}{kT}$

Исследование указанных свойств кривых термовысвечивания для наиболее глубоких уровней захвата позволяет в ряде случаев сделать выводы о характере кинетики в данном кристаллофосфоре.

До сих пор мы предполагали, что кинетика послесвечения носит бимолекулярный характер. В. В. Антонов-Романовский указал, однако, что в некоторых случаях можно ожидать мономолекулярный \* характер кинетики [8, 65].

\* Здесь, как и во всем последующем изложении, под термином «мономолекулярная кинетика» мы понимаем тот случай, когда электрон, оторванный при возбуждении от определенного центра свечения, в конце концов рекомбинирует с этим же самым центром [8].

Рассмотрим вопрос о форме кривой термовысвечивания в этом случае. Так как электрон может рекомбинировать только с определенным центром свечения, то вероятность рекомбинации не должна зависеть от концентрации ионизованных центров свечения. В этом случае яркость свечения определяется следующим выражением

$$-\frac{dn}{dt} = p n \frac{c}{c + \sigma_3 N}. \quad (2.2.36)$$

Отсюда имеем

$$I = n_0 A p_0 e^{-\frac{E_T}{kT}} e^{-A \frac{p_0}{\beta_0} \int_0^T e^{-\frac{E_T}{kT}} dT} \quad (2.2.37)$$

Следовательно, с точностью до множителя  $A = \frac{c}{c + \sigma_3 N}$  форма кривой термовысвечивания совпадает с теоретической кривой для случая вырожденной ( $A_3 \ll A_p$ ) бимолекулярной кинетики послесвечения. Отметим, что в случае малой вероятности повторных захватов  $A = 1$  и проявляющееся на опыте различие между мономолекулярной и бимолекулярной кинетикой стирается. Происходит это потому, что в этом случае время, необходимое для рекомбинации освободившегося электрона с центрами свечения, при любом  $p$  и любом характере (бимолекулярном или мономолекулярном) кинетики значительно меньше среднего времени жизни электрона на уровне захвата. В случае большой вероятности повторных захватов различие между бимолекулярным и мономолекулярным характером послесвечения выступает весьма резко, особенно в совершенно различной зависимости формы пиков термовысвечивания от числа запасенных электронов. Если при  $A_3 \gg A_p$  кинетика носит бимолекулярный характер, то термовысвечивание обладает всеми свойствами, указанными в левом столбце табл. 1. Если же при  $A_3 \gg A_p$  кинетика носит мономолекулярный характер, то термовысвечивание имеет свойства, приведенные в правом столбце

табл. 1. Следует подчеркнуть, что в отличие от случая вырожденной бимолекулярной кинетики для простой мономолекулярной кинетики в случае  $A_3 \gg A_p$  из данных термовысвечивания мы можем рассчитать только  $E_T$  и  $p^* = A_{p0}$ .

### § 3. Теория метода термовысвечивания для фосфоров со сложным спектром уровней захвата.

В реальных фосфорах очень редко имеются уровни захвата только одной глубины. Обычно каждый фосфор характеризуется целым набором уровней захвата. Часто энергии тепловой ионизации центров захвата разной природы значительно отличаются друг от друга, а соответствующие пики термовысвечивания не перекрываются между собой. Этот случай мы и рассмотрим ниже.

Предполагая, что кинетика послесвечения носит бимолекулярный характер, найдем зависимость яркости послесвечения от температуры при равномерном нагреве возбужденного фосфора. Очевидно, что уменьшение числа ионизованных центров свечения в единицу времени (яркость послесвечения) должно быть пропорционально числу освобождаемых с уровней захвата данного типа электронов и относительной вероятности их рекомбинации с центрами свечения. Поэтому в определенном интервале температур, в котором происходит освобождение электронов с уровней данной глубины, \*

$$-\frac{dn}{dt} = p_1 n_i \frac{\sigma_p n}{\sigma_p n + \sigma_{z1} N_1 + \sum_{j>1} \sigma_{zj} N_j}. \quad (2.3.1)$$

Здесь член  $\sum_{j>1} \sigma_{zj} N_j$  соответствует вероятности повторного

\* При расчетах будем предполагать, что  $N_1 \gg p_1$ . Обобщение на случай  $p_1 \leq N_1$  может быть легко выполнено.

захвата электронов, освобождающихся с  $i$ -уровней, на всех более глубоких уровнях захвата. \*

При этом закон изменения  $n_i(t)$  может быть найден из соотношения

$$-\frac{dn_i}{dt} = p_i n_i \frac{\sigma_p n + \sum_{j>i} \sigma_{zj} N_j}{\sigma_p n + \sigma_{zi} N_i + \sum_{j>i} \sigma_{zj} N_j} \quad (2.3.2)$$

Очевидно, что для наиболее глубоких уровней захвата  $\sum_{j>i} \sigma_{zj} N_j = 0$  и соотношения (2.3.1) и (2.3.2) могут быть переписаны в виде

$$-\frac{dn}{dt} = p_i n_i \frac{\sigma_p n}{\sigma_p n + \sigma_{zi} N_i} \quad (2.3.3)$$

и

$$-\frac{dn_i}{dt} = p_i n_i \frac{\sigma_p n}{\sigma_p n + \sigma_{zi} N_i} \quad (2.3.4)$$

Так как в этом случае  $n_i = n$ , то соотношение (2.3.3) становится тождественным с соотношением (2.3.4), а также с (2.2.2). Следовательно, для наиболее глубоких уровней захвата справедлива теория, развитая ранее для случая уровней захвата одной глубины.

Рассмотрим теоретическую зависимость  $I(T)$  для уровней захвата, не являющихся наиболее глубокими. Очевидно, что она может быть получена при совместном решении (2.3.1) и (2.3.2).

В зависимости от соотношения величин  $\sigma_p n$ ,  $\sigma_{zi} N_i$  и  $\sum_{j>i} \sigma_{zj} N_j$  теоретическая кривая термовысвечивания может иметь различный вид. Если вероятность повторных захватов на более

---

\* Очевидно, что повторный захват на более мелких уровнях захвата не существен, так как в силу условия значительного различия  $E_T$  для уровней захвата, время жизни электронов на этих уровнях будет значительно меньше  $\tau$  для  $i$ -уровней.

глубоких уровнях захвата значительно больше вероятности рекомбинации, т. е.  $\sum_{j>i} \sigma_{3j} N_j \gg \sigma_p n$ ,

то

$$-\frac{dn}{dt} = A p_i n_i n, \text{ где } A = \frac{\sigma_p}{\sigma_{3i} N_i + \sum_{j>i} \sigma_{3j} N_j} \quad (2.3.5)$$

и

$$-\frac{dn_i}{dt} = B p_i n_i, \text{ где } B = \frac{\sum_{j>i} \sigma_{3j} N_j}{\sigma_{3i} N_i + \sum_{j>i} \sigma_{3j} N_j}. \quad (2.3.6)$$

В условиях равномерного нагрева  $\frac{dT}{dt} = \beta_0$ , и из (2.3.6) имеем

$$n_i = n_{i0} e^{-\frac{B p_i}{\beta_0} \int_0^T e^{-\frac{E_{Ti}}{kT}} dT}. \quad (2.3.7)$$

Получается достаточно простой закон изменения числа электронов на  $i$ -уровнях захвата. Так как, однако, только часть из этих электронов рекомбинирует с центрами свечения и так как эта часть является функцией  $n$ , то закон изменения яркости послесвечения с температурой в общем случае оказывается значительно более сложным. Только в том случае, если  $n = n_i +$

$+\sum_{j>i} n_j \gg n_i$ , теоретическая кривая термовысвечивания суще-

ственно упрощается.

$$I = A' n_{i0} p_0 e^{-\frac{E_{Ti}}{kT}} e^{-\frac{B p_i}{\beta_0} \int_0^T e^{-\frac{E_{Ti}}{kT}} dT}. \quad (2.3.8)$$

Здесь

$$A' = \sum_{j>i} n_{j0} \frac{\sigma_p}{\sigma_{zi} N_i + \sum_{j>i} \sigma_{zj} N_j}.$$

Соотношение (2.3.8) с точностью до постоянного множителя  $A'$  тождественно (2.2.10), т. е. в рассматриваемом случае кривая термовысвечивания имеет форму «рэндалловского типа». Очевидно, что при этом справедливы все соотношения, полученные ранее для уровней захвата одной глубины, если только вместо  $\frac{p_0}{\beta_0}$  везде написать  $\frac{Vp_0}{\beta_0}$ .

Необходимо подчеркнуть, что в этом случае площадь под соответствующим пиком термовысвечивания не соответствует начальному числу запасенных на уровнях данного типа электронов. Действительно, в этом случае  $L_1 = A' n_{i0} \beta_0$ , причем  $A'$  зависит от заполнения более глубоких уровней захвата. Это обстоятельство очень часто не учитывается экспериментаторами при интерпретации данных термовысвечивания.

Можно рассмотреть второй предельный случай, когда

$\sum_{j>i} n_j \ll n_i$ , т. е.  $n = n_i$ . В этом случае

$$I = A n_{i0} p_0 e^{-\frac{E_{Ti}}{kT}} e^{-\frac{2Vp_0}{\beta_0}} \int_{T_i}^T e^{-\frac{E_{Ti}}{kT}} dT. \quad (2.3.9)$$

При этом мы так же получили бы кривую «рэндалловского типа». Очевидно, однако, что условие  $\sum_{j>i} n_j \ll n_i$ , даже если оно

выполнялось в начальный момент, вследствие большой вероятности повторных захватов в ходе термического высвечивания обязательно нарушится, так что в реальных условиях мы ни-

когда не будем иметь кривой термовысвечивания, даваемой соотношением (2.3.9).\*

Выражение (2.3.9) полезно в том отношении, что оно позволяет установить максимальное отличие кривой термовысвечивания для мелких уровней захвата от выражения (2.3.8) при любых соотношениях между  $n_i$  и  $\sum_{j>i} n_j$ . Легко показать, напри-

мер, что максимальное отличие  $T_m$  кривой термовысвечивания от положения максимума термовысвечивания для случая

$n_i \ll \sum_{j>i} n_j$  дается выражением

$$\Delta T_m = \frac{E_T}{k} \frac{\ln 2}{[\ln(B \frac{p_0}{\beta_0} \delta_m)]^2}. \quad (2.3.10)$$

Из соотношения (2.3.10) следует, что в реальных фосфорах максимальное  $\Delta T_m$  невелико (при  $E_T = 1,0$  эв,  $p_0 = 10^{10}$  сек $^{-1}$ ,  $\beta_0 = 0,15$  град/сек,  $\Delta T_m \cong 10^\circ$  К).

Следовательно, при любом соотношении между  $n_i$  и  $\sum_{j>i} n_j$  для

определения тепловой энергии ионизации центров захвата можно пользоваться приближенным соотношением

$$E_{Ti} = k T_{mi} \ln(B \frac{p_0}{\beta_0} \delta_m). \quad (2.3.11)$$

В случае  $\sum_{j>j} n_j \leq n_i$  соотношение (2.3.11) дает несколько зани-

женные значения  $E_{Ti}$ . Однако, как показывает приведенная выше оценка совершаемая при этом ошибка в определении  $E_{Ti}$  невелика.

---

\* Отметим, что обратное неравенство  $n_i < \sum_{j>i} n_j$ , если только оно выполнялось в начальный момент, в ходе термического высвечивания делается еще более строгим.

На рис. 9 приведена теоретическая кривая термовысвечивания для фосфора с уровнями захвата двух глубин при условии большой вероятности повторных захватов для случая  $p_{10} < p_{20}$ . Как следует из рис. 9, форма низкотемпературного и высокотемпературного пиков термовысвечивания существенно различна: низкотемпературный пик имеет характерную «рэндалловскую» форму, а высокотемпературный — форму, соответствующую соотношению (2.2.10). Следует отметить, что для того, чтобы при условии  $A_3 \gg A_p$  низкотемпературный пик термовы-

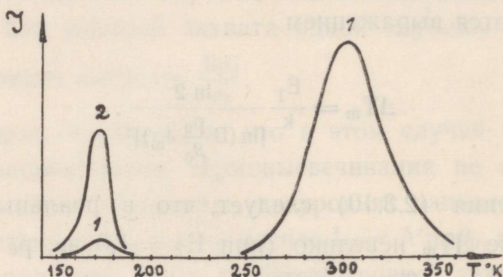


Рис. 9. Теоретическая кривая термовысвечивания для фосфора с уровнями захвата двух глубин в случае  $A_3 > A_p$ .

- 1)  $E_{T1} = 0,4$  эв,  $p_{01} = 10^{10}$  сек $^{-1}$ ,  $E_{T2} = 0,6$  эв,  $p_{02} = 10^{-9}$  сек $^{-1}$ ,  $\beta_0 = 0,15$  град/сек; 2) то же, масштаб увеличен.

свечивания имел форму (2.2.6), высокотемпературный пик должен быть по крайней мере в несколько десятков раз интенсивнее низкотемпературного пика. \*

До сих пор мы полагали, что  $\sigma_p n \ll \sum_{j>1} \sigma_{zj} N_j$ . В реальном фосфоре безусловно могут иметь место и другие соотношения между  $\sigma_p n$ ,  $\sigma_{z1} N_1$  и  $\sum_{j>1} \sigma_{zj} N_j$ .

\* Действительно, условие  $p_{10} < p_{20}$  требует, чтобы  $p_{20} \geq 5p_{10}$ , а условие  $A_3 > A_p$  приводит к тому, что не менее 4 из 5 освобождающихся с мелких уровней электронов должно перейти на глубокие уровни. Поэтому при отсутствии тушения  $L_{20} \geq 20L_{10}$ .

Например, если  $\sigma_{3i} n_i \gg \sigma_p p \gg \sum_{j>i} \sigma_{3j} N_j$ , то форма низкотемпературного пика термовысвечивания, соответствующего  $i$ -уровням, будет даваться соотношением (2.2.6). Можно думать, однако, что это довольно редко реализующийся на опыте случай.

Большой интерес представляет случай, когда  $\sigma_p p \gg \sigma_{3i} N_i$  и  $\sigma_p p \gg \sum_{j>i} \sigma_{3j} N_j$ , т. е. случай малой вероятности повторных захватов. При выполнении указанного условия из соотношений (2.3.1) и (2.3.2) имеем

$$-\frac{dn}{dt} = p_i n_i \quad (2.3.12)$$

и

$$-\frac{dn_i}{dt} = p_i n_i. \quad (2.3.13)$$

Кривая термовысвечивания реального фосфора при этом представляет собой суперпозицию ряда пиков термовысвечивания, форма каждого из которых дается выражением

$$I = n_{i0} p_{0i} e^{-\frac{E_{Ti}}{kT}} e^{-\frac{p_0}{\beta_0} \int_{T_i}^T e^{-\frac{E_{Ti}}{kT}} dT} \quad (2.3.14)$$

Следовательно, уровни захвата любой глубины в этом случае могут рассматриваться отдельно от всех остальных уровней, при этом для любых пиков термовысвечивания справедливы соотношения, полученные в § 2 в предположении  $A_3 \ll A_p$ . В этом случае кривая термического высвечивания правильно отражает начальное распределение электронов по уровням захвата  $n_0(E_T)$ .

Из соотношения (2.3.14) могут быть рассчитаны представляющие для экспериментатора интерес величины: диспер-

сия, разрешающая способность и светосила метода термовысвечивания [57, 61].

а) Дисперсия. За дисперсию метода термовысвечивания примем величину  $D = \frac{dT_m}{dE_T}$ , которая характеризует, насколько далеко отстоят друг от друга максимумы пиков термовысвечивания при определенной разности тепловых энергий ионизации соответствующих центров захвата. Из соотношения (2.2.20) имеем

$$D = \frac{dT_m}{dE_T} \cong \frac{1}{k} \left[ \ln \left( \frac{P_0}{\beta_0} \delta_m \right) \right]^{-1}. \quad (2.3.15)$$

Таким образом, дисперсия метода термовысвечивания практически постоянная по всему энергетическому спектру. Из соотношения (2.3.15) следует также, что  $D$  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.

б) Разрешающая способность. Так как при изменении скорости нагрева меняется не только дисперсия, но и форма пиков термовысвечивания (в частности, их полуширина  $\delta$ ), то увеличение дисперсии может не вести к увеличению разрешающей способности метода. За меру разрешающей способности естественно принять величину, обратную минимальной разности тепловых энергий ионизации двух центров захвата, при которой пики термовысвечивания равной площади, соответствующие этим центрам захвата, перестают разрешаться (между максимумами не образуется провала и они сливаются в один общий пик). Максимумы перестают разрешаться в ука-

---

\* Происходит это потому, что при увеличении  $\beta_0$  пики термовысвечивания сдвигаются в сторону высоких температур, причем пики для глубоких уровней сдвигаются больше, чем пики, соответствующие мелким уровням.

занном смысле, если  $T_m^{(1)} - T_m^{(2)} \cong \delta$ . Поэтому за величину разрешающей способности мы принимаем

$$R = \frac{1}{\Delta E_T^{\min}} = \frac{T_m^{(1)} - T_m^{(2)}}{E_T^{(1)} - E_T^{(2)}} = \frac{D}{\delta} \cdot *$$

Пренебрегая асимметрией пиков термовысвечивания при  $I = 0,5 \cdot I_m$  (что в силу (2.2.31) вполне допустимо), полагаем  $\delta = 2\delta_m$ . Тогда из (2.2.27) имеем

$$\delta = \frac{2E_T}{k} \left[ \ln \left( \frac{p_0}{\beta_0} \delta_m \right) \right]^{-2}. \quad (2.3.16)$$

Следовательно,

$$R = \frac{1}{2E_T} \ln \left( \frac{p_0}{\beta_0} \delta_m \right). \quad (2.3.17)$$

Из (2.3.17) следует, что разрешающая способность метода непостоянна по энергетическому спектру: при увеличении  $E_T$  разрешающая способность уменьшается. Особенно важный вывод из соотношения (2.3.17) заключается в том, что  $R$  растет при уменьшении  $\beta_0$ . Происходит это потому, что с уменьшением скорости нагрева полуширина пиков термовысвечивания уменьшается быстрее, чем дисперсия. 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., напр., [66, 67]). Явная зависимость  $R$  от  $\beta_0$  впервые получена автором [57, 61].

Из соотношения (2.3.17) может быть легко получена величина минимальной разности  $E_T$ , которая еще может быть разрешена методом термовысвечивания,

$$\Delta E_T^{\min} = R^{-1} = 2kT_m. \quad (2.3.18)$$

---

\* Отметим, что для пиков термовысвечивания, отличающихся друг от друга по площади, разрешающая способность будет зависеть от соотношения площадей этих пиков  $\gamma = L_T/L_2$ . Чем больше отличается  $\gamma$  от единицы, тем меньше будет разрешающая способность.

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 (2.3.18) может быть получена абсолютная величина  $\Delta E_T^{\min}$ . При  $\beta_0 = 0,15$  град/сек в области  $E_T = 0,5$  эв  $\Delta E_T^{\min} = 0,04$  эв. Приведенные выше соотношения могут быть проиллюстрированы рис. 10, на котором приведены теоретические кривые тер-

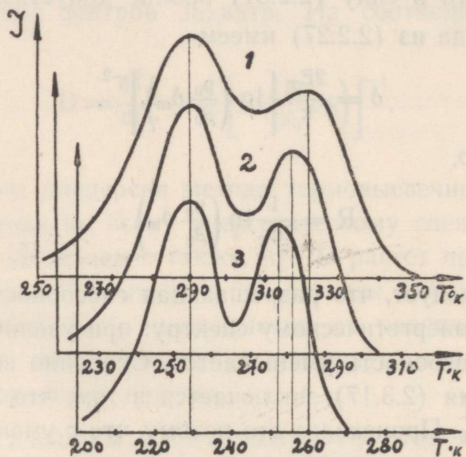


Рис. 10. Зависимость дисперсии и разрешающей способности метода термического высвечивания от скорости нагрева.  $E_{T1} = 0,67$  эв,  $E_{T2} = 0,60$  эв,  $\rho_{01} = 10^{10}$  сек $^{-1}$ ,  $\rho_{02} = 10^{10}$  сек $^{-1}$ . 1)  $\beta_0 = 4,5$  град/сек; 2)  $\beta_0 = 0,15$  град/сек; 3)  $\beta_0 = 0,005$  град/сек.

мовысвечивания для фосфора с двумя уровнями захвата разной глубины, рассчитанные для трех различных скоростей нагрева: 4,5 град/сек, 0,15 град/сек и 0,005 град/сек. Из рис. 10 хорошо видно, что по мере уменьшения скорости нагрева разрешение пиков термовысвечивания существенно увеличивается, в то же время дисперсия несколько уменьшается.

в) Светосила. Основная трудность экспериментального получения кривых термовысвечивания состоит в регистрации весьма слабых световых потоков, излучаемых фосфором. По-

этому очевидно, что желательно работать в условиях, обеспечивающих возможно большую светосилу метода. За светосилу естественно принять величину  $P = \frac{I_m}{n_{io}}$ , независящую от условий возбуждения. Так как согласно (2.2.16)

$$I_m = \frac{n_m \beta_0}{\delta_m}, \quad (2.3.19)$$

то, используя соотношение (2.2.20) и пренебрегая асимметрией пиков термовысвечивания, имеем

$$P = \frac{I_m}{n_0} = \frac{\beta_0 k}{2E_T} \left[ \ln \left( \frac{p_0}{\beta_0} \delta_m \right) \right]^2. \quad (2.3.20)$$

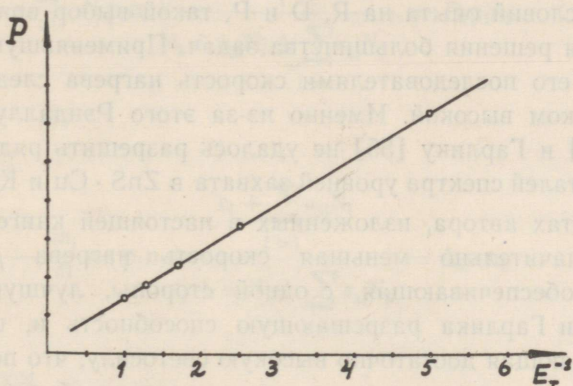


Рис. 11. Зависимость светосилы метода термического высвечивания от глубины уровней захвата по соотношению (2.3.20). Точки — результат графического интегрирования.

Из соотношения (2.3.20) видно, что светосила метода должна быть обратнопропорциональна глубине уровней захвата. На рис. 11 приведена зависимость  $P$  от  $E_T^{-1}$ , полученная по данным рис. 4. В соответствии с соотношением (2.3.20) эта зависимость хорошо аппроксимируется прямой линией. Из соотношения (2.3.20) следует, что светосила метода термовысвечивания существенно зависит от скорости нагрева. Так как  $P \sim \beta_0$ , то мы не можем понижать скорость нагрева ниже определенного предела, если даже это желательно с точки зрения увеличения

разрешающей способности. Ограниченная (хотя и очень высокая!) чувствительность метода термовысвечивания ставит предел возможному уменьшению скорости нагрева.

В связи с высказанными выше соображениями о разрешающей способности, дисперсии и светосиле метода термовысвечивания следует отметить следующее. В работе Рэндалла и Уилкинса [43] была использована скорость нагрева  $\beta_0 = 4,5$  град/сек. Несмотря на то, что такой выбор  $\beta_0$  авторами никак не обосновывался, большинство исследователей некритически скопировало эту скорость нагрева. Отметим, например, что целый цикл работ Гарлика и его сотрудников выполнен с  $\beta_0 = 4,5$  град/сек [55]. Между тем, как показывает анализ влияния условий опыта на R, D и P, такой выбор вряд ли оправдан для решения большинства задач. Применявшуюся Рэндаллом и его последователями скорость нагрева следует считать слишком высокой. Именно из-за этого Рэндаллу и Уилкинсу [43] и Гарлику [55] не удалось разрешить ряд существенных деталей спектра уровней захвата в  $ZnS \cdot Cu$  и  $KCl \cdot TlCl$ .

В работах автора, изложенных в настоящей книге, применялась значительно меньшая скорость нагрева  $\beta_0 = 0,15$  град/сек, обеспечивающая, с одной стороны, лучшую чем у Рэндалла и Гарлика разрешающую способность и, с другой стороны, дающая достаточно высокую светосилу, что позволяло применять для регистрации световых потоков обычный фотоэлектрический фотометр [68]. В некоторых случаях, когда возникали сомнения в существовании у пика термовысвечивания какой-либо структуры, нами применялись еще меньшие скорости нагрева вплоть до 0,02 град/сек.

Мы подробно проанализировали зависимость R, D и P от различных факторов для случая малой вероятности повторных захватов. Представляется очевидным, что и для случая большой вероятности повторных захватов эти соображения, во всяком случае качественно, остаются в силе. Следует отметить только, что в последнем случае все эти характеристики являются функциями числа запасенных электронов. Легко показать, что при увеличении числа запасенных электронов разре-

шающая способность и светосила метода растут, а дисперсия уменьшается (для наиболее глубоких уровней захвата).

До сих пор мы предполагали, что кинетика послесвечения носит бимолекулярный характер. Рассмотрим вопрос о форме кривой термовысвечивания для мелких уровней захвата в случае мономолекулярного характера кинетики. Так как электрон может рекомбинировать только с определенным центром свечения, то вероятность рекомбинации свободного электрона с центром свечения не должна зависеть от концентрации последних. При этом

$$-\frac{dn}{dt} = p_i n_i \frac{c_i}{c_i + \sigma_{3i} N_i + \sum_{j>i} \sigma_{3j} N_j} = B_i p_i n_i \quad (2.3.21)$$

и

$$-\frac{dn_i}{dt} = p_i n_i \frac{c_i + \sum_{j>i} \sigma_{3j} N_j}{c_i + \sigma_{3i} N_i + \sum_{j>i} \sigma_{3j} N_j} = A_i p_i n_i. \quad (2.3.22)$$

Отсюда имеем

$$I = n_{i0} B_i p_{0i} \cdot e^{-\frac{E_{Ti}}{kT}} e^{-\frac{A_i p_{i0}}{\beta_0} \int_{T_i}^T e^{-\frac{E_{Tj}}{kT}} dT} \quad (2.3.23)$$

Следовательно, как и для наиболее глубоких уровней захвата (см. стр. 35), для мелких уровней захвата при мономолекулярном характере кинетики форма кривой имеет «рэндалловский» характер, и термовысвечивание обладает всеми свойствами, отмеченными в правом столбце табл. 1. Отметим, что в случае малой вероятности повторных захватов  $A_i = B_i = 1$ , и кривая

термовысвечивания полностью аналогична кривой термовысвечивания в случае вырожденной бимолекулярной кинетики.

Если же  $A_3 \gg A_p$ , то  $B \ll 1$  и  $A = \frac{\sum_{j>i} \sigma_{3j} N_j}{\sigma_{3i} N_i + \sum_{j>i} \sigma_{3j} N_j} \leq 1$ . Величина

$A$  зависит от соотношения вероятности повторных захватов на тех же самых уровнях или на более глубоких уровнях захвата.

Существенно отметить, что в случае  $A_3 \gg A_p$  площадь под пиком термовысвечивания, соответствующим мелким уровням захвата, дается выражением

$$L_i = \frac{B_i}{A_i} n_{i0} \beta_0. \quad (2.3.24)$$

Так как при этом в отличие от случая бимолекулярной кинетики коэффициент

$\frac{B_i}{A_i}$  не зависит от числа электронов, запасенных на других уровнях захвата, то при любых условиях возбуждения, при которых сохраняется мономолекулярность кинетики,  $L_i \sim n_{i0}$ . Подчеркнем, что, так как мы не знаем величины

$\frac{B_i}{A_i} < 1$ , то определить абсолютную величину запасенной светосуммы по площади соответствующего пика термовысвечивания мы не можем.

По кривой термовысвечивания в случае  $A_3 \gg A_p$  мы не можем судить и о начальном распределении электронов по уровням.

Нередко в реальных фосфорах уровни захвата мало различаются по глубине, а соответствующие пики термовысвечивания оказываются очень плохо или совершенно неразрешенными. Иногда значительное уменьшение скорости нагрева позволяет исследовать структуру таких сложных пиков термовысвечивания, часто однако этого сделать все же не удается. Поэтому при получении кривой термовысвечивания реального фос-

фора в ряде случаев приходится решать вопрос об «элементарности» того или иного пика. Для установления этого весьма важного факта можно исследовать зависимость формы пика термовысвечивания от числа электронов, запасенных на соответствующих уровнях захвата при различных условиях возбуждения. Для наиболее глубоких уровней захвата этот вопрос может быть решен достаточно просто. Если форма пика термовысвечивания (прежде всего положение его максимума и полуширина) однозначно определяется числом запасенных на этих уровнях электронов и не зависит от способа получения данной величины световой суммы, то можно считать исследуемый пик термовысвечивания элементарным. Если же при одном и том же числе запасенных электронов форма пика зависит от условий возбуждения, то это указывает на его сложную структуру. Каких изменений формы пиков термовысвечивания можно при этом ожидать?

Одну и ту же световую сумму можно запасти различными способами. Например, один фосфор возбуждается источником малой интенсивности, а другой — источником большой интенсивности. Второй фосфор перед измерением кривой термовысвечивания выдерживается некоторое время при температуре несколько меньшей  $T_m$ , в результате чего часть запасенных электронов рекомбинирует с центрами свечения. Если к моменту начала термовысвечивания в фосфорах, возбужденных обоими способами, число запасенных электронов одинаково, то в случае наличия уровней захвата строго одной глубины форма пиков для обоих фосфоров различаться не будет. Если же в фосфоре имеется несколько близких друг к другу уровней захвата («подуровней»), то пик термовысвечивания в фосфоре, затухавшем некоторое время после возбуждения, окажется сдвинутым в сторону высоких температур по сравнению с пиком для второго фосфора. Кроме того, в первом случае пик термовысвечивания должен иметь меньшую полуширину. Такие изменения обусловлены тем, что при затухании фосфора перед термовысвечиванием часть электронов, запасенных на

более мелких «подуровнях», успевают высветиться и остаются в основном электроны на глубоких «подуровнях». При слабом возбуждении без предварительного затухания электроны распределяются между разными «подуровнями» более равномерно.

До сих пор мы рассматривали случаи дискретного спектра уровней захвата. Между тем нельзя априорно утверждать, что спектр уровней захвата не может быть сплошным. Поэтому следует хотя бы упомянуть о существующих теориях термовысвечивания и для этого случая.

Единственная попытка рассмотреть этот вопрос принадлежит Рэндаллу и Уилкинсу [43]. Полученные в этой работе выводы использовались некоторыми экспериментаторами [69]. Рэндалл и Уилкинс рассмотрели некоторые частные случаи сплошного спектра уровней захвата для равномерного, квазиравномерного и экспоненциального распределения уровней захвата по глубинам. Кривые термовысвечивания для уровней захвата каждой глубины авторы аппроксимировали дираковскими  $\delta$ -функциями, отличными от нуля при  $T_m$ . Экспериментально наблюдаемые кривые  $I(T)$  рассматривались как суперпозиции этих  $\delta$ -функций. Пренебрегая повторными локализациями электронов на уровнях захвата и считая, что в результате возбуждения происходит полное заполнение уровней захвата электронами, Рэндалл и Уилкинс утверждали, что кривая  $I(T)$  дает функцию распределения электронов по уровням захвата и одновременно спектр уровней захвата.

Теория Рэндалла и Уилкинса для сплошного спектра уровней захвата была подвергнута справедливой критике в работе Визе [70]. Визе показал, что аппроксимация элементарных кривых термовысвечивания  $\delta$ -функциями неправомерна и, следовательно, все выводы, основанные на этой аппроксимации, являются ошибочными.

Таким образом, в настоящее время не существует теории метода термовысвечивания для случая сплошного спектра уровней захвата.

#### § 4. Возможности метода термовысвечивания.

Огромным преимуществом метода термовысвечивания по сравнению с другими методами исследования центров захвата являются его большая точность и огромная чувствительность. Можно отметить, например, что без особых экспериментальных трудностей этот метод позволяет обнаруживать и уверенно регистрировать световые потоки большие  $10^6$  квант/сек с  $1 \text{ см}^2$  светящейся поверхности. Поэтому, если на центрах захвата какого-либо типа запасено  $10^9$  квант на  $1 \text{ см}^2$  поверхности, то мы вполне можем измерить кривую термовысвечивания, соответствующую этим центрам. Между тем, для того чтобы исследовать добавочное поглощение кристалла, число центров захвата на  $1 \text{ см}^2$  поверхности должно быть порядка  $10^{14}$ — $10^{15}$  (при толщине возбужденного слоя в 1 мм). Из приведенной грубой оценки следует, что метод термического высвечивания на несколько порядков чувствительнее метода добавочного поглощения. Это проявляется в известном всем экспериментаторам факте, что кристаллы, у которых не удается обнаружить добавочного поглощения, дают все же легко регистрируемое послесвечение и термовысвечивание.

Огромная чувствительность метода термовысвечивания сделала его основным методом исследования центров захвата в кристаллофосфорах.

Кратко остановимся на вопросе, какие сведения о центрах захвата могут быть получены методом термовысвечивания. Этим методом можно пытаться определить:

- 1) Основные тепловые характеристики центров захвата  $E_T$  и  $\rho_0$ .
- 2) Распределение электронов по уровням захвата  $n(E_T)$ .
- 3) Спектр уровней захвата  $N(E_T)$ .

Метод термического высвечивания позволяет исследовать зависимость всех этих характеристик от различных факторов (условий приготовления люминофоров, концентрации активатора и т. д.). Рассмотрим возможности метода для решения каждой из этих задач.

1. Так как при получении кривых термовысвечивания обычно регистрируется излучение активатора, то методом термовысвечивания, вообще говоря, могут быть изучены только электронные центры захвата. Существуют, однако, указания, что рекомбинация свободной дырки с электроном, находящимся на уровне захвата, может происходить с излучением [15, 71]. Если это так, то, регистрируя это излучение, можно изучать методом термовысвечивания также и дырочные центры захвата.

Рассмотрим методы расчета по данным термовысвечивания основных тепловых характеристик центров захвата  $E_T$  и  $p_0$ . В настоящее время в подавляющем большинстве экспериментальных работ используется предложенный Рэндаллом и Уилкинсом [43] метод определения тепловых энергий ионизации центров захвата по положению максимума соответствующего пика термовысвечивания  $T_m$ .

$$E_T = \alpha k T_m. \quad (2.4.1)$$

Рэндалл и Уилкинс определяли величину коэффициента  $\alpha$  из эксперимента, сравнивая  $T_m$  пика термовысвечивания  $KCl \cdot TlCl$  и величину  $E_T$ , полученную Бюндгером и Флексигом [72] по кривым затухания. Явная зависимость коэффициента  $\alpha$  от параметров центров захвата и условий опыта Рэндаллом и Уилкинсом установлена не была.

В дальнейшем зависимость коэффициента  $\alpha$  от всех этих величин была получена для некоторых случаев ( $A_3 \gg A_p$  и  $A_3 \ll A_p$ ) в явном виде [56—58, 61].

Получим зависимость коэффициента  $\alpha$  от  $p_0$ ,  $\beta_0$ ,  $n_0/N$  и  $\sigma_p' \sigma_3$  в общем случае [62]. Для наиболее глубоких уровней захвата при бимолекулярном характере кинетики из (2.2.22) имеем

$$E_T = k T_m \ln \left[ \frac{p_0}{\beta_0} \frac{k T_m^2}{E_T} \frac{1 + \frac{4\sigma_3 N}{\sigma_p n_0} - \frac{\sigma_3}{\sigma_p}}{\left(1 + \frac{2\sigma_3 N}{\sigma_p n_0} - \frac{\sigma_3}{\sigma_p}\right)^2} \right]. \quad (2.4.2)$$

Следовательно, рэндалловский коэффициент  $\alpha$  имеет следующий смысл

$$\alpha = \ln \left[ \frac{p_0}{\beta_0} \frac{kT_m^2}{E_T} \frac{1 + \frac{4\sigma_3 N}{\sigma_p p_0} - \frac{\sigma_3}{\sigma_p}}{\left(1 + \frac{2\sigma_3 N}{\sigma_p p_0} - \frac{\sigma_3}{\sigma_p}\right)^2} \right]. \quad (2.4.3)$$

В случае  $p_0 \ll N$  и  $A_3 \gg A_p$

$$\alpha = \ln \left[ \frac{p_0}{\beta_0} \frac{kT_m^2}{E_T} \frac{\sigma_p p_0}{\sigma_3 N} \right], \quad (2.4.4)$$

а в случае  $A_3 \ll A_p$ ,

$$\alpha = \ln \left[ \frac{p_0}{\beta_0} \frac{kT_m^2}{E_T} \right]. \quad (2.4.5)$$

Из соотношения (2.4.3) следует еще один важный частный случай. Если  $p_0 = N$  и  $A_3 \gg A_p$ , то

$$\alpha = \ln \left[ \frac{p_0}{\beta_0} 3 \frac{\sigma_p}{\sigma_3} \frac{kT_m^2}{E_T} \right]. \quad (2.4.6)$$

В многочисленных экспериментальных работах независимо от величины скорости нагрева для всех уровней захвата принимается полученное Рэндаллом и Уилкинсом значение коэффициента  $\alpha = 25$  [55, 21—26]. Грубость расчетов, произведенных таким образом, очевидна. Действительно, как следует из формулы (2.4.3), коэффициент  $\alpha$  является в общем случае функцией многих величин, в частности, функцией  $\beta_0$ ,  $p_0$ ,  $p_0/N$  и т. д. Следовательно, для точного определения величины  $E_T$  следует определить не только величину  $T_m$  пика термовысвечивания, но и  $p_0$ ,  $p_0/N$  и  $\sigma_p/\sigma_3$ . Даже в крайнем случае вырожденной бимолекулярной кинетики соотношение (2.4.2) принимает вид

$$E_T = kT_m \ln \left( \frac{p_0}{\beta_0} \frac{kT_m^2}{E_T} \right), \quad (2.4.7)$$

и для определения  $E_T$  необходимо каким-то независимым способом определить  $p_0$ . И. А. Парфианович [58] и Бут [59]

предлагают для вычисления  $E_T$  и  $p_0$  по одному параметру кривой термовысвечивания  $T_m$  измерять кривые термовысвечивания при разных скоростях нагрева. При этом для определения  $E_T$  и  $p_0$  получается система двух уравнений с двумя неизвестными, которая может быть, вообще говоря, решена. Нам представляется более целесообразным для независимого определения  $E_T$  и  $p_0$  вместо одного параметра кривой термовысвечивания  $T_m$  привлечь два:  $T_m$  и  $\delta_m$ . Привлечение второго параметра  $\delta_m$  существенно упрощает расчет  $E_T$  даже в том случае, если  $p_0$  известно. Например, чтобы определить  $E_T$  при известном  $p_0$  из (2.4.7), необходимо вести расчет методом последовательных приближений.

$$E_T^{(1)} = kT_m \ln \left( \frac{p_0}{\beta_0} T_m \right),$$

$$E_T^{(2)} = kT_m \ln \left( \frac{p_0}{\beta_0} \frac{kT_m^2}{E_T^{(1)}} \right), \quad (2.4.8)$$

$$E_T^{(3)} = kT_m \ln \left( \frac{p_0}{\beta_0} \frac{kT_m^2}{E_T^{(2)}} \right) \text{ и т. д.}$$

Расчет следует прекратить, когда  $E_T^{(n)} = E_T^{(n+1)}$ . Именно так производились вычисления в работах [57] и [58].

Однако, как следует из (2.2.17)

$$E_T = kT_m \ln \left[ \frac{p_0}{\beta_0} \delta_m \left( 1 + \frac{2\sigma_3 N}{\sigma_p n_0} - \frac{\sigma_3}{\sigma_p} \right)^{-1} \right]. \quad (2.4.9)$$

Отсюда при неполном заполнении уровней захвата электронами для случая  $A_3 \gg A_p$

$$E_T = kT_m \ln \left[ \frac{p_0}{\beta_0} \delta_m \frac{\sigma_p n_0}{2\sigma_3 N} \right] \quad (2.4.10)$$

и для случая  $A_3 \ll A_p$

$$E_T = kT_m \ln \left[ \frac{p_0}{\beta_0} \delta_m \right]. \quad (2.4.11)$$

Таким образом, используя  $\delta_m$ , мы можем обойтись без громоздкого метода последовательных приближений [61]. Более того, привлекая для расчетов второй параметр кривой термовысвечивания ( $\delta_m$ ), мы получаем возможность определять  $E_T$  при неизвестном  $p_0$ . Действительно, для наиболее глубоких уровней захвата при бимолекулярной кинетике послесвечения из соотношения (2.2.23) следует

$$E_T = \frac{kT_m^2}{\delta_m} \frac{1 + \frac{4\sigma_3 N}{\sigma_p n_0} - \frac{\sigma_3}{\sigma_p}}{1 + \frac{2\delta_3 N}{\sigma_p n_0} - \frac{\sigma_3}{\sigma_p}}, \quad (2.4.12)$$

т. е.

$$E_T = B \frac{kT_m^2}{\delta_m}. \quad (2.4.13)$$

Здесь коэффициент  $B$  не зависит от  $p_0$  и  $\beta_0$ .\*

В крайнем случае вырожденной бимолекулярной кинетики  $B = 1$  и

$$E_T = \frac{kT_m^2}{\delta_m}. \quad (2.4.14)$$

В случае простой бимолекулярной кинетики ( $A_3 \gg A_p$ ) и отсутствия полного заполнения уровней захвата электронами

$$E_T = \frac{2kT_m^2}{\delta_m}. \quad (2.4.15)$$

Таким образом, определяя из данных термовысвечивания  $T_m$  и  $\delta_m$ , мы можем определить тепловую энергию ионизации соответствующих центров захвата. Указанный метод определения  $E_T$  представляет собой некоторое упрощение предложенных

---

\* Отсутствие зависимости коэффициента  $B$  от скорости нагрева следует также и из теоретических кривых термовысвечивания, полученных графическим интегрированием (см. рис. 3 и рис. 4).

Урбахом [52] соотношений

$$E_T = \frac{kT_m^2 I_m}{L_m} \quad (A_3 \ll A_p) \quad (2.4.16)$$

и

$$E_T = \frac{2kT_m^2 I_m}{L_m} \quad (A_3 \gg A_p). \quad (2.4.17)$$

Здесь  $L_m$  — площадь под участком пика термовысвечивания, лежащим вправо от  $T_m$ .

По этим же двум параметрам кривой термовысвечивания —  $T_m$  и  $\delta_m$  — может быть рассчитана и вторая характеристика центров захвата  $p_0$ . Действительно, легко показать, что для наиболее глубоких уровней захвата в случае бимолекулярной кинетики послесвечения при  $A_3 \ll A_p$

$$p_0 = \beta_0 \delta_m^{-1} \exp(T_m/\delta_m), \quad (2.4.18)$$

и для случая  $A_3 \gg A_p$

$$p_0 = \beta_0 \delta_m^{-1} [\exp(T_m/\delta_m)] \frac{2\sigma_3 N}{\sigma_p \cdot n_0}. \quad (2.4.19)$$

Из соотношения (2.4.19) следует, что для определения величины  $p_0$  в случае  $A_3 \gg A_p$  необходимо независимым образом определить

величину  $\frac{\sigma_p n_0}{\sigma_3 N}$ . Если же последняя не известна, то из

данных опыта может быть вычислена только величина  $p^* =$

$= p_0 \frac{\sigma_p n_0}{\sigma_3 N}$ . Так как  $p_0 \leq n_0$ , то определяя  $p^*$  можно оценить

нижнюю границу  $\frac{\sigma_p n_0}{\sigma_3 N}$ .

Из (2.4.18) и (2.4.19) видно также, что порядок величины  $p_0$  определяется параметром  $T_m/\delta_m$ , независимым в первом приближении от  $E_T$ . Сравнение величин  $T_m/\delta_m$  для различных пиков термовысвечивания позволяет судить о различии  $p_0$  соот-

ветствующих центров захвата. Чем больше  $T_m/\delta_m$ , тем больше и  $p_0$ . Отметим, что в случае  $A_z \gg A_p$   $T_m/\delta_m$  является слабой функцией  $p_0$  ( $T_m/\delta_m$  растет при увеличении  $p_0$ ).

В. В. Антонов-Романовский предложил еще один метод определения тепловых энергий ионизации центров захвата [44]. Для наиболее глубоких уровней захвата в случае  $A_z \gg A_p$

$$\ln(\ln^{-2}) = \ln(\alpha p_0) - E_T/kT. \quad (2.4.20)$$

Определяя по данным термовысвечивания  $I$  и  $p$  при разных температурах можно, используя соотношения (2.4.20), определить  $E_T$  центров захвата. Аналогично для случая  $A_z \ll A_p$

$$\ln(\ln^{-1}) = \ln p_0 - E_T/kT. \quad (2.4.21)$$

Следовательно, по зависимости  $\ln(\ln^{-1})$  от  $T^{-1}$  легко определить величину  $E_T$ . Отметим, что по этим же соотношениям (2.4.20) и (2.4.21) могут быть определены и величины  $p_0$  ( $A_z \ll A_p$ ) или  $\alpha p_0$  ( $A_z \gg A_p$ ).

Наконец, для определения  $E_T$  могут быть использованы низкотемпературные «хвосты» кривых термовысвечивания, где как в случае  $A_z \gg A_p$ , так и в случае  $A_z \ll A_p$

$$\ln I = C - E_T/kT. \quad (2.4.22)$$

Следует отметить, однако, что этот метод вследствие большого перекрытия пиков термовысвечивания в реальном фосфоре вряд ли может дать надежные результаты.

Из всех разобранных выше методов наиболее точным нам представляется метод В. В. Антонова-Романовского. Менее точен, но значительно более прост, метод определения  $E_T$  и  $p_0$  по параметрам  $T_m$  и  $\delta_m$ .

Мы рассмотрели методы расчета тепловых характеристик центров захвата для наиболее глубоких уровней. Очевидно, что в случае  $A_z \ll A_p$  эти же методы применимы и для определения  $E_T$  мелких уровней захвата. Если же вероятность повтор-

ных захватов велика, то, как было показано в § 3, независимо от соотношения между  $n_i$  и  $\sum_{j>i} n_j$  для определения  $E_T$  без особой

ошибки можно пользоваться соотношением

$$E_T = kT_m \ln \left[ \frac{p_0}{\beta_0} \frac{kT_m^2}{E_T} \cdot \frac{\sum_{j>i} \sigma_{3j} N_j}{\sigma_{3i} N_i + \sum_{j>i} \sigma_{3j} N_j} \right]. \quad (2.4.23)$$

В этом случае рэндалловский коэффициент  $\alpha$  имеет следующий смысл

$$\alpha = \ln \left[ \frac{p_0}{\beta_0} \frac{kT_m^2}{E_T} \frac{\sum_{j>i} \sigma_{3j} N_j}{\sigma_{3i} N_i + \sum_{j>i} \sigma_{3j} N_j} \right]. \quad (2.4.24)$$

В частном случае, когда  $\sum_{j>i} \sigma_{3j} N_j \gg \sigma_{3i} N_i$ ,

$$\alpha = \ln \left[ \frac{p_0}{\beta_0} \frac{kT_m^2}{E_T} \right], \quad (2.4.25)$$

т. е. коэффициент  $\alpha$  такой же, как и для случая вырожденной бимолекулярной кинетики. Введение второго параметра кривой термовысвечивания и в этом случае упрощает расчеты. По (2.3.11) имеем

$$E_T = kT_m \ln \left[ \frac{p_0}{\beta_0} \delta_m \frac{\sum_{j>i} \sigma_{3j} N_j}{\sigma_{3i} N_i + \sum_{j>i} \sigma_{3j} N_j} \right]. \quad (2.4.26)$$

Сравнение (2.4.23) и (2.4.26) дает

$$E_T = \frac{kT_m^2}{\delta_m}. \quad (2.4.27)$$

Таким образом, для мелких уровней захвата соотношение (2.4.27) справедливо как для случая  $A_z \gg A_p$ , так и для случая  $A_z \ll A_p$ .

2. Какие сведения о распределении электронов по уровням захвата могут быть получены методом термического высвечивания?

Начальное распределение электронов по уровням захвата, установившееся в процессе возбуждения фосфора  $n_0(E_T)$ , может быть определено методом термического высвечивания только в том случае, если вероятность повторных захватов мала по сравнению с вероятностью рекомбинации. В этом случае распределение электронов по уровням в относительных единицах может быть определено по соотношению площадей отдельных пиков термовысвечивания. Если яркость послесвечения измеряется в абсолютных единицах (напр., в квант/сек), то одновременно может быть измерено и число электронов, запасенных на уровнях захвата разной природы.\* Если же повторные захваты осуществляются достаточно часто, то по соотношению площадей пиков термовысвечивания судить о распределении электронов по уровням в момент прекращения возбуждения, вообще говоря, нельзя. Однако, так как нам известно, в каком направлении происходит перераспределение электронов по уровням в ходе термовысвечивания (электроны с мелких уровней захвата частично переходят на глубокие), то в ряде случаев можно сделать некоторые качественные выводы и о величине  $n_0(E_T)$ . Например, если площадь пика, соответствующего глубоким уровням захвата, оказывается меньше площади пика для мелких уровней захвата, то можно утверждать, что и в начальный момент на мелких уровнях было локализовано больше электронов, чем на глубоких (соотношение площадей пиков при этом будет давать минимальное отношение числа электронов на этих уровнях в момент прекращения возбуждения).\*

\* Очевидно, что такие оценки справедливы только в той области температур, где отсутствует тушение.

Методом термического высвечивания можно получить также некоторые сведения об изменении распределения электронов по уровням в ходе затухания при постоянной температуре. В общем случае распределение электронов по уровням захвата в ходе затухания меняется. Сначала освобождаются наиболее мелкие уровни, затем более глубокие и так далее. Метод термовысвечивания позволяет качественно следить за этим процессом. Следует, однако, подчеркнуть, что в случае большой вероятности повторных захватов изменение числа электронов на уровнях захвата одной глубины неизбежно ведет к изменению площадей всех пиков термовысвечивания, соответствующих не только уровням данной глубины, но и всем остальным уровням захвата в фосфоре. Поэтому при условии большой вероятности повторных локализаций к интерпретации данных термовысвечивания нужно подходить с большой осторожностью.

3. Спектр уровней захвата, т. е. зависимость числа уровней захвата от энергии ионизации  $N(E_T)$ , может быть определен методом термического высвечивания только в некоторых крайних случаях. Очевидно, что если в результате возбуждения происходит полное заполнение всех уровней захвата, то соотношение площадей соответствующих пиков термовысвечивания будет давать нам спектр уровней захвата. Причем по абсолютной величине запасаемых светосумм можно судить о числе центров захвата разной природы в единице объема.

Однако, в типичных случаях даже в режиме максимального возбуждения (дальнейшее изменение интенсивности и длительности возбуждения не изменяет величины светосуммы) полного заполнения уровней захвата не происходит. Как показано чрезвычайно важными работами В. В. Антонова-Романовского и его сотрудников, отсутствие полного заполнения уровней захвата электронами является следствием высвечивающего действия возбуждающего света [63].

Если мы можем определить распределение электронов по уровням захвата в момент прекращения возбуждения, то в некоторых случаях по  $n_0(E_T)$  можно судить о  $N(E_T)$ . Действительно, в режиме мгновенного возбуждения (время возбужде-

ния значительно меньше времени, необходимого для установления равновесия между числом поглощаемых и излучаемых квантов света) электроны распределяются по уровням захвата пропорционально величинам  $\sigma_{zi} N_i$ .

$$n_{i0} \sim N_i \sigma_{zi}, \quad (2.4.28)$$

т. е.

$$N_i \sim \frac{n_{i0}}{\sigma_{zi}}. \quad (2.4.29)$$

Следует указать, что в режиме мгновенного возбуждения условия для определения  $n_0(E_T)$  особенно неблагоприятны (велика вероятность повторных захватов).

В режиме полного возбуждения (за время возбуждения успевает установиться равновесие между числом поглощаемых и излучаемых квантов) соотношение между  $n_0(E_T)$  и  $N(E_T)$  должно быть более сложным. Если распределение электронов имеет термически равновесный характер, то

$$n_{i0} \sim \frac{N_i \sigma_{zi}}{P_i}, \quad (2.4.30)$$

и, следовательно,

$$N_i \sim \frac{n_{i0} P_i}{\sigma_{zi}}. \quad (2.4.31)$$

В реальных фосфорах распределение  $n_0(E_T)$  обычно не является термически равновесным, и  $N(E_T)$  связано с  $n_0(E_T)$  весьма сложным образом. В случае наличия высвечивающего действия возбуждающего света в режиме полного возбуждения

$$n_{i0} \sim \frac{N_i \sigma_{zi}}{P_i + \alpha_i}, \quad (2.4.32)$$

где  $\alpha_i$  — вероятность освобождения электронов возбуждающей радиацией с  $i$ -уровней захвата.

Следовательно в этом случае

$$N_i \sim \frac{n_{i0} (P_i + \alpha_i)}{\sigma_{zi}}. \quad (2.4.33)$$

Так как зависимости  $\alpha(E_T)$  и  $\sigma_3(E_T)$  нам не известны, то, даже зная  $p_0(E_T)$ , судить о  $N(E_T)$  мы не можем. Если в результате какой-нибудь обработки мы изменяем число уровней захвата определенного типа, то при большой вероятности повторных захватов это изменение приведет к изменению соотношения всех (!) пиков термовысвечивания. Поэтому только в случае малой вероятности повторных захватов по изменению площади пиков термовысвечивания можно судить (да и то с известной осторожностью) об изменении числа соответствующих центров захвата.

Трудности в определении спектра уровней захвата и распределения электронов по уровням приводят к тому, что при исследовании этих характеристик приходится, если это возможно, использовать другие, значительно менее чувствительные методы. Метод добавочного поглощения, например, позволяет с большой точностью определять начальное распределение электронов по уровням захвата и его изменения в ходе затухания.

## § 5. Влияние температурного тушения на термовысвечивание кристаллофосфоров.

Используя для исследования центров захвата метод термического высвечивания, мы следим за освобождением электронов с уровней захвата по изменению яркости свечения с температурой. При этом мы должны обязательно учесть зависимость яркости свечения от различных побочных явлений, которые имеют место в условиях опыта. Хорошо известно, что в условиях равновесного свечения в определенном интервале температур квантовый выход свечения резко падает, т. е. имеет место температурное тушение люминесценции. Аналогичное явление наблюдается и для послесвечения. При определенных температурах далеко не каждый электрон в конце концов рекомбинирует с ионизованным центром свечения (происходит внешнее температурное тушение), а из числа центров, образовавшихся после рекомбинации электронов с ионизованными центрами свечения, только определенная доля переходит в не-

возбужденное состояние с излучением света (происходит внутреннее тушение). Представление о внутреннем и внешнем температурном тушении впервые введено В. В. Антоновым-Романовским [7].

Влияние внутреннего температурного тушения на термовысвечивание кристаллофосфоров состоит, очевидно, в следующем. Так как безизлучательный переход происходит уже после акта рекомбинации, то внутреннее тушение никак не сказывается на кинетике процессов послесвечения и термовысвечивания. Поэтому зависимость  $I(T)$ , как результат тушения, аддитивно накладывается на зависимость  $I(T)$ , обусловленную кинетикой термовысвечивания. Поэтому в случае внутреннего тушения наблюдаемая зависимость яркости свечения от температуры ( $I^*(T)$ ) будет даваться выражением

$$I^*(T) = I(T) \cdot \eta(T), \quad (2.5.1)$$

где  $I(T)$  — кривая термовысвечивания в случае отсутствия температурного тушения, а  $\eta(T)$  — зависимость квантового выхода от температуры, даваемая известной формулой Мотта [1]

$$\eta = \eta_0 \left( 1 + A e^{-\frac{U}{kT}} \right)^{-1} \quad (2.5.2)$$

( $U$  — энергия активации температурного тушения). Типичная кривая  $\eta(T)$  для случая  $U = 0,3$  эв,  $A = 10^7$  приведена на рис. 12. Из рис. 12 следует, что сначала квантовый выход остается постоянным, при более высоких температурах  $\eta(T)$  резко падает при повышении температуры. Следовательно, в области низких температур  $I^*(T) = I(T)$ , и мы имеем дело со случаями, разобранными в § 2 и § 3. В области высоких температур, несмотря на то, что электроны освобождаются из соответствующих центров захвата, мы их обнаружить методом термического высвечивания не можем. В промежуточной области температур освобождение электронов с уровней захвата будет проявляться в термовысвечивании, но кривая  $I^*(T)$  будет давать весьма искаженное представление о распределении электронов по уровням захвата. Если определять число электронов на разных уровнях захвата по площадям соответствующих пиков термовы-

свечивания, то мы получим заниженное значение для числа электронов на глубоких уровнях захвата.

Следует указать, что внутреннее температурное тушение меньше скажется на точности определения тепловых характеристик центров захвата  $E_T$  и  $p_0$ . Однако, и тут возможна ошибка, так как зависимость  $\eta(T)$  может исказить форму пика термовысвечивания.

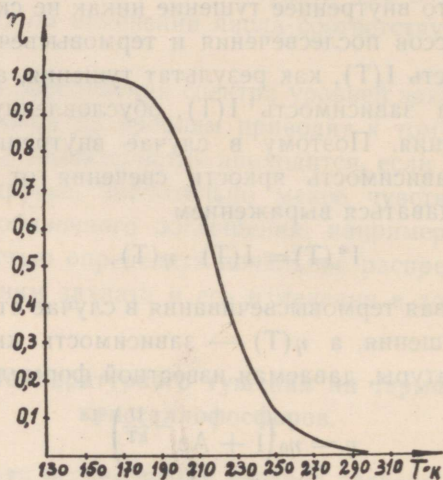


Рис. 12. Зависимость квантового выхода свечения от температуры в случае внутреннего тушения.  $U = 0,30$  эв,  $C = 10^7$ .

В условиях сильного тушения из (2.5.2) будем иметь

$$\eta = \eta_0 A^{-1} \exp(U/kT) \quad (2.5.3)$$

и, следовательно, для случая  $A_3 \ll A_p$

$$I^* = \eta_0 A^{-1} n_0 p_0 e^{-\frac{(E_T - U)}{kT}} e^{-\frac{p_0}{\beta_0}} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E_T}{kT}} dT. \quad (2.5.4)$$

Из условия  $(dI/dT)_{T=T_m} = 0$  в этом случае имеем

$$T_m = \frac{E_T}{k} \left\{ \ln \frac{p_0}{\beta_0} - \ln \left( \frac{E_T - U}{kT_m^2} \right) \right\}^{-1}. \quad (2.5.5)$$

Из соотношения (2.5.5) следует, что при наличии внутреннего температурного тушения положение пика термовысвечивания в основном определяется глубиной электронных уровней захвата  $E_T$ , а тушение сказывается в некотором смещении пика термовысвечивания в сторону низких температур.

Для иллюстрации на рис. 13 приведена теоретическая кривая термовысвечивания при условии  $A_3 \ll A_p$  в случае отсутствия (кривая 1) и в случае наличия (кривая 2) внутреннего температурного тушения.

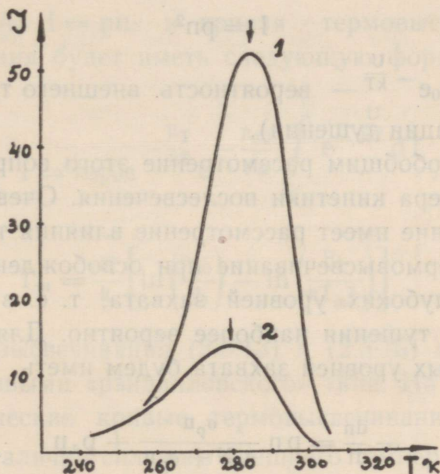


Рис. 13. Влияние внутреннего температурного тушения на термовысвечивание фосфоров для случая  $A_3 < A_p$ .  $E_T = 0,67$  эв,  $p_0 = 10^{10}$  сек $^{-1}$ ,  $\beta_0 = 0,15$  град/сек. 1 — Тушения нет. 2 — Сильное внутреннее тушение (масштаб увеличен в 10 раз).  $U = 0,30$  эв,  $C = 10^7$ .

Внешнее температурное тушение еще сильнее искажает данные термического высвечивания. В этом случае изменяется кинетика электронных процессов и

$$I^*(T) \neq I(T) \cdot \eta(T). \quad (2.5.6)$$

Для того, чтобы получить теоретическую кривую термовысвечивания в области внешнего температурного тушения, нужно детально рассмотреть возможный механизм тушения и учесть

его при составлении уравнений, определяющих кинетику послесвечения и термовысвечивания.

В. В. Антонов-Романовский [7] и Н. А. Толстой [73] рассмотрели простейший случай внешнего тушения, когда кинетика послесвечения носит простой бимолекулярный характер ( $A_3 \gg A_p$ ), а тушение — мономолекулярный характер. В этом случае

$$-\frac{dn}{dt} = pn^2 + p_d n \quad (2.5.7)$$

и

$$I = pn^2. \quad (2.5.8)$$

Здесь  $p_d = p_{d0} e^{-\frac{U}{kT}}$  — вероятность внешнего тушения ( $U$  — энергия активации тушения).

Несколько обобщим рассмотрение этого вопроса на случай любого характера кинетики послесвечения. Очевидно, что наибольшее значение имеет рассмотрение влияния температурного тушения на термовысвечивание при освобождении электронов с наиболее глубоких уровней захвата, т. е. в тех условиях, когда наличие тушения наиболее вероятно. Для самых глубоких электронных уровней захвата будем иметь

$$-\frac{dn}{dt} = pn \frac{\sigma_p n}{\sigma_s N + \sigma_p n} + p_d n \quad (2.5.9)$$

и

$$I = pn \frac{\sigma_p n}{\sigma_p n + \sigma_s N}. \quad (2.5.10)$$

В области сильного температурного тушения соотношение (2.5.9) принимает вид

$$-\frac{dn}{dt} = p_d n. \quad (2.5.11)$$

Поэтому

$$n = n_0 e^{-\frac{p_{d0}}{\beta_0} \int_{T_1}^{T_2} e^{-\frac{U}{kT}} dT}. \quad (2.5.12)$$

В случае  $A_3 \ll A_p$   $I = apn^2$ , и кривая термовысвечивания при наличии тушения примет вид

$$I = n_0^2 ap_0 e^{-\frac{E_T}{kT}} \cdot e^{-\frac{2p_{d0}}{\beta_0}} \int_{T_1}^{T_2} e^{-\frac{U}{kT}} dT. \quad (2.5.13)$$

При этом из условия  $(dI/dT)_{T=T_m} = 0$  имеем

$$T_m = \frac{U}{k} \left[ \ln \left( \frac{2p_{d0}}{\beta_0} \right) - \ln \left( \frac{E_T}{kT_m^2} \right) \right]^{-1}. \quad (2.5.14)$$

В случае  $A_3 \gg A_p$   $I = pn$ , и кривая термовысвечивания при наличии тушения будет иметь следующую форму:

$$I = n_0 p_0 e^{-\frac{E_T}{kT}} e^{-\frac{p_{d0}}{\beta_0}} \int_{T_1}^{T_2} e^{-\frac{U}{kT}} dT. \quad (2.5.15)$$

При этом

$$T_m = \frac{U}{k} \left[ \ln \left( \frac{p_{d0}}{\beta_0} \right) - \ln \left( \frac{E_T}{kT_m^2} \right) \right]^{-1}. \quad (2.5.16)$$

Кривые термовысвечивания (2.5.13) и (2.5.15) имеют большое сходство с кривыми «рэндалловского» типа. На рис. 14 приведены теоретические кривые термовысвечивания для случая  $A_3 \gg A_p$  при наличии сильного внешнего температурного тушения мономолекулярного типа. Обе кривые рассчитаны для различного числа запасенных электронов. Рис. 14 показывает, что наличие сильного тушения приводит к исчезновению зависимости формы кривой термовысвечивания (в частности  $T_m$ ) от числа запасенных электронов, которая существовала, как следует из рис. 14, в случае отсутствия тушения.

На рис. 15 приведены теоретические кривые термовысвечивания для случая  $A_3 \ll A_p$  при наличии тушения (2.5.15) и без тушения.

Из этого рисунка следует, что в случае сильного температурного тушения  $T_m$  пика термовысвечивания почти на  $30^\circ \text{K}$  ниже, чем в случае отсутствия тушения. Отметим, что положение

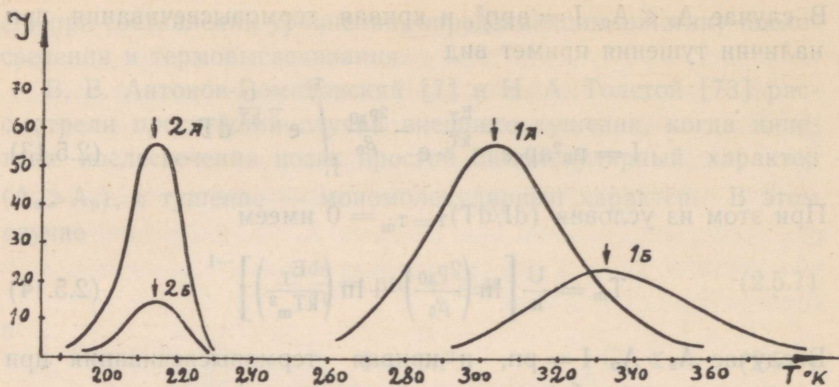


Рис. 14. Влияние внешнего температурного тушения мономолекулярного типа на термовысвечивание фосфоров для случая  $A_3 > A_p$ .  $E_T = 0,60$  эв,  $p_0 = 10^{10}$  сек $^{-1}$ ,  $\beta_0 = 0,15$  град/сек. 1 — Тушения нет. А)  $p_0\sigma_p/N\sigma_3 = 10^{-2}$ , Б)  $p_0\sigma_p/N\sigma_3 = 10^{-3}$  (масштаб увеличен в 5 раз). 2 — Сильное внешнее тушение.  $U = 0,50$  эв,  $p_{д0} = 10^{10}$  сек $^{-1}$  (масштаб увеличен в 230 раз).  
 А)  $p_0\sigma_p/N\sigma_3 = 10^{-2}$ , Б)  $p_0\sigma_p/N\sigma_3 = 5 \cdot 10^{-3}$ .

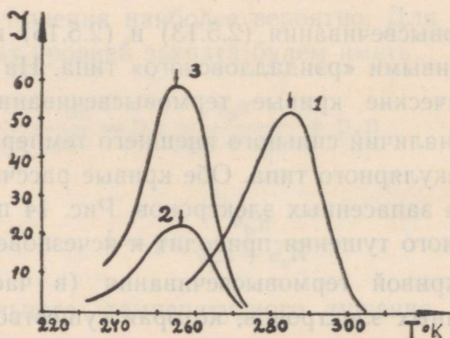


Рис. 15. Влияние внешнего температурного тушения мономолекулярного типа на термовысвечивание фосфоров в случае  $A_3 < A_p$ .  $E_T = 0,67$  эв,  $p_0 = 10^{10}$  сек $^{-1}$ ,  $\beta_0 = 0,15$  град/сек. 1 — Тушения нет. 2 — Сильное внешнее тушение.  $U = 0,60$  эв,  $p_{д0} = 10^{10}$  сек $^{-1}$  (масштаб увеличен в 10 раз). 3 — Кривая термовысвечивания для случая отсутствия тушения для уровня захвата с  $E_T = 0,60$  эв,  $p_0 = 10^{10}$  сек $^{-1}$ .

пика термовысвечивания в случае сильного тушения определяется в основном энергией активации температурного тушения  $U$ . Этот вывод следует как из соотношения (2.5.16)

( $|\ln \frac{P_0}{\beta_0}| > |\ln \frac{E_T}{kT_m}|$ ), так и из рис. 15 ( $T_m$  соответствует кривой

термовысвечивания без тушения для фосфора с электронными уровнями захвата, имеющими  $E_T = U$ ).

В случае внутреннего температурного тушения при увеличении интенсивности или длительности возбуждения площадь под пиком термовысвечивания, соответствующим наиболее глубоким уровням захвата, изменяется пропорционально числу электронов, запасенных на этих уровнях. Иначе обстоит дело в случае внешнего температурного тушения.

Если термовысвечивание происходит в соответствии с соотношением (2.5.13) ( $A_z \gg A_p$ ), то площадь под пиком термовысвечивания оказывается пропорциональной квадрату числа запасенных электронов. На аналогичное свойство светосумм при естественном затухании при постоянной температуре указал впервые Н. А. Толстой [73]. Пропорциональность между площадью пика термовысвечивания и числом электронов в случае внешнего тушения сохраняется только при  $A_z \ll A_p$ , когда  $I(T)$  изменяется в соответствии с (2.5.15).

Таким образом, исследование зависимости площади пика термовысвечивания от числа запасенных электронов в условиях сильного температурного тушения может служить удобным критерием характера кинетики послесвечения, позволяющим различить случаи  $A_z \gg A_p$  и  $A_z \ll A_p$ .

До сих пор мы полагали, что внешнее температурное тушение носит мономолекулярный характер. Между тем, рассмотрение конкретных механизмов внешнего тушения приводит к выводу, что такое предположение носит недостаточно общий характер. \* Действительно, можно думать, что внешнее тушение имеет следующий механизм. При достаточно высоких тем-

---

\* На возможность внешнего температурного тушения немномолекулярного типа указала недавно Ф. И. Вергунас [74].

пературах начинается освобождение дырок, ранее локализованных на центрах свечения, которые играли роль дырочных центров захвата. Свободные дырки мигрируют по кристаллу и могут рекомбинировать с электронами, локализованными на соответствующих центрах захвата.

Однако, свободные дырки могут также повторно локализоваться на центрах свечения или иных дырочных центрах захвата. Соотношение вероятностей этих процессов будет определять характер кинетики внешнего температурного тушения (совершенно также, как соотношение  $A_3$  и  $A_p$  для свободных электронов определяет характер кинетики послесвечения).

Поэтому в общем случае следует писать [28]

$$-\frac{dn}{dt} = p_n \frac{\sigma_p n}{\sigma_p n + \sigma_3 N} + p_{dп} \frac{\sigma_{pд} n}{\sigma_{pд} n + \sigma_{3д} N_d}. \quad (2.5.17)$$

Здесь индексом «д» снабжены величины, относящиеся к дыркам. Второй член правой части равенства (2.5.17) охватывает в зависимости от соотношения между  $\sigma_{pд} n$  и  $\sigma_{3д} N_d$  различные возможные случаи кинетики освобождения дырок в реальном фосфоре. Очевидно, что при  $\sigma_{pд} n \gg \sigma_{3д} N_d$  и  $\sigma_p n \ll \sigma_3 N$  соотношение (2.5.17) переходит в (2.5.7), т. е. имеет место случай, разобранный В. В. Антоновым-Романовским. При  $\sigma_{pд} n \gg \sigma_{3д} N_d$  и любых соотношениях между  $\sigma_p n$  и  $\sigma_3 N$  будем иметь из (2.5.17) соотношение (2.5.9), т. е. случай, проанализированный нами выше.

Интересно рассмотреть случай простой бимолекулярной кинетики «дырочных» процессов в фосфоре, когда  $\sigma_{pд} n \ll \sigma_{3д} N_d$ . Если при этом для электронов  $\sigma_p n \gg \sigma_3 N$ , то

$$I = p_0 e^{-\frac{E_T}{kT}} n_0 \left( 1 + \frac{n_0 \sigma_{pд} P_{д0}}{N_d \sigma_{3д} \beta_0} \int_{T_1}^{T_2} e^{-\frac{U}{kT}} dT \right)^{-1}. \quad (2.5.18)$$

Если же  $\sigma_p n \ll \sigma_3 N$ , то

$$I = a p_0 e^{-\frac{E_T}{kT}} n_0^2 \left( 1 + \frac{n_0 \sigma_{pд} P_{д0}}{N_d \sigma_{3д} \beta_0} \int_{T_1}^{T_2} e^{-\frac{U}{kT}} dT \right)^{-2}. \quad (2.5.19)$$

Из соотношения (2.5.18) следует, что наличие сильного тушения, имеющего бимолекулярный механизм, может привести к возникновению зависимости формы кривой термовысвечивания от числа запасенных электронов даже в случае  $A_3 \ll A_p$ .

Таким образом, в случае сильного внешнего температурного тушения характер кинетических процессов в фосфоре, проявляющихся в различных особенностях кривых термовысвечивания, определяется соотношением между вероятностью рекомбинации свободных дырок с локализованными электронами и вероятностью повторных локализаций дырок на дырочных центрах захвата, т. е. характером кинетики процесса внешнего тушения. Поэтому приведенные в табл. 1 критерии могут быть использованы для определения характера кинетики электронных процессов в фосфоре только при отсутствии внешнего тушения. В случае же сильного внешнего тушения эти критерии позволяют судить лишь о характере самого внешнего тушения.

Следует подчеркнуть также, что в условиях сильного температурного тушения положение пика термовысвечивания не позволяет определить тепловую энергию ионизации соответствующих электронных центров захвата, и определяется в основном энергией активации внешнего температурного тушения.

Мы рассмотрели вопрос о влиянии внутреннего и внешнего температурного тушения на термовысвечивание кристаллофосфоров. Очевидно, что наличие тушения существенно усложняет интерпретацию данных термовысвечивания, а в ряде случаев делает вообще невозможным исследование глубоких уровней захвата. В этом состоит принципиальный недостаток метода термовысвечивания, делающий его непригодным для решения ряда задач.

Ряд трудностей, возникающих при этом, может быть устранен, если для исследования центров захвата использовать предложенный недавно метод термического обесцвечивания [28—30], несвязанный с регистрацией яркости свечения кристаллов. Попытка избежать влияния температурного тушения, не отказываясь от регистрации яркости свечения, сделана в работе [75].

## ГЛАВА 3

### МЕТОД ТЕРМИЧЕСКОГО ОБЕСЦВЕЧИВАНИЯ

Хорошо известно, что возникающее в кристалле после возбуждения добавочное поглощение может быть уничтожено нагреванием кристалла до достаточно высокой температуры. Это явление было использовано нами\* как метод исследования центров захвата в различных кристаллах [28—30].

Если измерять зависимость коэффициента поглощения  $\Delta k_i$  на центрах захвата определенного типа от температуры при равномерном нагреве возбужденного кристалла, то кривая  $\Delta k_i(T)$  должна в некоторой достаточно узкой области температур обладать резким спадом, причем температура, при которой этот спад имеет место, должна характеризовать глубину соответствующих уровней захвата. Подобный метод, в основе которого лежит измерение зависимости  $\Delta k_i(T)$ , в дальнейшем будем называть методом термического обесцвечивания.\*\*

Очевидно, что коэффициент поглощения в максимуме полосы добавочного поглощения  $\Delta k_{mi}$  пропорционален числу электронов, запасенных на уровнях данного типа  $n_i$ ,

$$\Delta k_{mi} = B_i n_i, \quad (3.1.1)$$

---

\* Доложено на семинаре по люминесценции Института Физики и Астрономии АН ЭССР 23 сентября 1954 г.

\*\* Поглощение на центрах захвата часто (конечно, не всегда!) лежит в видимой области и приводит к окрашиванию кристалла. Уменьшение  $\Delta k$  соответствует обесцвечиванию кристалла.

Следует отметить, что так как даже при  $n_i = \text{const}$  имеется зависимость  $\Delta\kappa_{mi}$  от температуры, обусловленная изменением формы полосы поглощения, то, строго говоря,  $V_i = V_i(T)$ . Однако, как показано в ряде экспериментальных работ и как следует из расчетов С. И. Пекара [2], при  $n_i = \text{const}$   $\Delta\kappa_{mi} \sim T^{-0.5}$ , т. е. коэффициент  $V_i$  весьма слабо зависит от температуры. Зависимостью  $V_i(T)$  вполне можно пренебречь по сравнению с чрезвычайно резкой зависимостью  $n_i(T)$ . Поэтому в дальнейшем будем считать, что

$$\Delta\kappa_{mi} = V_i n_i \text{ и } V_i \neq V_i(T) \quad (3.1.2)$$

Отметим, что увеличение диэлектрической постоянной кристалла при возбуждении ( $\Delta\epsilon$ ) также пропорционально  $n$ :

$$\Delta\epsilon = V'n. \quad (3.1.3)$$

Однако, в этом случае, как следует из опытов Гарлика [55], коэффициент  $V'$  весьма резко (экспоненциально) зависит от температуры. Это не позволяет по  $\Delta\epsilon(T)$  судить о  $n(T)$ .

Для того, чтобы в процессе измерения величины  $\Delta\kappa_{mi}$  уменьшение числа запасенных электронов за счет их оптического освобождения было пренебрежимым, следует работать при малых световых потоках, направляемых на исследуемый кристалл. Это требование связано только с чувствительностью используемых приемников радиации и всегда может быть удовлетворено.

Таким образом, с достаточной точностью кривая термического обесцвечивания  $\Delta\kappa_{mi}(T)$  отражает изменение числа запасенных на данных уровнях захвата электронов.

Если в фосфоре имеются уровни захвата одной глубины и кинетика носит бимолекулярный характер, то уменьшение в единицу времени числа электронов, находящихся на уровнях захвата, дается выражением \*

$$-\frac{dn}{dt} = p_i n_i \frac{\sigma_p n}{\sigma_p n + \sigma_3(N_i - n_i)}. \quad (3.1.4)$$

\* Обозначения те же, что и в главе 2.

Так как время жизни электронов в зоне проводимости много меньше времени жизни на уровнях захвата, то можно считать, что  $n_i = p$ . И тогда

$$-\frac{dn_i}{dt} = p_i n_i \frac{\sigma_p n_i}{\sigma_p n_i + \sigma_3(N_i - n_i)}. \quad (3.1.5)$$

Если исследование ведется в режиме слабого возбуждения  $p_i \ll N_i$  и вероятность повторных захватов  $A_3$  значительно больше вероятности рекомбинации  $A_p$ , то

$$-\frac{dn_i}{dt} = \frac{\sigma_p}{\sigma_3 N_i} p_i n_i^2. \quad (3.1.6)$$

Интегрируя (3.1.6) при условии  $dT/dt = \beta_0$  имеем

$$n_i = \frac{n_{i0}}{T} \cdot \left( 1 + \frac{\sigma_p n_{i0} p_{i0}}{\sigma_3 N_i \beta_0} \int_{T_1}^T [\exp(-E_T/kT)] dT \right). \quad (3.1.7)$$

Если вероятность повторных захватов значительно меньше вероятности рекомбинации, то

$$-\frac{dn_i}{dt} = p_i n_i, \quad (3.1.8)$$

и тогда

$$n_i = n_{i0} \exp \left\{ -\frac{p_0}{\beta_0} \int_{T_1}^T [\exp(-E_T/kT)] dT \right\}. \quad (3.1.9)$$

Таковы теоретические зависимости  $n_i(T)$ , а следовательно и  $\Delta \kappa_{mi}(T)$  в двух крайних случаях  $A_3 \gg A_p$  и  $A_3 \ll A_p$ . На рис. 16 и рис. 17 приведены теоретические кривые  $n_i(T)$ , рассчитан-

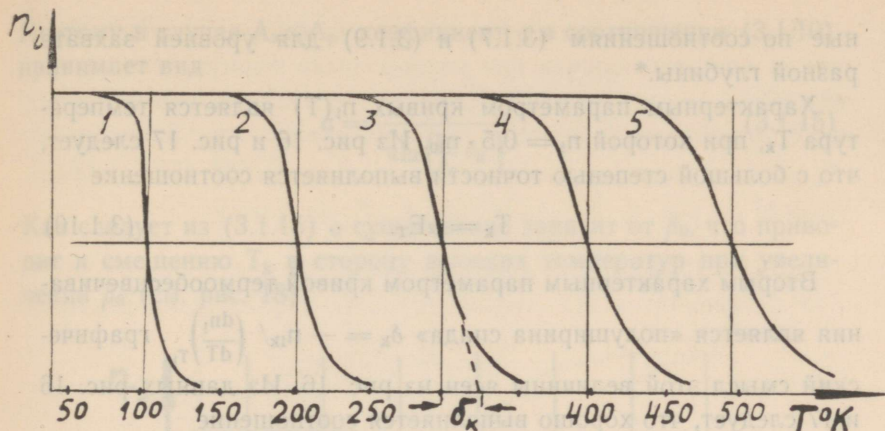


Рис. 16. Теоретические кривые термического обесцвечивания для случая большой вероятности повторных захватов.  $\rho_0 = 10^{10}$  сек $^{-1}$ ,  $\pi_0 \sigma_p / N \sigma_3 = 10^{-2}$ ,  $\beta_0 = 0,15$  град/сек. 1)  $E_T = 0,2$  эв; 2)  $E_T = 0,4$  эв; 3)  $E_T = 0,6$  эв; 4)  $E_T = 0,8$  эв; 5)  $E_T = 1,0$  эв.

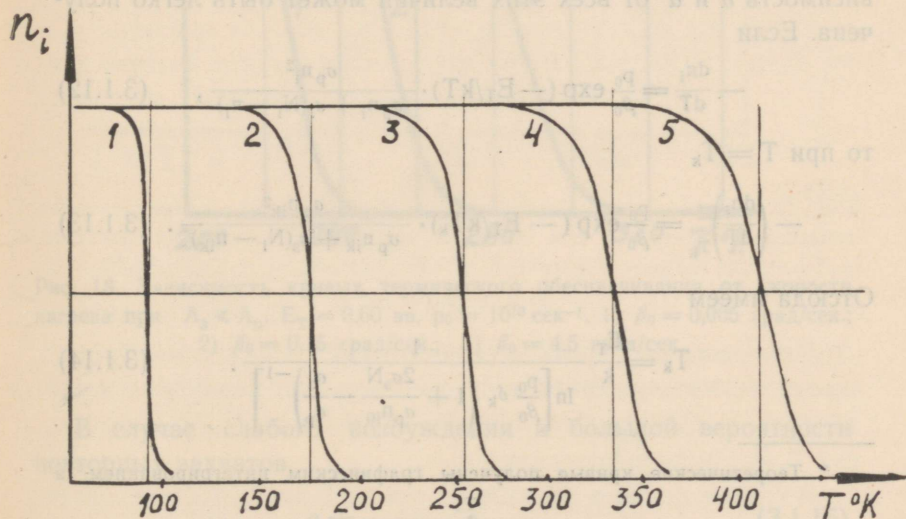


Рис. 17. Теоретические кривые термического обесцвечивания для случая малой вероятности повторных захватов.  $\rho_0 = 10^{10}$  сек $^{-1}$ ,  $\beta_0 = 0,15$  град/сек. 1)  $E_T = 0,2$  эв; 2)  $E_T = 0,4$  эв; 3)  $E_T = 0,6$  эв; 4)  $E_T = 0,8$  эв; 5)  $E_T = 1,0$  эв.

ные по соотношениям (3.1.7) и (3.1.9) для уровней захвата разной глубины.\*

Характерным параметром кривых  $n_i(T)$  является температура  $T_k$ , при которой  $n_i = 0,5 \cdot n_{i0}$ . Из рис. 16 и рис. 17 следует, что с большой степенью точности выполняется соотношение

$$T_k = \alpha E_T. \quad (3.1.10)$$

Вторым характерным параметром кривой термообесцвечивания является «полуширина спада»  $\delta_k = -n_{ik} / \left( \frac{dn_i}{dT} \right)_{T_k}$ , графический смысл этой величины ясен из рис. 16. Из данных рис. 16 и 17 следует, что хорошо выполняется соотношение

$$\delta_k = \alpha' E_T. \quad (3.1.11)$$

Коэффициенты  $\alpha$  и  $\alpha'$  в (3.1.10) и (3.1.11) существенно зависят от величин  $p_0$  и  $\beta_0$ , а для случая  $A_3 \gg A_p$  и от  $n_{i0}/N_i$ . Явная зависимость  $\alpha$  и  $\alpha'$  от всех этих величин может быть легко получена. Если

$$-\frac{dn_i}{dT} = \frac{p_0}{\beta_0} \exp(-E_T/kT) \cdot \frac{\sigma_p n_i^2}{\sigma_p n_i + \sigma_3(N_i - n_i)}, \quad (3.1.12)$$

то при  $T = T_k$

$$-\left( \frac{dn_i}{dT} \right)_{T_k} = \frac{p_0}{\beta_0} \exp(-E_T/kT_k) \cdot \frac{\sigma_p n_{ik}^2}{\sigma_p n_{ik} + \sigma_3(N_i - n_{ik})}. \quad (3.1.13)$$

Отсюда имеем

$$T_k = \frac{E_T}{k} \frac{1}{\ln \left[ \frac{p_0}{\beta_0} \delta_k \left( 1 + \frac{2\sigma_3 N}{\sigma_p n_{i0}} - \frac{\sigma_3}{\sigma_p} \right)^{-1} \right]}. \quad (3.1.14)$$

\* Теоретические кривые получены графическим интегрированием, а также с помощью аппроксимации  $\int_0^T [\exp(-E_T/kT)] dT \simeq \frac{kT^2}{E_T} \exp(-E_T/kT)$ .

В обоих случаях получены одинаковые результаты. Расчёты выполнены Н. Е. Лущик.

Поэтому в случае  $A_3 \ll A_p$  коэффициент  $\alpha$  в соотношении (3.1.10) принимает вид

$$\alpha = \frac{1}{k \ln \left( \frac{p_0}{\beta_0} \delta_k \right)} \quad (3.1.15)$$

Как следует из (3.1.15)  $\alpha$  существенно зависит от  $\beta_0$ , что приводит к смещению  $T_k$  в сторону высоких температур при увеличении  $\beta_0$  (см. рис. 18).

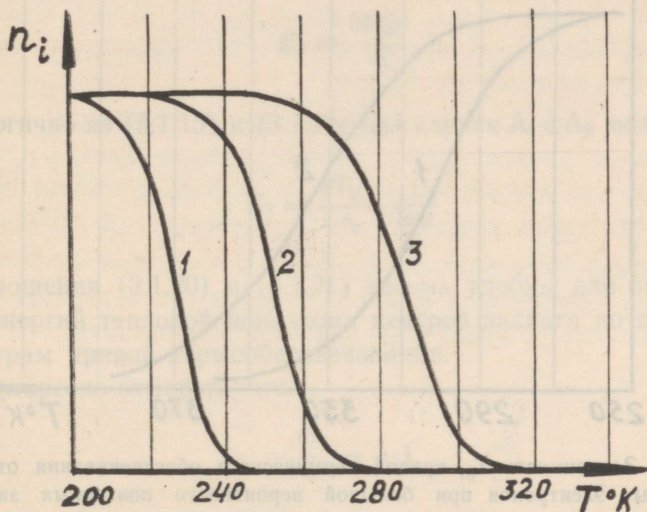


Рис. 18. Зависимость кривых термического обесцвечивания от скорости нагрева при  $A_3 < A_p$ .  $E_T = 0,60$  эв,  $p_0 = 10^{10}$  сек $^{-1}$ . 1)  $\beta_0 = 0,005$  град/сек.; 2)  $\beta_0 = 0,15$  град/сек.; 3)  $\beta_0 = 4,5$  град/сек.

В случае слабого возбуждения и большой вероятности повторных захватов

$$\alpha = \frac{1}{k \ln \left( \frac{p_0}{\beta_0} \delta_k \frac{\sigma_p n_{i0}}{2\sigma_3 N_1} \right)} \quad (3.1.16)$$

В этом случае  $\alpha$  зависит не только от  $p_0$  и  $\beta_0$ , но и от  $n_{i0}/N_1$ .

На рис. 19 приведены теоретические кривые термообесцвечивания для этого случая при разном числе запасенных электронов. Ясно видно, что при уменьшении  $n_{10}$  область резкого спада  $n_i(T)$  сдвигается в сторону высоких температур. Зависимость  $T_k$  от  $n_i$  в этом случае подобна зависимости  $T_m$  от  $n_{10}$ , приведенной на рис. 6. В случае  $A_3 \ll A_p$   $T_k \neq T_k(n_{10})$ .

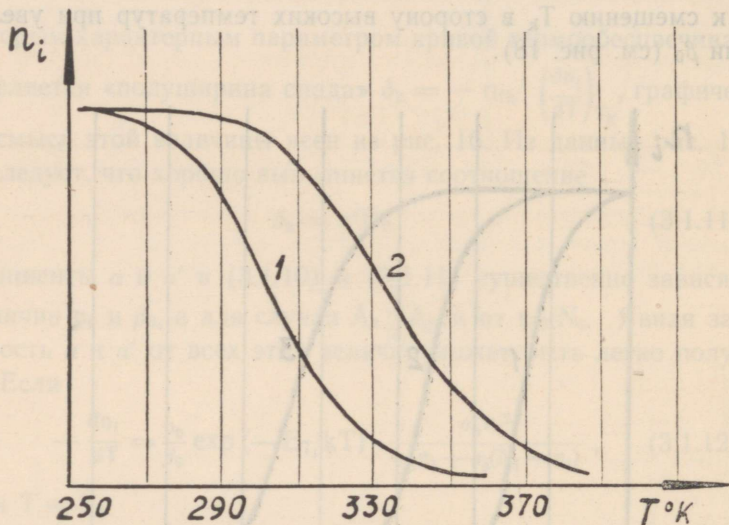


Рис. 19. Зависимость  $T_m$  кривой термического обесцвечивания от числа запасенных электронов при большой вероятности повторных захватов.

$E_T = 0,60$  эв,  $p_0 = 10^{10}$  сек $^{-1}$ ,  $\beta_0 = 0,15$  град/сек. 1)  $n_0 \sigma_p / N \sigma_3 = 10^{-2}$ ;

2)  $n_0 \sigma_p / N \sigma_3 = 10^{-3}$ .

Исследование формы кривой  $\Delta \lambda_{mi}(T)$  (в частности,  $T_k(n_{10})$ ) может служить удобным критерием характера кинетики в кристаллах. В случае, если известна величина  $n_0/N$ , по зависимости  $T_k(n_0)$  можно определить  $\sigma_3/\sigma_p$ .

В случае полного заполнения уровней захвата электронами при условии  $\sigma_3 \gg \sigma_p$  имеем

$$\alpha = \frac{1}{k \ln \left( \frac{p_0}{\beta_0} \delta_k \frac{\sigma_p}{\sigma_3} \right)}. \quad (3.1.17)$$

Из условия  $n_i|_{T=T_k} = 0,5n_{i0}$  для случая  $A_3 \gg A_p$  имеем

$$E_T = kT_k \ln \left[ \frac{p_0}{\beta_0} \cdot \frac{\sigma_p}{\sigma_3} \cdot \frac{n_{i0}}{N_i} \cdot \frac{kT_k^2}{E_T} \right] \quad (3.1.18)$$

и для случая  $A_3 \ll A_p$

$$E_T = kT_k \ln \left[ \frac{p_0}{\beta_0} \frac{kT_k^2}{E_T} \cdot \frac{1}{\ln 2} \right]. \quad (3.1.19)$$

Поэтому из (3.1.10) и (3.1.18) следует, что в случае  $A_3 \gg A_p$

$$E_T = \frac{2kT_k^2}{\delta_k}. \quad (3.1.20)$$

Аналогично из (3.1.15) и (3.1.19) для случая  $A_3 \ll A_p$  получаем

$$E_T = \frac{kT_k^2}{\delta_k} \cdot \frac{1}{\ln 2}. \quad (3.1.21)$$

Соотношения (3.1.20) и (3.1.21) весьма удобны для определения энергий тепловой ионизации центров захвата по двум параметрам кривой термообесцвечивания.

Интересно отметить, что

$$-\frac{dn_i}{dt} = \eta \cdot I. \quad (3.1.22)$$

В случае отсутствия температурного тушения  $\eta = \text{const}$  и дифференцирование  $\Delta z_{mi}(T)$  должно давать кривую, совпадающую по форме с кривой термовысвечивания. При наличии температурного тушения, измеряя  $\Delta z_{mi}(T)$  и  $I(T)$ , можно найти зависимость «квантового выхода фосфоресценции»  $\eta$  от температуры.

Легко показать, что  $T_k$  мало отличается от  $T_m$ . Если  $A_3 \gg A_p$ , то  $T_k$  на несколько градусов выше  $T_m$ , если же  $A_3 \ll A_p$ , то  $T_k$  на несколько градусов ниже  $T_m$ . В последнем случае разность  $T_m$  и  $T_k$  дается соотношением (2.2.31).

Если кинетика носит мономолекулярный характер, то

$$-\frac{dn_i}{dt} = p_i n_i \frac{C}{C + \sigma_3 N_i} = K p_i n_i \quad (3.1.23)$$

и

$$n_i = n_{i0} \exp \left\{ -K \frac{p_0}{\beta_0} \int_{T_1}^{T_2} [\exp(-E_T/kT)] dT \right\}. \quad (3.1.24)$$

В случае  $A_3 \gg A_p$   $K \ll 1$ , в случае  $A_3 \ll A_p$   $K = 1$ . Однако, в обоих случаях форма кривой термообесцвечивания не зависит от числа запасенных электронов.

До сих пор мы предполагали, что в кристалле имеются электронные уровни захвата одной глубины. Теперь рассмотрим кристалл, в котором имеются электронные уровни захвата нескольких типов, значительно различающиеся по глубине.

В случае бимолекулярной кинетики в режиме слабого возбуждения изменение в единицу времени числа электронов на  $i$ -уровнях захвата будет определяться соотношением

$$-\frac{dn_i}{dt} = p_i n_i \frac{\sigma_p n + \sum_{j>i} \sigma_{3j} N_j}{\sigma_p n + \sigma_{3i} N_i + \sum_{j>i} \sigma_{3j} N_j}. \quad (3.1.25)$$

Для наиболее глубоких уровней захвата  $\sum_{j>i} \sigma_{3j} N_j = 0$ , и соотно-

шение (3.1.25) равносильно (3.1.1), то есть для наиболее глубоких уровней захвата справедливы соотношения, полученные выше в предположении о существовании уровней строго одной глубины. Для нас сейчас больший интерес представляет дру-

гой случай, когда  $\sum_{j>i} \sigma_{3j} N_j \neq 0$ , т. е. мелкие уровни захвата.

Если  $\sum_{j>i} \sigma_{3j} N_j \gg \sigma_p n_i$ , то

$$-\frac{dn_i}{dt} = p_i n_i \frac{\sum_{j>i} \sigma_{3j} N_j}{\sigma_{3i} N_i + \sum_{j>i} \sigma_{3j} N_j} = C p_i n_i. \quad (3.1.26)$$

Отсюда имеем

$$n_i = n_{i0} \exp \left\{ -C \frac{p_0}{\beta_0} \int_{T_1}^T [\exp(-E_{Ti}/kT)] dT \right\}. \quad (3.1.27)$$

Если же  $\sum_{j>i} \sigma_{3j} N_j \ll \sigma_p n_i$  и  $\sigma_{3i} N_i \ll \sigma_p n_i$ , то

$$-\frac{dn_i}{dt} = p_i n_i, \quad (3.1.28)$$

и тогда

$$n_i = n_{i0} \exp \left\{ -\frac{p_0}{\beta_0} \int_{T_1}^T [\exp(-E_{Ti}/kT)] dT \right\}. \quad (3.1.29)$$

Таким образом, для мелких уровней захвата как в случае  $A_3 \gg A_p$ , так и в случае  $A_3 \ll A_p$  имеем одинаковый закон изменения  $n_i(T)$ . Различие состоит только в наличии в соотношении (3.1.27) коэффициента  $C \leq 1$ .

Интересно, что в обоих рассмотренных случаях форма кривой  $n_i(T)$  не зависит от числа запасенных электронов.

Для мелких уровней имеют место и другие характерные свойства, отмечавшиеся нами в случае уровней захвата одной глубины при условии  $A_3 \ll A_p$  ( $\delta_k \neq \delta_k(n_{i0})$ ,  $T_k < T_m$  и т. д.).

Следует указать, что в некоторых частных случаях и для мелких уровней захвата кривые  $\Delta n_{mi}(T)$  могут иметь форму

(3.1.7). Действительно, если  $\sum_{j>i} \sigma_{3j} N_j < \sigma_p n_i < \sigma_{3i} N_i$ , то из

(3.1.25) имеем

$$-\frac{dn_i}{dt} = p_i n_i \frac{\sigma_p n}{\sigma_{3i} N_i}. \quad (3.1.30)$$

Из (3.1.30) при условии  $n_{i0} \gg \sum_{j>i} n_{j0}$  имеем

$$-\frac{dn_i}{dt} = p_i n_i \cdot \frac{\sigma_p n_i}{\sigma_{3i} N_i}, \quad (3.1.31)$$

и тогда

$$n_i = \frac{n_{i0}}{\left(1 + \frac{\sigma_p n_{i0}}{\sigma_{3i} N_i} \frac{p_{0i}}{\beta_0} \int_{T_1}^{T_2} [\exp(-E_{Ti}/kT)] dT\right)}. \quad (3.1.32)$$

Однако, такой случай вряд ли типичен для большинства реальных фосфоров.

Для мелких уровней захвата в общем случае даже при отсутствии температурного тушения

$$-\frac{dn_i}{dt} \neq I. \quad (3.1.33)$$

Дифференцирование кривой термического обесцвечивания дает кривую, совпадающую с  $I(T)$ , только в случае малой вероятности повторных захватов. В случае же большой вероятности повторных захватов

$$I = \frac{\sigma_p}{\sigma_{3i} N_i + \sum_{j>i} \sigma_{3j} N_j} p_i n_i n, \quad (3.1.34)$$

и  $-\frac{dn_i}{dt}$  совпадать с  $I$  в общем случае не будет. Только если  $n_i \ll n$  и, следовательно, при освобождении электронов с  $i$ -уровней общая запасенная светосумма практически не меняется, то

$$I = \nu p_i n_i, \quad (3.1.35)$$

и в случае отсутствия температурного тушения —  $\frac{dn_i}{dt}$  по форме совпадает с I(T).

Следует отметить, что теоретические кривые термообесцвечивания для мелких уровней захвата имеют значительно более простой вид, чем теоретические кривые термовысвечивания (сравни (3.1.26) и (3.1.34)).

Легко показать, что и для мелких уровней захвата имеет место соотношение

$$T_k = \alpha E_T. \quad (3.1.36)$$

В этом случае в режиме слабого возбуждения при  $A_3 \gg A_p$

$$\alpha = \frac{1}{k \ln \left( \frac{p_0}{\beta_0} \delta_k C \right)}, \quad (3.1.37)$$

где

$$C = \frac{\sum_{j>i} \sigma_{zj} N_j}{\sigma_{zi} N_i + \sum_{j>i} \sigma_{zj} N_j} \ll 1.$$

В случае же  $A_3 \ll A_p$

$$\alpha = \frac{1}{k \ln \left( \frac{p_0}{\beta_0} \delta_k \right)}. \quad (3.1.38)$$

Следовательно, соотношение (3.1.36) имеет универсальный характер. Оно справедливо как для наиболее глубоких, так и для мелких уровней захвата. Однако, при условии большой вероятности повторных захватов смысл коэффициента  $\alpha$  для этих уровней захвата различен. Не трудно видеть, что для мелких уровней захвата соблюдается и второе основное соотношение

$$\delta_k = \alpha' E_T. \quad (3.1.39)$$

Метод термического обесцвечивания обладает более широкими, чем метод термовысвечивания, но все же ограниченными пределами применимости.

Внутреннее температурное тушение никак не сказывается на данных термообесцвечивания, однако, процессы, аналогичные внешнему температурному тушению [7], существенно ограничивают возможности этого метода.

Рассмотрим кристалл, в котором имеются электронные уровни захвата глубины  $E_T$  и дырочные уровни захвата глубины  $Q_T$ . Будем обозначать все величины, относящиеся к электронам индексом «э», а все величины, относящиеся к дыркам — индексом «д». Если  $p_э \ll N_э$  и  $p_д \ll N_д$ , то

$$-\frac{dn_i}{dt} = p_э n_i \frac{\sigma_{pэ} n_i}{\sigma_{pэ} n_i + \sigma_{ээ} N_э} + p_д n_i \frac{\sigma_{pд} n_i}{\sigma_{pд} n_i + \sigma_{зд} N_д} \quad (3.1.40)$$

Если  $Q_T > E_T$ , то  $p_э \gg p_д$  и

$$-\frac{dn_i}{dt} = p_э n_i \frac{\sigma_{pэ} n_i}{\sigma_{pэ} n_i + \sigma_{ээ} N_э} \quad (3.1.41)$$

Если же  $Q_T < E_T$ , то  $p_э \ll p_д$  и

$$-\frac{dn_i}{dt} = p_д n_i \frac{\sigma_{pд} n_i}{\sigma_{pд} n_i + \sigma_{зд} N_д} \quad (3.1.42)$$

Подчеркиваем, что закон изменения числа электронных и числа дырочных центров захвата с температурой при этом будет одинаковым. Если  $Q_T > E_T$ , то по зависимости  $n_i(T)$  можно определить тепловую энергию ионизации электронных центров захвата, если же  $Q_T < E_T$ , то дырочных. Следовательно, по зависимости  $n_i(T)$  может быть найдена только меньшая из величин  $E_T$  или  $Q_T$ .

Картина еще больше усложнится, если в кристалле имеются электронные и дырочные уровни захвата разной глубины. Пусть, например, в кристалле существуют электронные уровни захвата одной глубины с  $E_T$  и дырочные уровни захвата двух глубин  $Q_{T1}$  и  $Q_{T2}$ , причем  $Q_{T1} < Q_{T2} < E_T$ . Тогда кривая термообесцвечивания для полосы добавочного поглощения, соответствующей электронным центрам захвата, будет иметь вид, изображенный на рис. 20. Первый спад поглощения соответствует освобождению дырок из центров захвата с  $Q_{T1}$ , второй — ос-

вобождению дырок из центров захвата с  $Q_{T2}$ . При этом  $T_{k1}$  и  $T_{k2}$  характеризуют величины  $Q_{T1}$  и  $Q_{T2}$ .

Если же в кристалле  $Q_{T1} < E_T < Q_{T2}$ , то кривая термообесцвечивания также будет иметь вид, приведенный на рис. 20. Однако, в этом случае второй спад будет обусловлен освобождением электронов с центров захвата, и его  $T_k$  будет определять  $E_T$ .

Таким образом если кривая термообесцвечивания для полосы поглощения центров захвата определенного типа обладает несколькими спадами, то энергия тепловой ионизации этих центров захвата либо вообще не может быть найдена (если

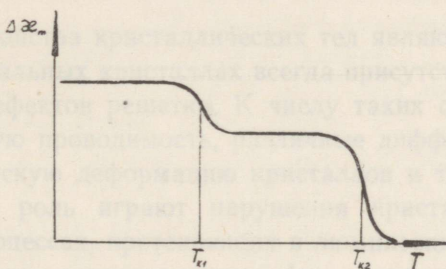


Рис. 20. Кривая термического обесцвечивания для кристаллов со сложным спектром уровней захвата.

$E_T > Q_{T2}$ ), либо соответствует наиболее высокотемпературному спаду поглощения (если  $E_T < Q_{T2}$ ).

Метод термического обесцвечивания может быть применён для решения ряда задач. Важнейшие из них следующие:

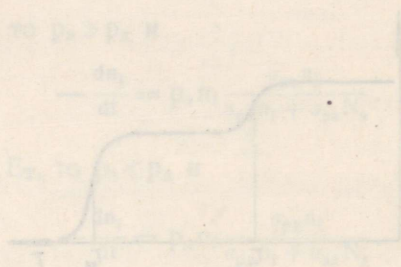
1) Определение тепловых характеристик электронных и дырочных центров захвата в не люминесцирующих кристаллах. В частности, определение  $E_T$  и  $r_0$  электронных центров захвата в области внутреннего температурного тушения.

2) Установление связи между полосами добавочного поглощения и определёнными пиками термовысвечивания.

3) Исследование характера кинетики (например, определение величины  $A_3/A_p$ ).

4) Исследование температурной зависимости квантового выхода фосфоресценции.

Результаты применения метода термического обесцвечивания для решения первых трёх из перечисленных выше задач будут изложены ниже (см. также [28—30]).



$$(3.1.41)$$

$$(3.1.42)$$

Рис. 28. Кривая термического обесцвечивания для кристаллов со сложной структурой. Кривая обесцвечивания имеет вид ступенчатой функции, что свидетельствует о наличии нескольких центров обесцвечивания. Температурная зависимость квантового выхода фосфоресценции имеет вид ступенчатой функции, что свидетельствует о наличии нескольких центров фосфоресценции.

Метод термического обесцвечивания может быть применен для решения ряда задач. Важнейшие из них следующие:

- 1) Определение тепловых характеристик экзотермических процессов в области внутреннего температурного тушения.
- 2) Установление связи между количеством поглощенного излучения и количеством теплоты, выделяющейся при этом.
- 3) Исследование характера кинетики (например, определение величины  $k_1$ ) в области внутреннего тушения.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ЦЕНТРОВ ЗАХВАТА В ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛОФОСФОРАХ

---

## ГЛАВА 4

### МИКРОДЕФЕКТЫ В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ

#### § 1. Общие замечания.

Многие свойства кристаллических тел являются следствием того, что в реальных кристаллах всегда присутствует некоторое количество дефектов решетки. К числу таких свойств следует отнести ионную проводимость, различные диффузионные явления, пластическую деформацию кристаллов и т. д.

Огромную роль играют нарушения кристаллической решетки и в процессах, протекающих в люминесцирующих телах. По современным представлениям (см., например, [76]) кристаллофосфор представляет собой твердый раствор активирующей примеси в основном веществе. Центрами свечения в кристаллофосфоре являются ионы активатора, взаимодействующие с окружающими ионами решетки, — примесные дефекты кристалла.

Процесс образования кристаллофосфора из исходной смеси активатора и основания и, в частности, температурные условия возникновения фосфоров, также теснейшим образом связаны с наличием в кристалле дефектов определенного вида [77].

Дефекты кристаллической решетки оказывают большое влияние на спектр поглощения основного вещества (см., например, [78, 79]). Можно думать, что различные нарушения кристаллической решетки влияют на электронные переходы в центрах свечения, вызывая существенные изменения спектров поглощения и излучения.

Совершенно исключительную роль играют дефекты решетки

для разнообразных инерционных свойств кристаллических тел. Дефекты некоторых типов являются центрами захвата для электронов и дырок и обуславливают такие явления, как окрашивание кристаллов, различные вторичные явления, возникающие при фотопроводимости [48, 80], и т. д.

Наиболее характерное свойство кристаллофосфоров, отличающее их от других видов люминесцирующих веществ, — длительная фосфоресценция — также обусловлено существованием различных нарушений кристаллической решетки. Рассмотрим этот вопрос более подробно.

В 1933 г. Л. Д. Ландау высказал гипотезу, что достаточно медленно движущиеся электроны могут быть захвачены идеальной кристаллической решеткой [81].

Гипотеза Л. Д. Ландау была использована В. В. Антоновым-Романовским [8], В. А. Ястребовым [82], Е. С. Крыловой [83] и др. для истолкования некоторых инерционных свойств кристаллофосфоров. Предполагалось, что электрон может быть захвачен на любом катионе кристаллической решетки.

Детальное теоретическое рассмотрение гипотезы Л. Д. Ландау, выполненное С. И. Пекаром [2, 84] (см. также [85, 86]), показало, что электроны, вызвавшие поляризацию определенного участка кристаллической решетки («поляроны»), отнюдь не являются неподвижными образованиями. Поляроны движутся по решетке. При этом это движение качественно мало чем отличается от движения электронов, неполяризующих окружающую решетку. Ни о каком захвате электрона идеальной решеткой в общепризнанном смысле этого слова \*, как следует из работ С. И. Пекара, не может быть и речи.

Прецизионные экспериментальные исследования свойств возбужденных кристаллов при температуре  $4^{\circ}\text{K}$  не обнаружили «неподвижных поляронов» [87].

Таким образом, и теория и эксперимент приводят к выводу, что идеальная решетка не может захватывать электроны.

---

\* В смысле длительной локализации электрона в данном участке кристалла.

Естественно считать поэтому, что проявляющийся в ряде явлений захват электронов и дырок осуществляется различными дефектами кристаллической решетки.

Рассмотрим основные типы дефектов решетки, встречающиеся в реальных кристаллах и играющие роль электронных и дырочных центров захвата.

Дефекты кристаллической решетки можно разделить на два больших класса [88—89]: макроскопические дефекты и микроскопические дефекты. Макродефектами обычно называют нарушения, охватывающие область, размеры которой значительно превышают постоянную решетки. К этому типу дефектов относятся трещины, макроскопические вкрапления и т. д. Термин «микродофекты» обычно используют по отношению к нарушениям, размер которых сравним с постоянной решетки. В дальнейшем будем рассматривать исключительно микродофекты кристаллической решетки.

Микродофекты реального кристалла удобно разделить на два типа:

1. Микродофекты основного вещества, присутствующие и в идеально чистом кристалле. Как будет показано ниже, подобные микродофекты возникают в результате флуктуаций теплового движения. Поэтому будем их в дальнейшем называть тепловыми микродофектами кристалла.

2. Примесные микродофекты — микродофекты, образуемые ионами (атомами) примеси, встроившимися в решетку кристалла.

## § 2. Тепловые микродофекты ионных кристаллов.

В 1923 г. А. Ф. Иоффе впервые высказал гипотезу, что ионы могут быть сорваны тепловым движением из своих обычных положений в узлах решетки и переведены в междуузлия [90]. При этом в решетке образуются дефекты двух типов: пустые узлы и междуузельные ионы (см. рис. 21-1). В дальней-

шем Я. И. Френкель [91] дал количественную теорию этого явления. С тех пор подобные тепловые микродефекты обычно называют дефектами Френкеля.

Несколько позже Шоттки показал, что в кристаллах могут существовать также пустые узлы без междуузельных ионов (см. рис. 21-2) [92]. Такие дефекты принято называть дефектами Шоттки. По теории Шоттки в ионных кристаллах число пустых катионных узлов  $N_+$  должно равняться числу пустых анионных узлов  $N_-$ . Теория реальных кристаллов с дефектами типа Шоттки была в дальнейшем существенно развита Я. И. Френкелем [93, 94].

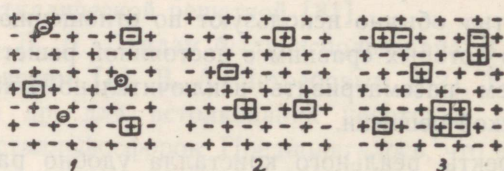


Рис. 21. Микродефекты ионных кристаллов: 1 — микродефекты Френкеля; 2 — микродефекты Шоттки; 3 — коагуляция микродефектов Шоттки.

По теории Шоттки — Френкеля пустые узлы первоначально образуются на поверхности кристалла благодаря тому, что некоторые ионы могут «испариться» или перейти в «более поверхностный слой» (рис. 22). В обоих случаях на поверхности кристалла образуется «адсорбированный» пустой узел. В дальнейшем в него может переместиться ион из более глубоких слоев решетки, и пустой узел оказывается внутри кристалла.

Недавно Зейтц предложил новую гипотезу возникновения дефектов Шоттки в ионных кристаллах [95, 96, 78]. По Зейтцу пустые катионные и анионные узлы могут образовываться не только на внешней поверхности кристалла, но и внутри кристалла, на так называемых дислокациях. Место излома линии дислокации Зейтц рассматривает, как «зарождающийся пустой узел». В определенных условиях в него может перейти один из окружающих ионов, при этом излом линии дислокации пере-

местится на одну постоянную решетки, а в кристалле возникнет пустой узел.\*

В общем случае в любом ионном кристалле могут существовать и дефекты Френкеля и дефекты Шоттки. Часто, однако, в кристалле доминирует один тип дефектов. В щелочно-галогидных кристаллах, например, имеются, повидимому, только дефекты Шоттки, а междуузельные ионы отсутствуют. Причина отсутствия последних может быть легко понята, если привлечь современные представления кристаллохимии о строении щелочно-галогидных кристаллов. Как известно, большинство этих кристаллов имеет структуру типа NaCl и представляет собой

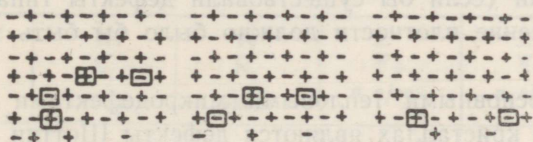


Рис. 22. Образование дефектов Шоттки.

плотнейшую кубическую упаковку анионов, все октаэдрические пустоты которой заняты катионами, а все тетраэдрические пустоты свободны и представляют собой междуузлия решетки [97]. Очевидно, что если размер катиона значительно больше, чем размер тетраэдрической пустоты, то для перевода катиона в междуузлие придется затратить большую работу. Легко показать, что размер катионов в щелочно-галогидных кристаллах почти в два раза больше размера тетраэдрических пустот.

Ясно, поэтому, что для создания в подобных плотноупакованных кристаллах дефектов Френкеля требуется большая энергия активации.

Существует несколько теоретических работ, оценивающих энергию, необходимую для образования пары пустых узлов  $W$ , и энергию, необходимую для образования пустого узла и меж-

\* Следует отметить, однако, что реальность существования дислокаций и подобных зарождающихся пустых узлов до сих пор не подтверждена экспериментально и ставится под сомнение многими исследователями [98, 99].

дузельного иона  $W_1$  [100, 1]. Из этих работ следует, что для щелочно-галогидных кристаллов  $W_1 > W$ . Для NaCl, например,  $W = 1,86$  эв, а  $W_1 = 2,90$  эв. Такое большое различие  $W$  и  $W_1$  приводит к тому, что в щелочно-галогидных кристаллах даже при температуре плавления доминируют дефекты Шоттки.

Прямым экспериментальным доказательством этого утверждения следует считать опыты по определению плотности кристаллов, содержащих большое число тепловых микродефектов [101, 102]. Уменьшение плотности в этих кристаллах по сравнению с более совершенными образцами хорошо согласуется с теоретическим подсчетом для случая наличия дефектов Шоттки (если бы существовали дефекты типа Френкеля, то уменьшение плотности должно было бы быть значительно меньше).

Итак, основными тепловыми микродефектами в щелочно-галогидных кристаллах являются дефекты Шоттки.

В кристалле, содержащем пустые катионные и анионные узлы, имеется возможность для возникновения более сложных микродефектов. Я. И. Френкель неоднократно указывал (см. например, [93]), что пустые узлы могут в определенных условиях «коагулировать» друг с другом, давая более сложные образования. Простейшим из таких образований является катионный и анионный пустые узлы, расположенные рядом (см. рис. 21—3). Такое образование, благодаря электростатическому притяжению между пустыми узлами, энергетически выгодно.

Более сложным образованием из дефектов Шоттки является квартет пустых узлов (см. рис. 21-3). Подобному микродефекту Зейтц приписывает большую роль в образовании различных центров захвата в кристаллах [6,5]. Возможны и более сложные агрегаты пустых узлов.

Число микродефектов типа Шоттки в условиях теплового равновесия может быть рассчитано методами статистической физики из условия минимума свободной энергии кристалла [1]. Расчет приводит к следующему соотношению между числом пар пустых узлов  $N$  и общим числом пар узлов в решетке  $N_1$ :

$$N/N_1 = A \exp(-W/2kT). \quad (4.2.1)$$

Здесь  $W$  — энергия, необходимая для образования пары пустых узлов,  $A \cong 10$ .

В табл. 2 приведено рассчитанное по (4.2.1) число пустых узлов в решетке NaCl при разных температурах [77].\* Из табл. 2 следует, что даже при температуре плавления в NaCl имеется только около 0,01 моль% пустых узлов. Видно также, что при 300° К число пустых узлов должно быть исключительно малым —  $10^{-15}$  моль%.

Таблица 2.

Зависимость от температуры числа и скорости перемещения пустых узлов в NaCl.

$T$ в °К	$\frac{N}{N_1}$ теор.	$\frac{N}{N_1}$ эксп.	$\bar{w}_+$ в а/сек	$\bar{w}_-$ в а/сек
300	$5,6 \cdot 10^{-17}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$3,4 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-16}$
400	$1,1 \cdot 10^{-12}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^2$	$4,1 \cdot 10^{-9}$
500	$4,5 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^4$	$7,5 \cdot 10^{-4}$
600	$2,5 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$5,9 \cdot 10^5$	$5,5 \cdot 10^{-2}$
700	$4,1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$6,1 \cdot 10^6$	$6,2 \cdot 10^0$
800	$3,4 \cdot 10^{-6}$	$3,4 \cdot 10^{-6}$	$3,7 \cdot 10^7$	$2,0 \cdot 10^2$
900	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^8$	$3,0 \cdot 10^3$
1000	$6,7 \cdot 10^{-5}$	$6,7 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \cdot 10^8$	$2,7 \cdot 10^4$
1050	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$7,5 \cdot 10^8$	$6,8 \cdot 10^4$

Экспериментальные данные, также приведенные в табл. 2, показывают однако, что приведенный выше характер зависимости  $N(T)$  хорошо выполняется только при высоких темпера-

\* В соответствии с данными [103] полагалось, что для NaCl  $W = 2,02$  эв.

турах. В области же низких температур (для NaCl при  $T < 500^\circ \text{C}$ ) результаты, полученные по соотношению (4.2.1) расходятся с данными опыта. Эксперимент показывает, что для  $T < 500^\circ \text{C}$  число пустых узлов перестает изменяться при дальнейшем уменьшении температуры. В этой области температур  $N/N_1 = 10^{-6}$ .

Одной из правдоподобных гипотез, часто привлекаемых для объяснения неравновесно большой концентрации пустых узлов при низких температурах, является следующая. Щелочно-галогидные кристаллы обычно выращиваются из расплавов. При охлаждении кристалла от температуры плавления до низких температур пустые узлы не успевают диффундировать на поверхность или коагулировать друг с другом. Поэтому при не слишком медленном охлаждении кристалла в нем замораживается неравновесно большая концентрация пустых узлов. В пользу такого утверждения говорит тот факт, что в кристаллах, выращенных из раствора (при низких температурах),  $N/N_1$  на несколько порядков ниже, чем в кристаллах, выращенных из расплава [104, 105].\*

Тепловые микродефекты кристалла никоим образом нельзя представлять себе, как неподвижные образования. Гипотезу о том, что ионы, переведенные из пустых узлов решетки в междуузлия, могут перемещаться по кристаллу, выдвинул А. Ф. Иоффе еще в 1923 г. По мысли А. Ф. Иоффе перемещением этих междуузельных ионов обусловлена ионная проводимость кристаллов. Несколько позднее Я. И. Френкель показал, что ионная проводимость может быть обусловлена также и перемещением пустых узлов [91]. Многочисленные экспериментальные работы, в которых изучались ионная проводимость и самодиффузия в различных кристаллах, полностью подтвердили справедливость этих гипотез.

---

\* Отметим, что эта точка зрения на причину ненормально большого числа пустых узлов при низких температурах не является общепризнанной. Некоторые авторы большее значение придают присутствию в кристаллах двухвалентных примесей [106].

Средняя скорость перемещения пустого узла по кристаллу дается соотношением

$$\bar{v} = a\bar{w}. \quad (4.2.2)$$

Здесь  $\bar{w}$  — отнесенная к единице времени вероятность перескока теплового микродефекта в соседнее возможное положение, а — расстояние между двумя соседними положениями микродефекта.

Величина  $\bar{w}$  может быть рассчитана методами статистической физики

$$\bar{w} = w_0 \exp(-U/kT). \quad (4.2.3)$$

Здесь  $U$  — высота энергетического барьера между двумя возможными соседними положениями. Предэкспоненциальный множитель  $w_0$  по порядку величины близок к предельной частоте колебаний ионов решетки. Таким образом, средняя скорость перемещения пустого узла

$$\bar{v} = aw_0 \exp(-U/kT). \quad (4.2.4)$$

Очевидно, что для пустых катионных узлов  $U$  меньше, чем для пустых анионных узлов ( $U_+ < U_-$ ).

В табл. 2 приведены величины  $\bar{w}$  для катионных и анионных пустых узлов, рассчитанные для кристалла NaCl по соотношению (4.2.4) [77]. \* Из табл. 2 видно, что уже при комнатной температуре пустые катионные узлы движутся с заметными средними скоростями порядка  $10^{-8}$  см/сек. Пустые анионные узлы движутся с гораздо меньшими скоростями и при комнатной температуре могут считаться неподвижными.

\* При расчетах в соответствии с данными работ [103] и [107] мы принимали  $U_+ = 0,85$  эв и  $U_- = 1,68$  эв.

### § 3. Примесные микродефекты ионных кристаллов.

Рассмотрим вторую основную группу микродефектов — примесные микродефекты. Практически в любом кристалле, даже подвергавшемся самой тщательной очистке, имеются примеси. В кристаллофосфоре, кроме случайных примесей, обычно содержится некоторое количество сознательно вводимой активирующей примеси. Весьма важно представлять себе конкретный характер микродефектов, создаваемых в кристалле чужими ионами. К сожалению, конкретный характер нарушений, вызываемых примесью, исследован очень мало.

Различные примеси образуют с основным веществом кристалла твердые растворы трех видов:

1. Твердые растворы замещения.
2. Твердые растворы внедрения.
3. Твердые растворы вычитания.

Имеет смысл рассмотреть характер микродефектов в каждом виде твердых растворов отдельно.

1. Микродефекты в твердых растворах замещения.

Наиболее часто примесь образует с основным веществом твердый раствор замещения, т. е. замещает катионы основного вещества в узлах кристаллической решетки. В качестве примеров можно указать на фосфоры  $ZnS \cdot MnS$ ,  $Al_2O_3 \cdot Cr_2O_3$ ,  $KCl \cdot TiCl$ ,  $CdJ_2 \cdot PbJ_2$  и т. д.

Если представлять себе кристалл, как плотнейшую упаковку сферических ионов с определенными ионными радиусами, то очевидно, что замещение иона решетки ионом примеси с несколько другим ионным радиусом вызовет смещение ближайших к примеси ионов. Эти ионы в свою очередь сместят своих соседей и т. д. Если бы можно было рассматривать ионы, как абсолютно жесткие шарики, то в цепочке ионов такое смещение для всех ионов было бы одинаковым. Однако, это слишком грубое приближение. Гораздо правильнее рассматривать ионы, как упругие шарики, способные до некоторой степени

сжиматься или расширяться при деформациях. Поэтому в цепочке ионов смещение из-за замещения одного из ионов ионом примеси не будет оставаться постоянным для всех ионов, а будет уменьшаться по мере удаления от примеси по некоторому закону (см. рис. 23). Параметры этого закона, характеризующие скорость уменьшения смещений с увеличением расстояния от примеси, очевидно, должны определяться степенью «жесткости» ионов решетки и в разных кристаллах могут быть различными.

Важной характеристикой нарушений подобного типа является расстояние от иона примеси до такой точки кристалла,

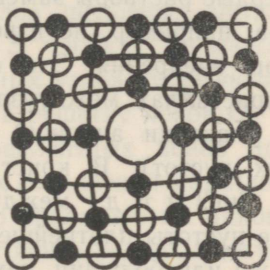


Рис. 23. Смещения ионов кристалла вокруг иона примеси.

где смещения практически исчезают, т. е. размер участка решетки, нарушенного одним ионом примеси.

В ряде работ (см., например, [108, 109]) показано, что введение в основное вещество примеси приводит к изменению постоянной решетки кристалла. В данном кристалле величину нарушения, создаваемого различными примесями, дающими твердый раствор замещения, естественно характеризовать относительным изменением постоянной решетки, которое дают различные примеси, присутствующие в одинаковой концентрации.

Практически удобной характеристикой величины нарушений может служить также предел смешиваемости примеси с основным веществом. Чем выше предел смешиваемости, тем меньшие нарушения вызывает примесь.

Важную роль для характеристики примесного микродефекта играет разность потенциалов ионизации атомов основного вещества и атомов примеси. В зависимости от знака этой величины примесь может служить центром захвата для электронов или центром захвата для дырок. Этот вопрос подробно рассмотрен в главе 7.

## 2. Микродефекты в твердых растворах внедрения.

В твердых растворах внедрения примесь располагается в междуузлиях основного вещества. Нужно отметить, что среди ионных кристаллов твердые растворы внедрения встречаются гораздо реже, чем твердые растворы замещения. Для щелочно-галлоидных кристаллов, например, не известны примеси, дающие твердые растворы внедрения. Это связано с тем, что в щелочно-галлоидных кристаллах междуузлия (тетраэдрические пустоты плотнейшей упаковки анионов) значительно меньше узлов (октаэдрических пустот). В кристаллах со структурой типа  $ZnS$  ( $ZnS$ ,  $AgJ$ ,  $CuCl$  и т. д.) междуузлия (тетраэдрические и октаэдрические пустоты плотнейшей упаковки анионов) имеют размер такой же или больший, чем узлы (тетраэдрические пустоты). Поэтому в этих кристаллах примесь, повидимому, может входить с образованием твердых растворов внедрения. Принято считать, что  $Cu_2S$  и  $Ag_2S$  образуют с  $ZnS$  твердые растворы внедрения [110]. \* Однако, прямое рентгенографическое доказательство образования твердого раствора внедрения для этих случаев отсутствует.

## 3. Микродефекты в твердых растворах вычитания.

Твердые растворы вычитания образуются при замещении иона основной решетки ионом примеси, имеющим заряд, отличающийся по величине от заряда иона основной решетки (см., например, [111]).

---

\* В отличие от этой точки зрения некоторые авторы считают, что ионы  $Cu^+$  и  $Ag^+$  замещают в узлах ионы  $Zn^{++}$  при одновременной замене ионов  $S^{--}$  на ионы  $Cl^-$  [71].

Для того чтобы кристалл в целом оставался нейтральным, в нем должно одновременно иметься определенное количество пустых катионных или анионных узлов. Таким образом, в твердых растворах вычитания обязательно присутствуют микродефекты двух типов: ионы примеси с аномальным зарядом и пустые узлы.

Рассмотрим характерные примеры. В щелочно-галоидных кристаллах всегда присутствуют в некотором количестве двухвалентные ионы металлов 2-ой группы. Эти ионы замещают катионы в узлах основной решетки.\* Одновременно образуется равное им число пустых катионных узлов. Пустые анионные узлы возникают при введении в щелочно-галоидные кристаллы окислов или сульфидов щелочных металлов. В этом случае двухвалентные ионы  $S^{--}$  или  $O^{--}$  замещают ионы галоида  $X^-$ . Число пустых анионных узлов, образующихся при этом, равно числу встроившихся в решетку ионов  $O^{--}$  или  $S^{--}$ .

Добавление одновалентных ионов щелочных металлов в кристаллы галоидных соединений металлов 2-ой группы ведет к образованию равного числа пустых анионных узлов. При введении трехвалентных ионов редких земель ( $Ce^{+++}$  и т. д.) в SrS каждые три катионных узла замещаются только двумя редкоземельными ионами. Поэтому и в этом случае обязательно образуются пустые катионные узлы.

Существование пустых узлов в твердых растворах вычитания убедительно доказывается измерениями ионной проводимости при разной концентрации примеси.

Ионы примеси с аномальным зарядом и пустые узлы могут, вообще говоря, взаимодействовать между собою. При этом могут образовываться комплексы «ион примеси + пустой узел». Опыты Брекенриджа [113] по исследованию диэлектрических потерь в щелочно-галоидных кристаллах с примесями щелочно-земельных ионов свидетельствуют в пользу существования таких образований.\*\* Очевидно, что при определенных

---

\* Это показано экспериментально в работе [112].

\*\* См. также [114].

температурах такие комплексы могут диссоциировать. При каждой определенной температуре существует некоторое число одиночных ионов примеси и равное число одиночных пустых узлов, а также некоторое число комплексов «ион примеси + пустой узел». Относительное число этих микродефектов зависит от температуры. Теоретический расчет энергий диссоциации подобных комплексов выполнен в работах [115—116].

Очевидно, что примесные микродефекты, также как и тепловые, могут, вообще говоря, перемещаться по кристаллу.

Диффузия ряда примесей (Cu, Ag, Tl, Pb) в щелочно-галлоидных кристаллах была недавно исследована автором сов-

Таблица 3.

Зависимость от температуры скорости перемещения положительных и отрицательных ионов в NaCl.

$T$ в $^{\circ}K$	$w_+$ в а/сек	$w_-$ в а/сек
300	$3,4 \cdot 10^{-8}$	$2,8 \cdot 10^{-22}$
400	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$4,1 \cdot 10^{-15}$
500	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$7,5 \cdot 10^{-10}$
600	$5,9 \cdot 10^{-1}$	$5,5 \cdot 10^{-8}$
700	$6,1 \cdot 10^0$	$6,2 \cdot 10^{-6}$
800	$1,3 \cdot 10^2$	$6,8 \cdot 10^{-4}$
900	$2,7 \cdot 10^3$	$5,4 \cdot 10^{-2}$
1000	$3,0 \cdot 10^4$	$1,8 \cdot 10^0$
1050	$9,0 \cdot 10^4$	$8,6 \cdot 10^0$

местно с Ф. Д. Клементом и Н. Е. Луцик с помощью разработанного нами абсорбционного варианта известного «метода слоёв» [77].

Было показано, что скорости перемещения различных примесей значительно отличаются друг от друга. Ионы примеси, близкие по своим свойствам (ионному радиусу и т. д.) к ионам основного вещества, перемещаются со скоростями того же порядка, что и катионы основания. Скорости эти значительно меньше, чем скорости перемещения пустых катионных узлов. Как следует из табл. 3, при комнатных температурах катионы и анионы основного вещества практически неподвижны. Заметные перемещения катионов со скоростью  $\sim 10^{-8}$  см/сек начинаются лишь при 300—400° С. Ионы примеси, сильно отличающиеся по своим свойствам от ионов основного вещества, перемещаются со значительно большими скоростями. Однако и они в области температур до 100—200° С могут считаться практически неподвижными.

## ГЛАВА 5

### ЦЕНТРЫ ЗАХВАТА, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ ТЕПЛОВЫМИ МИКРОДЕФЕКТАМИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

#### § 1. Добавочное поглощение и возможные модели центров захвата в чистых щелочно-галлоидных кристаллах.

Центры захвата для электронов и дырок в чистых щелочно-галлоидных кристаллах весьма подробно исследованы методом добавочного поглощения. В возбужденных кристаллах обнаружен целый ряд полос поглощения в видимой, инфракрасной и ультрафиолетовой областях спектра. Положения максимумов (в мкм), а также принятые обозначения этих полос для КС1, приведены в табл. 4. Наиболее подробно исследованы свойства самой интенсивной полосы, соответствующей так называемым F-центрам (Farbzentren). Классические исследования F-полос поглощения, выполненные школой Поля в Геттингене [4] и школой Тартаковского в Томске [3], общеизвестны и подробно изложены в ряде монографий [1, 2, 3]. Поэтому ограничимся кратким перечислением важнейших свойств F-центров.

В ряде работ было показано, что длительное освещение окрашенного кристалла в любой части F-полосы вызывает исчезновение всей полосы поглощения. Это свидетельствует о том, что в любом кристалле все F-центры совершенно одинаковы, т. е. что F-полоса поглощения элементарна и не является результатом наложения каких-либо отдельных полос, соответствующих центрам различного рода. Было установлено, что

форма F-полосы близка к «гауссовой», т. е. дается выражением

$$x = x_m \exp \left\{ - \frac{(\nu - \nu_{\max})^2}{\delta^2} \right\}$$

Полуширина F-полосы  $\delta$  пропорциональна квадратному корню из абсолютной температуры при высоких температурах и не зависит от T при температурах ниже характеристической. При повышении температуры наблюдается длинноволновый сдвиг F-полосы.\*

Исследование оптического разрушения F-центров при разных температурах показало, что при достаточно низких

Таблица 4.

Электронные центры захвата			Дырочные центры захвата		
F	555	$\ominus$	V <sub>1</sub>	355	$\oplus$
F'	800	$\ominus$	V <sub>2</sub>	230	$\oplus$ $\oplus$
R <sub>1</sub>	675	$\ominus$ $\ominus$	V <sub>3</sub>	212	$\oplus$ $\oplus$
R <sub>2</sub>	730	$\ominus$ $\ominus$	V <sub>4</sub>	254	$\oplus$ $\oplus$
M	825	$\ominus$ $\oplus$	H	340	$\oplus$ $\ominus$
N	980	?			
O	1150	?			
P	1980	?			

\* Недавно было показано, что всестороннее давление (5000 атм) вызывает заметное смещение F-полосы в сторону коротких длин волн [117].

( $\sim 100^\circ \text{K}$ ) температурах поглощение световых квантов в F-полосе не ведет к ионизации соответствующих центров захвата. Этот же вывод следует и из данных об отсутствии при низких температурах фотопроводимости при облучении кристалла с F-центрами в области F-полосы. На основании этих данных Мотт сделал вывод, что F-полоса поглощения соответствует возбуждению, а не ионизации центров захвата [1]. Разрушение F-центров и возникновение фотопроводимости при высоких температурах было приписано тепловой ионизации возбужденных F-центров.

Все эти свойства F-полос поглощения могут быть легко истолкованы, если принять модель F-центров, предложенную Дебуром [118]. По Дебуру F-центры представляют собой электроны, захваченные пустыми анионными узлами. \*

Мотт указал на аналогию между подобным центром захвата и атомом водорода [1]. Действительно, состояния электрона в поле микродефекта кристаллической решетки описываются уравнением Шредингера

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + [U(r) + V(r) + P(r)] \psi = E \psi. \quad (5.1.1)$$

Здесь  $U(r)$  — оператор потенциальной энергии электрона в идеальной решетке,  $V(r)$  — оператор потенциальной энергии электрона в поле микродефекта,  $P(r)$  — оператор потенциальной энергии электрона в поле поляризованных им окружающих ионов.

В зонном приближении ионы решетки рассматриваются как жестко закрепленные. Тогда  $P(r) = 0$  и состояния электрона описываются уравнением

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + [U(r) + V(r)] \psi = E \psi. \quad (5.1.2)$$

---

\* Другая модель F-центров была предложена Полем [4] и Тартаковским [3]. Эти авторы рассматривали F-центры как электроны, захваченные ионами щелочного металла, находящимися в междуузлиях. Так как существование дефектов Френкеля в щелочно-галонидных кристаллах мало вероятно, то подобная модель должна быть отвергнута.

Такое уравнение обычно решают методом эффективной массы.  $U(r)$  отбрасывается, а масса электрона заменяется «эффективной массой»  $m^*$ , т. е. электрон в кристалле рассматривается, как электрон в вакууме, имеющий массу  $m^*$ . При этом уравнение (5.1.2) переходит в

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 \psi + V(r) \psi = E \psi. \quad (5.1.3)$$

На больших расстояниях от пустого узла

$$V(r) = -\frac{e^2}{\epsilon_0 r} \quad (5.1.4)$$

( $\epsilon_0$  — диэлектрическая постоянная кристалла). Поэтому в этом случае мы имеем

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 \psi - \frac{e^2}{\epsilon_0 r} \psi = E \psi. \quad (5.1.5)$$

Таким образом, задача о поведении электрона в поле пустого анионного узла в известной мере аналогична задаче об атоме водорода. Следовательно, F-центры захвата должны обладать между основным состоянием и состоянием ионизации рядом возбужденных состояний. Наибольшая вероятность перехода ( $f = 0,4$ ) в атоме водорода соответствует переходу  $1S \rightarrow 2P$ , т. е. переходу в первое возбужденное состояние. Именно с этим переходом Мотт и связывает F-полосу поглощения.

Сравнение абсолютного значения коэффициента поглощения в F-полосе и числа F-центров, определенного химическим путем, показывает, что для F-полосы  $f \geq 0,8$ . Так как экспериментально не удалось обнаружить переходы с нормального уровня F-центра на какие-нибудь другие возбужденные уровни, кроме  $1S \rightarrow 2P^*$ , то Мотт предположил, что для перехода  $1S \rightarrow 2P$   $f \cong 1,0$  [121].

Большую ширину F-полосы и ее характерную зависимость от температуры Мотт качественно истолковал, как результат

---

\* Некоторые исследователи [1,5] связывали с переходами  $1S \rightarrow nP$  так называемую K-полосу поглощения на коротковолновом спаде F-полосы, обнаруженную Клейшродом [119]. Недавно было показано, что такое представление не соответствует действительности [120].

взаимодействия системы «электрон + микродефект» с колебаниями решетки.

Таким образом, по современным представлениям F-полосу поглощения следует рассматривать, как электронноколебательную полосу, соответствующую электронному переходу  $1S \rightarrow 2P$  в поле пустого анионного узла кристаллической решетки.

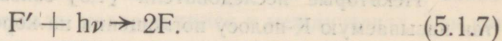
Попытка количественного расчета модели Дебура была предпринята С. И. Пекаром и его сотрудниками [2, 122—124].\* Была в явном виде учтена поляризация ионов, окружающих F-центр, при этом рассматривалось уравнение Шредингера в виде

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 \psi + \left[ P(r) - \frac{e^2}{\epsilon_0 r} \right] \psi = E \psi. \quad (5.1.6)$$

Поляризация учитывалась макроскопически. С. И. Пекару удалось показать, что теоретическая кривая поглощения имеет «гауссову» форму, и более подробно, чем это сделано Моттом, рассмотреть зависимость полуширины полосы от температуры.

Одним из важнейших результатов работ С. И. Пекара по теории центров окраски явилось также вычисление тепловых энергий ионизации F-центров для ряда щелочно-галогидных кристаллов. Сопоставление этих вычисленных величин с экспериментальными данными будет дано в § 4 этой главы.

Кроме F-центров хорошо изучены свойства так называемых F'-центров. Как было показано Пиком [129], в аддитивно окрашенных кристаллах при разрушении одного F'-центра образуются два F-центра. Этот результат может быть легко понят, если предположить, что F'-центр соответствует двум электронам, захваченным пустым анионным узлом. При ионизации такого центра образуется обычный F-центр, свободный же электрон рекомбинирует с пустым анионным узлом, давая второй F-центр. Таким образом, в соответствии с экспериментальными данными имеет место следующая фотохимическая реакция —



\* См. также [125—128].

Исследование оптического разрушения  $F'$ -центров при различных температурах показало, что даже при очень низких температурах ( $\sim 20^\circ \text{K}$ ) поглощение света в  $F'$ -полосе приводит к ионизации соответствующих центров захвата [130].

Предложенная Пиком модель позволяет легко понять и это свойство  $F'$ -центров. Действительно, задача о двух электронах в поле пустого анионного узла кристаллической решетки в основных чертах аналогична задаче об отрицательном ионе водорода. Как известно, подобные ионы не должны иметь возбужденных состояний: за основным состоянием сразу должно следовать состояние ионизации.

Количественный расчет модели Пика с учетом поляризации решетки был осуществлен С. И. Пекаром и О. Ф. Томасевич [131, 132], а также Пинчерле [133]. Как и следовало ожидать, было показано, что поглощение в  $F'$ -полосе соответствует оптической ионизации  $F'$ -центров.

До последнего времени в щелочно-галоидных кристаллах были хорошо исследованы только  $F$  и  $F'$ -полосы добавочного поглощения. В работах Р. Отмера [134], К. Друскиной [135] и М. Дьяченко [136] было указано на существование некоторых новых полос поглощения, расположенных с длинноволновой стороны от  $F$ -полосы. Несколько позднее в ряде зарубежных исследований были детально изучены полосы добавочного поглощения в красной и инфракрасной областях спектра. Начало этому циклу работ положила интересная работа Зейтца, в которой впервые были опубликованы данные Молнара о так называемых  $M$  и  $R$ -полосах [6].\* Затем были обнаружены еще более длинноволновые полосы поглощения, получившие название  $N$ -полос [137, 138], и, наконец, при температуре жидкого азота по спектральному распределению фотопроводимости удалось обнаружить полосы поглощения в области 1,5—2 мк, которые получили название  $O$  и  $P$ -полос [139, 140].

Так как в щелочно-галоидных кристаллах имеются по всей

---

\*  $M$  и  $R$ -полосы при низких температурах были подробно исследованы также в лаборатории Поля [137].

вероятности только дефекты Шоттки, то естественно было попытаться связать обнаруженные центры захвата с простейшими образованиями из анионных и катионных пустых узлов. Такая попытка была сделана Зейтцем [6]. Сразу же надо отметить, что если природа F и F'-полос установлена достаточно убедительно, то соображения Зейтца о природе остальных полос добавочного поглощения носят характер лишь более или менее правдоподобных гипотез, которые еще требуют экспериментальной проверки.

По Зейтцу  $R_1$ -центры соответствуют электронам, захваченным полем двух расположенных рядом пустых анионных узлов. Решение соответствующей квантово-механической задачи методом эффективной массы аналогично решению задачи об ионизированной молекуле водорода  $H_2^+$ . Такая задача давно решена, причем показано, что потенциальная энергия первого возбужденного состояния, как функция расстояния между пустыми узлами, не имеет минимума. После поглощения света в таком центре окраски система немедленно возвращается в нормальное состояние. Следовательно, подобные центры должны быть весьма устойчивы по отношению к оптическому разрушению. Действительно, как хорошо известно,  $R_1$ -центры с большим трудом могут быть уничтожены путем оптического высвечивания в  $R_1$ -полосе.

$R_2$ -центры Зейтц рассматривает, как два расположенных рядом F-центра. Задача о таком «двойном F-центре» во многом аналогична задаче о молекуле водорода  $H_2$ . Количественный расчет модели «двойного F-центра» произвел М. Ф. Дейген [141, 142].

Приведенное истолкование  $R_2$ -полос добавочного поглощения получило в последнее время чрезвычайно оригинальное экспериментальное подтверждение. В ряде работ П. П. Феофилова, имеющих фундаментальное значение для теории центров захвата, было показано, что  $R_2$ -центры анизотропны [10—12]. Поляризационные опыты привели к выводу, что элементарные осцилляторы, соответствующие  $R_2$ -полосам погло-

щения, ориентируются вдоль осей  $6G_2$ , т. е. по направлениям возможного расположения пар пустых анионных узлов.

В последние годы Н. П. Калабухов подробно исследовал проводимость, возникающую при термическом и оптическом разрушении R-центров [48, 80, 143].

M-центры добавочного поглощения Зейтц [6] и вслед за ним многие другие авторы рассматривают, как электроны в поле двух анионных и одного катионного пустых узлов.\* Подобные образования также должны быть анизотропными. Поляризационные измерения, повидимому, подтверждают эту гипотезу [145, 5]. Теоретический расчет модели M-центра выполнен в работе [146].

Итак, мы рассмотрели существующие точки зрения на природу отдельных полос добавочного поглощения, соответствующих электронным центрам захвата чистых щелочно-галлоидных кристаллов. В табл. 4 для наглядности указаны возможные модели центров захвата, соответствующие различным полосам добавочного поглощения.

В послевоенные годы было детально исследовано добавочное поглощение щелочно-галлоидных кристаллов в ультрафиолетовой области. Обнаружено несколько новых полос поглощения [147—150]. Соответствующие центры захвата были названы V-центрами ( $V_1, V_2, V_3, V_4$ ).\*\* Ряд свойств этих полос свидетельствуют о том, что они соответствуют дырочным центрам захвата.

Отметим, например, что при поглощении в этих полосах разрушаются не только V-центры, но и электронные центры захвата (F, M и др.). Это явление может быть естественным образом истолковано, если предположить, что в результате поглощения в V-полосах образуются свободные дырки, которые

---

\* В отличие от ещепринятой точки зрения Л. М. Шамовский и М. Г. Гостева [144] рассматривают M и R-полосы поглощения, как поглощение атомов К на межблочных поверхностях кристалла. Такое представление не согласуется с поляризационными измерениями [10—12, 145].

\*\* Отметим, что указания на существование подобных полос имелись и раньше (см., например, работы Е. Мольво [151] и А. Арсеньевой [152]).

затем могут рекомбинировать с электронами, локализованными на соответствующих центрах захвата. При этом один поглощенный квант уничтожает два центра окраски: дырочный и электронный.

Простейшая модель дырочного центра захвата, предложенная Моттом еще в 1939 году, соответствует дыркам, захваченным полем пустых катионных узлов. По Зейтцу [153, 5] именно такую природу следует приписать так называемым  $V_1$ -центрам захвата. Так как энергия возбуждения водородоподобных центров захвата пропорциональна эффективной массе электрона или дырки, а  $m_d^*$  дырки больше, чем  $m_e^*$  электрона [1], то полоса поглощения, соответствующая  $V_1$ -центрам, должна лежать в более коротковолновой области, чем F-полоса.\*

По Зейтцу [5] (см. также [154]) аналогом  $R_2$ -центра захвата является  $V_2$ -центр, который соответствует двум дыркам, захваченным полем двух расположенных рядом пустых катионных узлов.  $V_3$ -центры аналогичны  $R_1$ -центрам, а  $V_4$ -центры — M-центрам. Положение V-полос поглощения в KCl и их предполагаемые модели приведены в табл. 4. Там же приведены данные о так называемой H-полосе поглощения, обнаруженной недавно в KCl и KBr при  $4^\circ \text{K}$  [155]. Эта полоса связана, повидимому, с захватом дырки парой пустых узлов противоположного знака [5].

Следует указать на интересную особенность дырочных центров захвата. В главе 4 было показано, что даже при комнатных температурах пустые катионные узлы в отличие от пустых анионных узлов обладают значительной подвижностью. Поэтому  $V_1$ -центры также могут перемещаться при комнатных

\* Грубо можно считать, что

$$\frac{(E_{1S} - E_{2P})_e}{(E_{1S} - E_{2P})_d} = \frac{m_e^*}{m_d^*}.$$

В таком случае из соотношения положений F и  $V_1$ -полос для кристалла KCl имеем  $m_d^* = 2,4m_e^*$ .

температурах. Существование подвижных центров захвата возможно, повидимому, и в других кристаллах.

В заключение на рис. 24 приводим спектр добавочного поглощения рентгенизированного и облученного в F-полосе кристалла KCl [149].

Полоса 555 мкм соответствует F-центрам захвата, полосы 670 мкм и 730 мкм —  $R_1$  и  $R_2$ -центрам, полосы 825 мкм и

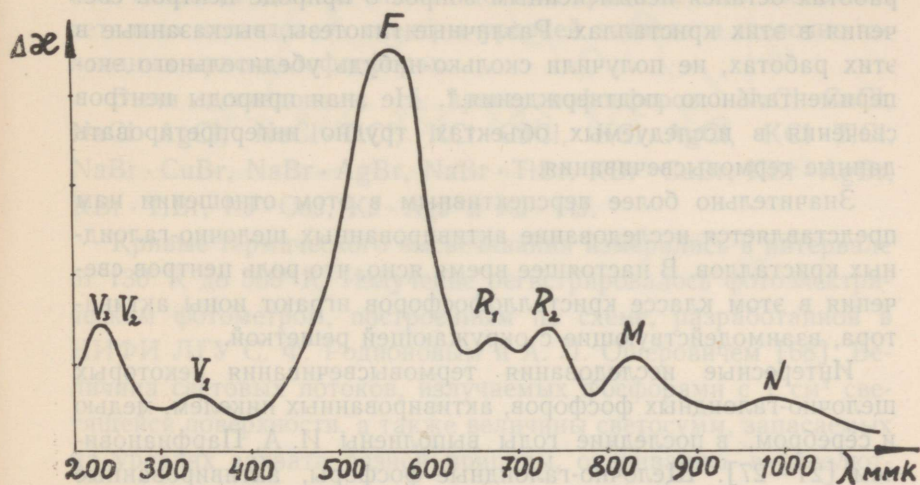


Рис. 24. Спектр добавочного поглощения рентгенизированного и облученного в F-полосе кристалла KCl.

980 мкм — M и N-центрам. Дырочные центры захвата соответствуют полосам 350 мкм ( $V_1$ -центры) и 225 мкм (неразрешенные в данном случае  $V_2$  и  $V_3$ -полосы).

## § 2. Термовысвечивание щелочно-галоидных кристаллов.

Исследованию центров захвата в щелочно-галоидных кристаллах методом термического высвечивания посвящено довольно большое число работ. Начало этим исследованиям положили еще работы Урбаха [39], получившего кривые термовысвечивания рентгенизированных кристаллов каменной соли.

В дальнейшем термовысвечивание щелочно-галоидных кристаллов в видимой и ультрафиолетовых областях спектра исследовалось в работах советских ученых Н. А. Бриллиантова и З. Л. Моргенштерн [40], М. Л. Каца и Р. Е. Соломонюка [41], М. Н. Дьяченко [42] и особенно в послевоенных работах М. Л. Каца [13—15, 156]. Ряд исследований был выполнен и за границей [157—161]. К сожалению, во всех перечисленных работах остался невыясненным вопрос о природе центров свечения в этих кристаллах. Различные гипотезы, высказанные в этих работах, не получили сколько-нибудь убедительного экспериментального подтверждения\*. Не зная природы центров свечения в исследуемых объектах, трудно интерпретировать данные термовысвечивания.

Значительно более перспективным в этом отношении нам представляется исследование активированных щелочно-галоидных кристаллов. В настоящее время ясно, что роль центров свечения в этом классе кристаллофосфоров играют ионы активатора, взаимодействующие с окружающей решеткой.

Интересные исследования термовысвечивания некоторых щелочно-галоидных фосфоров, активированных никелем, медью и серебром, в последние годы выполнены И. А. Парфиановичем [21—27]. Щелочно-галоидные фосфоры, активированные таллием, исследовались в ряде зарубежных работ [43, 162—165]. Недостатком большинства из этих исследований следует считать применение слишком высоких скоростей нагрева ( $\sim 3$  град/сек), что не позволило разрешить целый ряд деталей спектра уровней захвата.

Начиная с 1951 года исследование термического высвечивания щелочно-галоидных кристаллов, активированных различными тяжелыми металлами, проводилось в лаборатории люми-

---

\* Представляется весьма вероятным, что многие из полос излучения, наблюдавшихся в «чистых» кристаллах, обусловлены присутствием загрязнений. Основанием к такому утверждению служит тот факт, что тщательная очистка исходных препаратов от тяжелых металлов существенно понижает яркость свечения. В указанных же работах очистке исследуемых веществ уделялось явно недостаточное внимание.

несценции Ленинградского Государственного университета [56, 57, 168].\*

Исходя из полученного нами результата о зависимости разрешающей способности метода термовысвечивания от скорости нагрева [57, 61], мы применили значительно меньшую, чем обычно (см. например, [43, 55, 21—27]), скорость нагрева  $\beta_0 = 0,15$  град/сек. В отдельных случаях применялись еще меньшие скорости нагрева вплоть до 0,02 град/сек. Это позволило детально исследовать спектры уровней захвата в щелочно-галлоидных кристаллофосфорах.

Были исследованы 15 кристаллофосфоров:  $\text{NaCl} \cdot \text{CuCl}$ ,  $\text{NaCl} \cdot \text{AgCl}$ ,  $\text{NaCl} \cdot \text{TlCl}$ ,  $\text{KCl} \cdot \text{CuCl}$ ,  $\text{KCl} \cdot \text{AgCl}$ ,  $\text{KCl} \cdot \text{TlCl}$ ,  $\text{NaBr} \cdot \text{CuBr}$ ,  $\text{NaBr} \cdot \text{AgBr}$ ,  $\text{NaBr} \cdot \text{TlBr}$ ,  $\text{KBr} \cdot \text{CuBr}$ ,  $\text{KBr} \cdot \text{AgBr}$ ,  $\text{KBr} \cdot \text{TlBr}$ ,  $\text{KJ} \cdot \text{CuJ}$ ,  $\text{KJ} \cdot \text{AgJ}$  и  $\text{KJ} \cdot \text{TlJ}$ .

Кривые термического высвечивания измерялись в интервале от  $130^\circ \text{K}$  до  $500^\circ \text{K}$ . Излучение регистрировалось фотоэлектрическим фотометром, построенным по схеме, разработанной в НИФИ ЛГУ С. Ф. Родионовым и А. Л. Ошеровичем [68]. Величина световых потоков, излучаемых фосфорами с  $1 \text{ см}^2$  светящейся поверхности, а также величины светосумм, запасаемых на уровнях захвата разной природы, оценивались в абсолютных единицах (квант/сек  $\cdot \text{см}^2$  и квант/см $^2$ ).\*\*

Исследовались фосфоры, приготовленные быстрым расплавлением исходной смеси активатора и основания, а также монокристаллические фосфоры, выращенные по методу Киропулоса. Типичная кривая термовысвечивания монокристалла  $\text{KCl} \cdot \text{TlCl}$ , концентрация активатора в котором была определена количественным спектральным анализом [166], приведена на рис. 25.

Концентрация активатора во всех остальных случаях (кроме

---

\* Часть данных о термовысвечивании  $\text{KCl} \cdot \text{TlCl}$ ,  $\text{NaCl} \cdot \text{TlCl}$ ,  $\text{KBr} \cdot \text{TlBr}$  и  $\text{NaBr} \cdot \text{TlBr}$  была получена под нашим руководством Ю. Бланком [177].

\*\* Подробное описание экспериментальной установки для исследования термовысвечивания фосфоров приводится в [57].

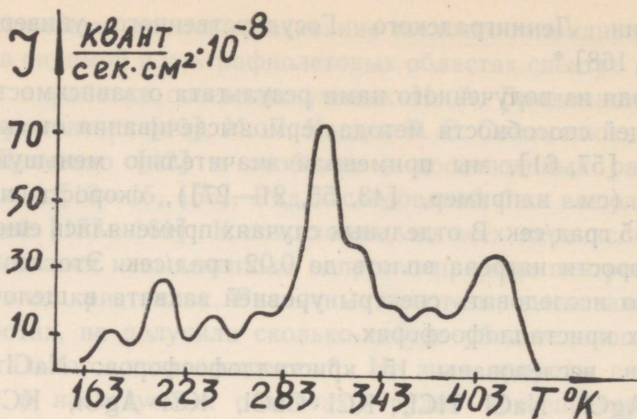


Рис. 25. Кривая термовысвечивания  $\text{KCl} \cdot \text{TiCl}$ , возбужденного искрой.

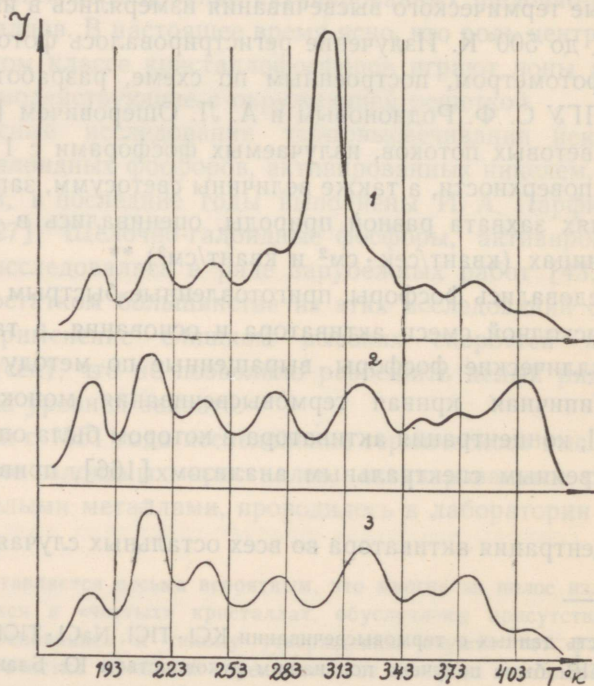


Рис. 26. Кривые термического высвечивания: 1 —  $\text{KCl} \cdot \text{TiCl}$ ; 2 —  $\text{KCl} \cdot \text{AgCl}$ ; 3 —  $\text{KCl} \cdot \text{CuCl}$ .

особо оговариваемых) соответствует количеству активатора, вводимому в исходную смесь до температурной обработки.\*

Наиболее подробно нами исследовались фосфоры на основе  $KCl$ , активированные медью, серебром и таллием.

На рис. 26 приведены кривые термического высвечивания этих фосфоров. Относительные интенсивности отдельных пиков термовысвечивания довольно сильно зависят от концентрации активирующей примеси. Этот вопрос подробно исследован в главе 8. На рис. 26 приведено термовысвечивание фосфора с достаточно низкими концентрациями активатора (0,03 моль%), при которых все пики термовысвечивания выражены достаточно хорошо.

Сравнение кривых термовысвечивания, приведенных на рис. 26, показывает, что подавляющее большинство пиков термовысвечивания не зависит от того, какая активирующая примесь присутствует в фосфоре. Только в  $KCl \cdot TlCl$  имеется интенсивный пик при  $305^\circ K$ , отсутствующий в фосфорах, активированных медью и серебром. Исследованию соответствующих этому пику «активаторных» центров захвата посвящена глава 7. В настоящей же главе подробно обсудим природу центров захвата, соответствующих остальным «неактиваторным» пикам термовысвечивания.

Были проделаны специальные опыты для того, чтобы выяснить, не являются ли наблюдавшиеся нами «неактиваторные» центры захвата примесными микродефектами основного вещества. При этом использовались препараты  $KCl$ , полученные из нескольких различных источников (в том числе  $KCl$  марки «х. ч.», подвергшийся специальной дополнительной очистке от тяжёлых металлов).

При одинаковых концентрациях активатора кривые термовысвечивания всех этих образцов, приготовленных в одинаковых условиях, в пределах погрешности опыта оказались одинаковыми. Следовательно, можно думать, что наблюдавшиеся

---

\* По данным [166] после температурной обработки в фосфорах остается около 0,1 первоначально вводимого количества активатора.

нами электронные центры захвата не созданы какими-либо случайными примесями. Известно, однако, что в кристаллах обычно имеются «сопровождающие» примеси, присутствующие практически во всех продажных препаратах данного вещества.

В работе [167] был выполнен количественный спектральный анализ щелочно-галоидных кристаллов на различные примеси (анализ производился на 56 элементов). Было показано, что во всех образцах KCl, полученных из самых различных источников, присутствуют практически одни и те же примеси: Na, Rb, Mg, Ca, Sr, Cd, Al. Для того, чтобы проверить, не служат ли эти «сопровождающие» примеси электронными центрами захвата, проявляющимися на наших кривых термовысвечивания, было исследовано термовысвечивание образцов KCl · TlCl, в которые эти примеси специально вводились в количествах (0,1 моль%), превосходящих возможную концентрацию примеси в «чистом» основном веществе. Оказалось, что введение Na, Rb и Al практически не влияет на кривую термовысвечивания KCl · TlCl. Двухвалентные примеси существенно влияют на термовысвечивание. Этот вопрос будет подробно разобран в главе 6. Там же будет показано, что «неактиваторные» пики термовысвечивания, наблюдавшиеся нами в фосфорах на основе KCl, не могут быть приписаны центрам захвата, обусловленным присутствием двухвалентных ионов.

Таким образом, мы приходим к выводу, что наблюдавшиеся нами «неактиваторные» пики термовысвечивания вероятнее всего соответствуют тепловым микродефектам основного вещества [57, 168, 169].

Если это так, то должна существовать прямая связь между полосами добавочного поглощения чистых\* щелочно-галоидных кристаллов и пиками термовысвечивания щелочно-галоидных кристаллофосфоров.

---

\* Отметим, что при исследовании добавочного поглощения в щелочно-галоидных кристаллах вопросу о чистоте исходных препаратов уделялось исключительно большое внимание. Представляется мало вероятным, чтобы полосы поглощения, приписываемые тепловым микродефектам, на самом деле соответствовали примесным микродефектам.

### § 3. Связь между добавочным поглощением и термовысвечиванием в щелочно-галоидных кристаллах.

Исследование некоторых свойств наиболее высокотемпературных пиков термовысвечивания в щелочно-галоидных кристаллах привело И. А. Парфиановича [21] к выводу, что эти пики соответствуют F-центрам. Связь между остальными пи-

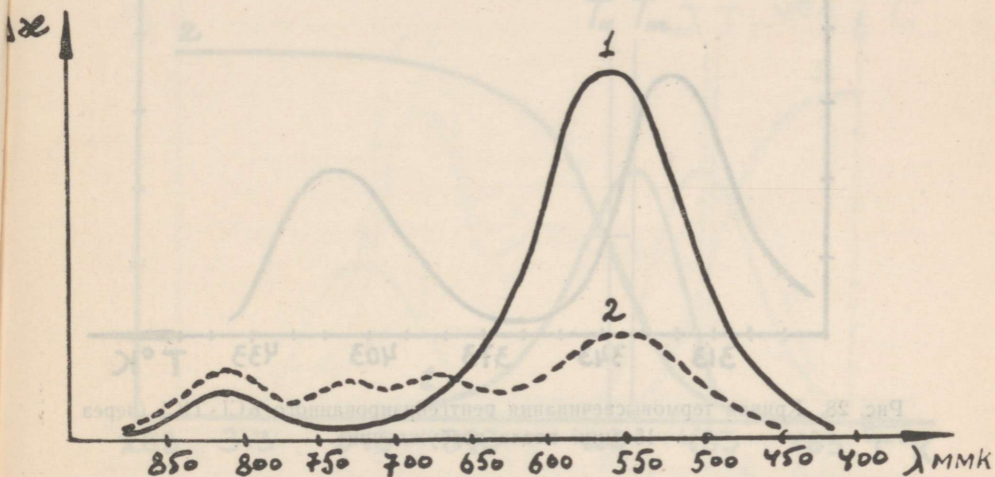


Рис. 27. Добавочное поглощение рентгенизированного KCl. 1 — Без облучения в F-полосе. 2 — После облучения в F-полосе.

ками термовысвечивания и полосами добавочного поглощения до последнего времени оставалась невыясненной. Можно думать, что эти пики соответствуют либо F-центрам малой термической стабильности, либо так называемым M, R, N и т. д. центрам. Этот вопрос был недавно исследован автором [57, 168, 29, 30].

На рис. 27 приведен спектр добавочного поглощения рентгенизированного при комнатной температуре (в темноте) моно-

кристалла  $KCl$ .\* В соответствии с многочисленными литературными данными [170], спектр добавочного поглощения состоит из двух полос 555 мкм (F-полоса) и 825 мкм (M-полоса).

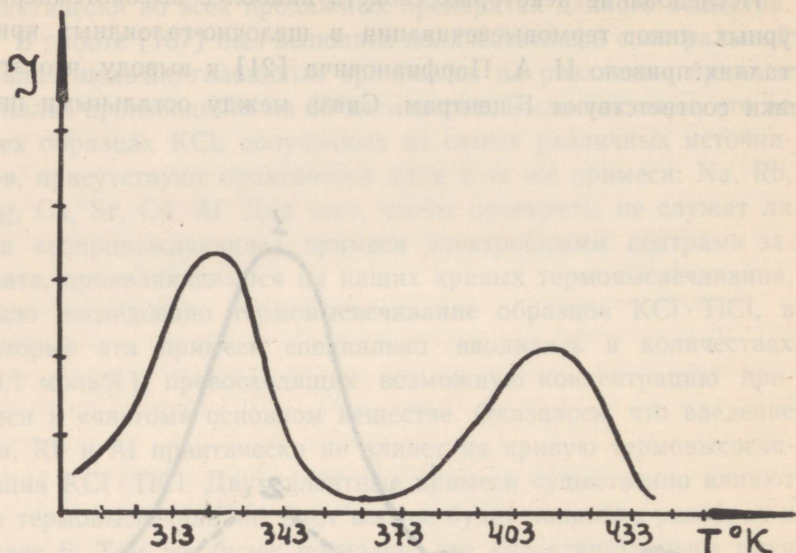


Рис. 28. Кривая термовысвечивания рентгенизированного  $KCl \cdot TiCl$  (через 15 мин. после возбуждения).

На рис. 28 приведена кривая термического высвечивания фосфора  $KCl \cdot TiCl$ , рентгенизированного при комнатной температуре, измеренная через 15 мин. после возбуждения. На кривой имеются два пика при  $410^\circ K$  и  $325^\circ K$ . Спектральный состав излучения в обоих пиках практически одинаков и характерен для ионов  $Ti^+$ .

Для получения взаимосвязи между полосами добавочного поглощения чистого  $KCl$  и пиками термовысвечивания  $KCl \cdot TiCl$  был применен разработанный нами метод термиче-

\* Измерение добавочного поглощения производилось на спектрофотометре СФ-4.

ского обесцвечивания [28—30], теория которого была подробно изложена в главе 3.\*

На рис. 29 и рис. 30 приведены кривые термообесцвечивания для F и M-полос добавочного поглощения. Из этих данных следует, что резкий спад дополнительного поглощения для F-по-

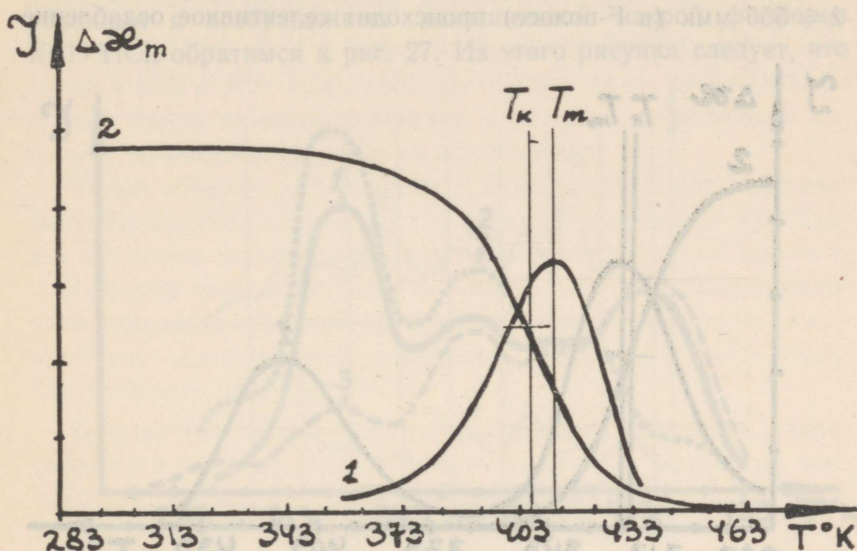


Рис. 29. 1 — Кривая термовысвечивания рентгенизированного  $KCl \cdot TiCl$  после предварительного прогрева до  $380^\circ K$ . 2 — Кривая термического обесцвечивания рентгенизированного  $KCl$  для F-полосы ( $\lambda_m = 555$  мкм).

лосы происходит в области высокотемпературного пика термовысвечивания ( $410^\circ K$ ), а для M-полосы — в области низкотемпературного пика ( $325^\circ K$ ). Эти опыты являются прямым экс-

\* Кривые термического обесцвечивания были получены с помощью специально приспособленного для этой цели спектрофотометра СФ-4. Скорость нагрева в этих опытах, как и во всех последующих, составляла 0,15 град/сек. Более подробно описание техники измерения кривых термообесцвечивания дано в [28, 29].

периментальным доказательством того, что пик при  $410^\circ\text{K}$  соответствует F-центрам захвата, а пик при  $325^\circ\text{K}$  — M-центрам захвата.

Справедливость этого вывода подтверждается также следующими нашими опытами [57, 30, 168, 169]. При облучении возбужденного алюминиевой искрой фосфора  $\text{KCl} \cdot \text{TlCl}$  светом с  $\lambda = 555$  мкм (в F-полосе) происходит селективное ослабление

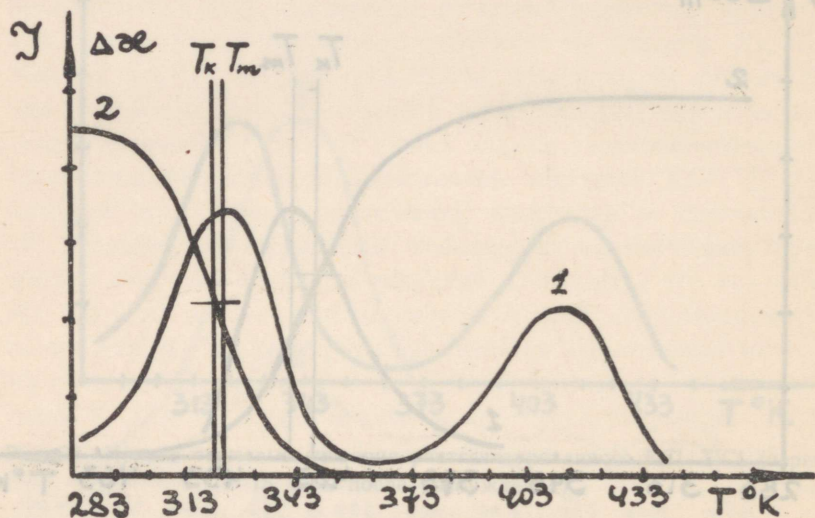


Рис. 30. 1 — Кривая термовысвечивания рентгенизированного  $\text{KCl} \cdot \text{TlCl}$ . 2 — Кривая термического обесцвечивания рентгенизированного  $\text{KCl}$  для M-полосы ( $\lambda_m = 850$  мкм).

пика термовысвечивания при  $410^\circ\text{K}$  (см. рис. 31).<sup>\*</sup> При облучении же светом с  $\lambda = 850$  мкм (M-полоса) ослабляется пик термовысвечивания при  $325^\circ\text{K}$  (см. рис. 31).

В соответствии с результатами произведенных опытов будем в дальнейшем называть пики при  $410^\circ\text{K}$  и  $325^\circ\text{K}$  F и M-пиками термовысвечивания.

<sup>\*</sup> На основании подобных опытов И. А. Парфианович [21] отождествил этот пик с F-центрами захвата.

Как следует из рис. 31, при возбуждении алюминиевой искрой, кроме F и M-пииков термовысвечивания, имеются также два плохо разрешенных пика в области между  $325^{\circ}\text{K}$  и  $410^{\circ}\text{K}$ , отсутствующие на кривых термовысвечивания рентгенизированных фосфоров  $\text{KCl} \cdot \text{TlCl}$  (см. рис. 28). Для того чтобы понять причину разницы между термовысвечиванием рентгенизированных и возбужденных алюминиевой искрой фосфоров  $\text{KCl} \cdot \text{TlCl}$ , обратимся к рис. 27. Из этого рисунка следует, что

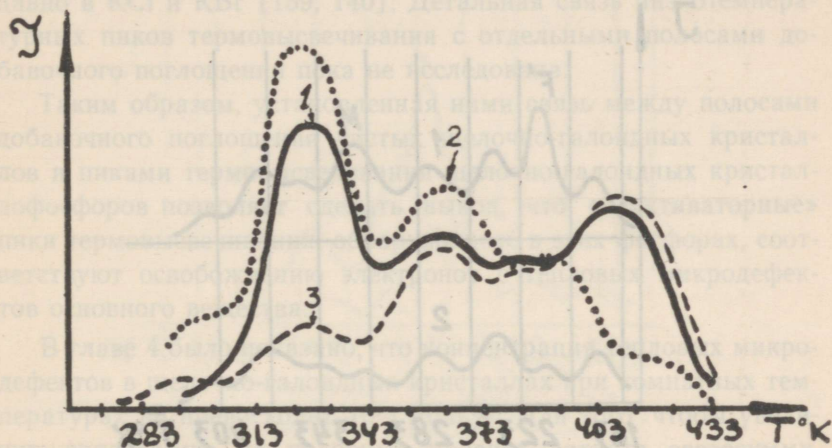


Рис. 31. Кривые термовысвечивания  $\text{KCl} \cdot \text{TlCl}$ , возбужденного искрой. 1 — Без предварительного облучения. 2 — После облучения в F-полосе. 3 — После облучения в M-полосе.

облучение рентгенизированного кристалла  $\text{KCl}$  светом с  $\lambda = 555 \text{ мкм}$  приводит к значительному ослаблению F-полосы, некоторому усилению M-полосы и появлению двух новых слабых полос добавочного поглощения при  $670 \text{ мкм}$  ( $R_1$ -полоса) и  $730 \text{ мкм}$  ( $R_2$ -полоса). В ряде работ было показано, что R-полосы непосредственно после рентгенизации не возникают [6, 149]. Так как при возбуждении искрой в наших условиях имела место подсветка видимым светом искрового разряда, то становится понятной причина появления на кривой термовысвечивания новых пиков, которые должны быть отождествлены с R-центрами захвата.

Итак, все стабильные при комнатной температуре и проявляющиеся в термовысвечивании центры захвата связаны с тепловыми микродефектами основного вещества.

Каким же центрам захвата соответствуют низкотемпературные пики термовысвечивания, наблюдающиеся в щелочно-галогидных кристаллофосфорах?

На рис. 32 приведены кривые термовысвечивания фосфора  $KCl \cdot CuCl$ , возбужденного искрой при  $150^\circ K$ . Кривая 1 полу-

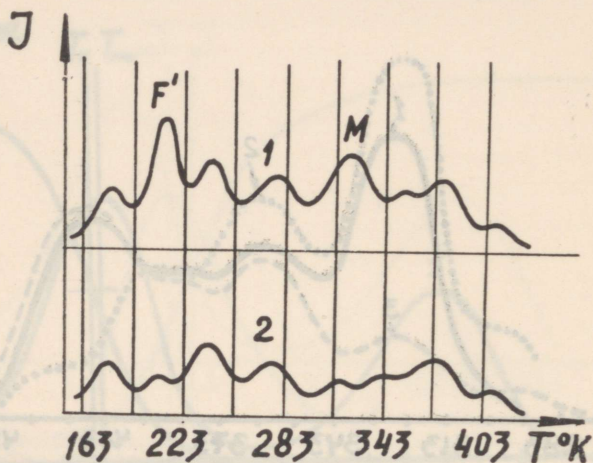


Рис. 32. Кривые термовысвечивания возбужденного искрой  $KCl \cdot CuCl$ . 1 — Без предварительного облучения. 2 — После облучения  $\lambda = 850$  мк.

чена без предварительного облучения инфракрасным светом, кривая 2 — после облучения возбужденного кристалла светом с  $\lambda = 850$  мкм. Сравнение кривых показывает, что в результате облучения светом ослабляется не только пик при  $325^\circ K$ , но и пик при  $210^\circ K$ .

Как известно, после облучения возбужденного кристалла в F-полосе при низкой температуре образуется весьма широкая F'-полоса поглощения [129]. Облучение светом с  $\lambda = 850$  мкм должно разрушать F'-центры, что и проявляется на опыте в ослаблении пика термовысвечивания при  $210^\circ K$ . Сделанный нами вывод о соответствии пика термовысвечивания при  $210^\circ K$  F'-центрам захвата подтверждается также данными Даттона и

Маурера [49] о зависимости от температуры проводимости рентгенизированного кристалла KCl, содержащего F'-центры захвата.

Остальные низкотемпературные пики термовысвечивания соответствуют либо F-центрам малой термической стабильности, на существование которых указывалось в [149], либо инфракрасным полосам добавочного поглощения (так называемым N, O, P и т. д. центрам захвата), обнаруженным недавно в KCl и KBr [139, 140]. Детальная связь низкотемпературных пиков термовысвечивания с отдельными полосами добавочного поглощения пока не исследована.

Таким образом, установленная нами связь между полосами добавочного поглощения чистых щелочно-галогидных кристаллов и пиками термовысвечивания щелочно-галогидных кристаллофосфоров позволяет сделать вывод, что «неактиваторные» пики термовысвечивания, обнаруженные в этих фосфорах, соответствуют освобождению электронов с тепловых микродефектов основного вещества.

В главе 4 было показано, что концентрация тепловых микродефектов в щелочно-галогидных кристаллах при комнатных температурах не превосходит  $10^{-4}$  моль%. Для того чтобы увеличить запасаемую на подобных уровнях захвата светосумму, следует каким-либо способом повысить число тепловых микродефектов в кристалле. Существуют указания, что пластическая деформация приводит к значительному увеличению числа пустых узлов в кристаллической решетке [171, 172]. Поэтому пластически деформированные кристаллы окрашиваются значительно лучше, чем недеформированные [14, 172].

Недавно было показано, что предварительное облучение щелочно-галогидных кристаллов частицами большой энергии также приводит к значительно более сильному последующему окрашиванию рентгеновскими лучами [173]. Повидимому, частицы создают в кристалле большое число нарушений, подобных тепловым микродефектам [174].

Следует отметить кстати, что и само облучение рентгеновскими лучами также может создавать микродефекты [6, 80,

175, 176]. Об этом свидетельствует, например, хорошо известное [6, 175] явление, отмечавшееся в частности Н. П. Калабуховым [80, 176]: кристаллы, подвергшиеся облучению рентгеном, при повторном облучении после обескрашивания окрашиваются значительно быстрее, чем кристаллы рентгенизируемые в первый раз.

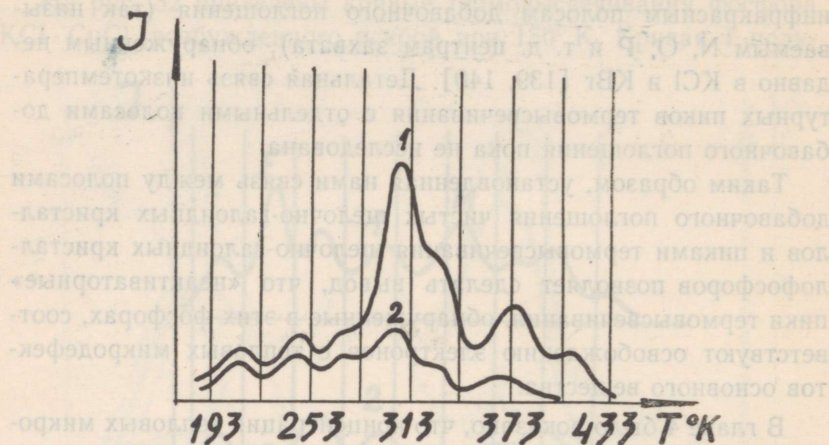


Рис. 33. Кривые термовысвечивания  $\text{KCl} \cdot \text{TiCl}$ . 1 — До растолчения. 2 — После растолчения в течение 1 часа.

Совместно с Ю. Бланком [177] мы пытались увеличить число микродефектов основного вещества, подвергая кристалл длительному растолчению. Так как при растолчении создавались давления, значительно превосходившие нижний предел, необходимый для пластической деформации ( $10^7$  дин/см<sup>2</sup>), то можно рассматривать растолченный порошок кристалла, как кристалл, подвергшийся сильной пластической деформации.

На рис. 33 приведена кривая термовысвечивания монокристалла  $\text{KCl} \cdot \text{TiCl}$  и кривая термовысвечивания того же образца, подвергавшегося растолчению в течение часа в агатовой ступке.\* Оказалось, что несмотря на то, что полученный поро-

\* После растолчения средний размер крупинки порошка составлял около 10 мк.

шок окрашивается значительно лучше, чем монокристалл, светосумма, запасаемая порошкообразным фосфором, значительно меньше, чем светосумма, запасаемая монокристаллом. Растворение фосфора значительно ослабляет все пики термовысвечивания. Однако, ослабление отдельных пиков различно. Если пик при  $410^{\circ}\text{K}$  после растолчения практически исчезает, то пик при  $250^{\circ}\text{K}$  ослабляется только в полтора раза. Таким образом, высокотемпературные пики ослабляются сильнее, чем низкотемпературные. Интересно, что прогрев порошка при  $150^{\circ}\text{C}$  в

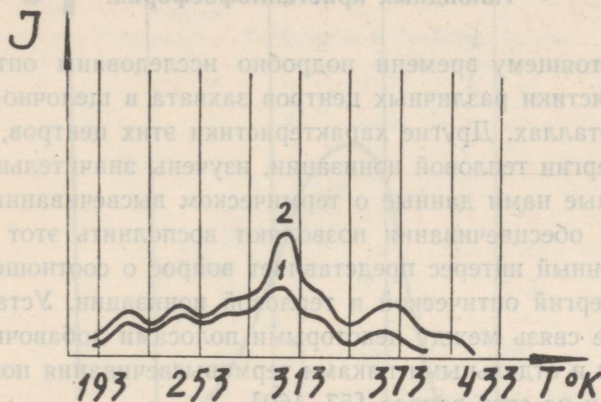


Рис. 34. Кривые термовысвечивания растолченного монокристалла  $\text{KCl} \cdot \text{TiCl}$ . 1 — До прогрева. 2 — После прогрева при  $150^{\circ}\text{C}$  (10 мин.).

течение 10 мин. ведет к заметному усилению интенсивности пиков термовысвечивания (см. рис. 34).

Меньшее ослабление при растолчении низкотемпературных пиков термовысвечивания может быть, повидимому, понятно, если предположить, что в процессе растолчения увеличивается число микродефектов, соответствующих мелким уровням захвата. При этом независимо от причины, вызывающей ослабление всех пиков термовысвечивания, низкотемпературные пики термовысвечивания должны ослабляться меньше, чем высокотемпературные. Приведенные данные позволяют высказать гипотезу, что мелкие уровни захвата, соответствующие инфракрасным полосам добавочного поглощения, обусловлены микро-

дефектами основного вещества, которые могут возникать при пластической деформации кристалла. К числу таких дефектов могут относиться продукты коагуляции пустых узлов, а также «зарождающиеся пустые узлы», которые по Зейтцу имеют эффективный заряд  $\pm \frac{e}{2}$  [78].

#### § 4. Энергии тепловой ионизации центров захвата в щелочно-галоидных кристаллофосфорах.

К настоящему времени подробно исследованы оптические характеристики различных центров захвата в щелочно-галоидных кристаллах. Другие характеристики этих центров, в частности энергии тепловой ионизации, изучены значительно хуже. Полученные нами данные о термическом высвечивании и термическом обесцвечивании позволяют восполнить этот пробел.

Особенный интерес представляет вопрос о соотношении величин энергий оптической и тепловой ионизации. Установленная выше связь между некоторыми полосами добавочного поглощения и отдельными пиками термовысвечивания позволяют ответить и на этот вопрос [57, 169].

Для определения тепловых энергий ионизации отдельных центров захвата по данным термовысвечивания необходимо было устранить взаимное перекрытие пиков термовысвечивания, соответствующих уровням захвата разной глубины. Для выделения наиболее высокотемпературных пиков, соответствующих F-центрам, фосфоры после возбуждения нагревались до температуры, примерно на  $10^\circ$  меньшей, чем  $T_m$  пика термовысвечивания. Этот предварительный нагрев разрушал все центры окраски, кроме F-центров. Поэтому при вторичном нагреве на кривой термовысвечивания имелся только пик, соответствующий F-центрам.

В качестве примера на рис. 29, 35 приведены полученные таким путем F-пики термовысвечивания для кристаллов  $KCl \cdot TlCl$  и  $NaCl \cdot AgCl$ .

Для уменьшения взаимного наложения пиков термовысвечивания для остальных центров захвата нами использовалась значительно меньшая, чем обычно применяемая, скорость нагрева  $\beta_0 = 0,15$  град/сек, что обеспечивало высокую разрешающую способность метода термовысвечивания.

В главе 9 будет показано, что в условиях наших опытов вероятность рекомбинации была значительно больше, чем вероят-

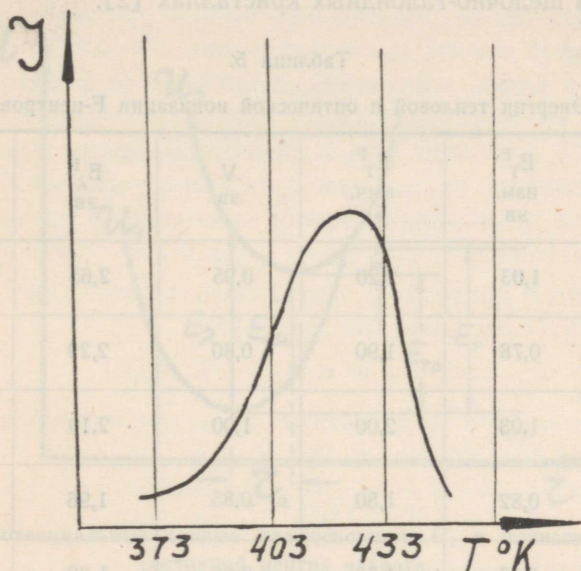


Рис. 35. Кривая термовысвечивания  $\text{NaCl} \cdot \text{AgCl}$  после предварительного прогрева до  $385^{\circ}K$ .

ность повторных захватов. Это позволяет применить для определения тепловых энергий ионизации теоретические соотношения, полученные нами в главе 2 в предположении  $A_3 \ll A_p$ . Для расчетов мы использовали соотношения (2.4.21), (2.4.14) и (2.4.11). Величины  $E_T$ , рассчитанные этими тремя методами, различаются не более, чем на 0,03 эв. Ниже приводятся значения  $E_T$ , полученные первым методом, который представляется нам наиболее точным.

Для M и F-центров тепловые энергии ионизации определя-

лись также по кривым термического обесцвечивания. При этом использовались соотношения (3.1.21) и (3.1.15). \*  $E_T$ , рассчитанные по данным термообесцвечивания, с точностью до 0,03 эв согласуются с  $E_T$ , вычисленными по данным термовысвечивания.

За последние годы С. И. Пекаром и его сотрудниками выполнен теоретический расчет ряда характеристик центров окраски в щелочно-галлоидных кристаллах [2].

Таблица 5.

Энергии тепловой и оптической ионизации F-центров.

	$E_T^F$ изм. эв	$E_T^F$ выч. эв	$V$ эв	$E_\lambda^F$ эв	$\frac{E_\lambda^F}{E_T^F}$
NaCl	1,03	2,20	0,95	2,65	2,57
NaBr	0,78	1,90	0,80	2,29	2,80
KCl	1,03	2,00	1,00	2,19	2,12
KBr	0,82	1,80	0,85	1,96	2,40
KJ	0,65	1,70	0,85	1,80	2,77

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. 5, где в первом столбце приведены величины  $E_T^F$ , наблюдаемые на опыте, а во втором столбце — величины  $E_T^F$ , вычисленные С. И. Пекаром [2]. Сравнение этих величин показывает, что теоретический расчет плохо согласуется с данными опыта.

\* В этом случае полагалось, что  $\rho_0 = 10^{10}$  сек<sup>-1</sup>.

Следует указать, что величины энергий тепловой ионизации, рассчитанные С. И. Пекаром, имеют смысл  $E_{T0}$  на рис. 36, а экспериментально нами определялись величины, имеющие смысл  $E_T$ . Так как  $E_T > E_{T0}$ , то расхождение теории и опыта на самом деле еще больше, чем это следует из таблицы.

С. И. Пекар для сравнения с опытом использовал данные Смакулы [178] об электропроводности аддитивно окрашенных

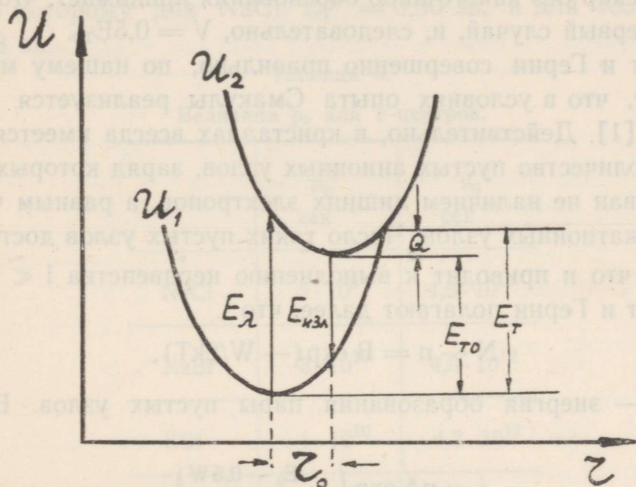


Рис. 36. Потенциальные кривые для основного  $U_1$  и ионизованного  $U_2$  состояний центра захвата.

щелочно-галогидных кристаллов, которая изменялась по следующему закону:

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

С. И. Пекар принимал, что  $V = 0,5E_{T0}$ . При этом получались величины, близкие к вычисленным теоретически.

Как известно [1], равновесное число свободных электронов  $i$  может быть получено из условия минимума свободной энергии кристалла, вычисленной как функция  $i$ :

$$\frac{i(N-n+i)}{n} = A \exp(-E_{T0}/kT).$$

Здесь  $N$  — число пустых анионных узлов,  $n$  — общее число электронов (захваченных пустыми анионными узлами из свободных), которые могут в определенных условиях принять участие в проводимости. Возможны два предельных случая:

$$1) i \gg N - n, \quad i = \sqrt{An} \exp(-E_{T0}/2kT).$$

$$2) i \ll N - n, \quad i = An(N - n)^{-1} \exp(-E_{T0}/kT).$$

С. И. Пекар без какого-либо обоснования принимает, что имеет место первый случай, и, следовательно,  $V = 0,5E_{T0}$ .

Мотт и Герни совершенно правильно, по нашему мнению, считают, что в условиях опыта Смакулы реализуется второй случай [1]. Действительно, в кристаллах всегда имеется некоторое количество 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

$$N - n = V \exp(-W/2kT),$$

где  $W$  — энергия образования пары пустых узлов. В этом случае

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

и  $V$  следует отождествить с  $E_{T0} - 0,5W$ .

Более поздние исследования показали, что вплоть до  $500^\circ \text{C}$   $N - n = \text{const}$  и только при более высоких температурах  $N - n = f(T)$ . Поэтому  $V$  следует полагать равным не  $E_{T0} - 0,5W$ , как поступают Мотт и Герни, а  $E_{T0}$ .

Ниже будет показано, что  $E_T$  мало отличается от  $E_{T0}$ . Поэтому можно сравнивать полученные нами величины  $E_T$  для F-центров со значениями  $V$ , полученными Смакулой. Из табл. 5 следует, что наши данные хорошо согласуются с данными Смакулы.

Плохое согласие теоретических расчетов С. И. Пекара с данными опыта 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 [179, 180], недопустимо.

По данным термовысвечивания нами были определены также энергии тепловой ионизации  $F'$ -центров для NaCl и KCl.  $E_{T^{F'}}$  равны 0,52 эв и 0,48 эв соответственно. Экспериментальные значения  $E_{T^{F'}}$  довольно плохо согласуются с расчетом О. Ф. Томасевич [131, 132], выполненным по методу С. И. Пекара, согласно которому для NaCl  $E_{T^{F'}} = 0,30$  эв, а для KCl  $E_{T^{F'}} = 0,28$  эв.

Таблица 6.

Величина  $\rho_0$  для F-центров.

	$\rho_0^F$ сек <sup>-1</sup>	$\nu_0$ сек <sup>-1</sup>
NaCl	$5 \cdot 10^9$	$4,9 \cdot 10^{12}$
NaBr	$3 \cdot 10^{10}$	$4,0 \cdot 10^{12}$
KCl	$1 \cdot 10^{10}$	$4,2 \cdot 10^{12}$
KBr	$2 \cdot 10^{10}$	$3,9 \cdot 10^{12}$
KJ	$6 \cdot 10^{10}$	$2,9 \cdot 10^{12}$

В табл. 6 приведены величины  $\rho_0$ , полученные нами по данным термовысвечивания для F-центров. Сравнение с предельными частотами колебаний ионов  $\nu_0$ , также приведенными в таблице, показывает, что  $\rho_0 \cong 0,01\nu_0$ . Это подтверждает выводы, сделанные в работе М. Л. Кривоглаза [35], где показано, что  $\rho_0$  может быть значительно меньше  $\nu_0$ .

Представляет интерес сравнить полученные величины энергий тепловой ионизации центров окраски с энергиями их оптической ионизации. Так как последние неизвестны, то для срав-

нения с  $E_T$  мы использовали энергии оптического возбуждения  $E_\lambda$  [170], которые заведомо меньше энергий оптической ионизации.  $E_\lambda$  для F-центров приведены в табл. 5. Из приведенных данных следует, что  $E_\lambda$  для F-центров более чем в два раза превосходят энергии их тепловой ионизации. Разница же между энергиями тепловой ионизации и энергиями оптической ионизации должна быть еще больше.\*

Таблица 7.

Энергии тепловой и оптической ионизации M-центров.

	$E_T^M$ эВ	$E_\lambda^M$ эВ	$\frac{E_\lambda^M}{E_T^M}$
NaCl	0,81	1,72	2,12
NaBr	0,59	1,61	2,72
KCl	0,77	1,51	1,95
KBr	0,59	1,32	2,24
KJ	0,53	1,24	2,34

По данным термического высвечивания нами были также определены энергии тепловой ионизации M-центров. Величины  $E_T^M$  приведены в табл. 7. Там же даются величины энергии оптического возбуждения M-центров [170]. Из приведенных данных следует, что и в случае M-центров  $E_\lambda > 2E_T$ .

В чем же заключаются причины такой большой разницы между оптической и тепловой энергиями ионизации в щелочно-галогенидных кристаллах?

\* Следует отметить, что если принять  $E_T = 2V$ , то разница между  $E_\lambda$  и  $E_T$  окажется значительно меньше.

Если описывать центр захвата методом потенциальных кривых и аппроксимировать эти кривые параболой (не учитывать ангармоничности колебаний), то в случае равенства частот колебаний в основном и в ионизованном состояниях может быть легко получена связь между величинами  $E_\lambda$ ,  $E_{\text{изл}}$ ,  $E_T$  и  $E_{T0}$ , смысл которых ясен из рис. 36. Элементарный расчет дает [57]: \*

$$E_\lambda - E_{T0} = \frac{1}{2} (E_\lambda - E_{\text{изл}}), \quad (5.4.1)$$

$$E_T = E_\lambda \cdot \frac{E_\lambda}{2(E_\lambda - E_{\text{изл}})}. \quad (5.4.2)$$

Из соотношения (5.4.1) ясно, что так как  $E_\lambda > E_{\text{изл}}$  (закон Стокса), то  $E_\lambda > E_{T0}$ . Причем, чем больше стоксовы потери  $(E_\lambda - E_{\text{изл}})$ , тем больше отличается  $E_\lambda$  от  $E_{T0}$ . Этот физически очевидный результат был впервые получен Моттом еще в 1939 г. [1]. Из соотношения (5.4.2) следует, что  $E_T < E_\lambda$ , если  $E_\lambda - E_{\text{изл}} > \frac{1}{2} E_\lambda$ , т. е. если стоксовы потери достаточно велики.  $E_T > E_\lambda$ , если  $E_\lambda - E_{\text{изл}} < \frac{1}{2} E_\lambda$  — при малых стоксовых потерях.

Отметим, что величина стоксовых потерь определяется смещением  $g_0$  равновесных положений ионов после электронного перехода (см. рис. 36).

$$E_\lambda - E_{\text{изл}} = A g_0^2. \quad (5.4.3)$$

Поэтому определяемая в неравновесных условиях энергия тепловой ионизации  $E_T$  меньше энергии оптической ионизации в том случае, если  $g_0$  достаточно велико.

В ионных кристаллах удаление электрона из центра захвата должно вызывать большое изменение равновесной конфигурации ионов (из-за сильного электростатического взаимодействия

---

\* К этим же соотношениям путем сложных квантово-механических расчетов (при тех же упрощающих предположениях, что и у нас) пришли С. И. Пекар [181] и М. Л. Кривоглаз [35].

электрона с окружающими ионами). Поэтому в щелочно-галлоидных кристаллах  $g_0$  велико, и  $E_T < E_\lambda$ . Большое отличие  $E_T$  и  $E_\lambda$  для исследованных нами центров захвата свидетельствует о больших стоксовых потерях в этих центрах.

При указанных выше предположениях о гармоничности колебаний ионов и равенства частот колебаний в основном и в ионизованном состояниях может быть установлена связь между тепловой энергией активации, необходимой для захвата электрона дефектом,  $Q_3$  и величинами  $E_\lambda$  и  $E_T$  [57, 169].

$$Q_3 = E_T(E_T - 0,5E_\lambda)^2. \quad (5.4.4)$$

По соотношению (5.4.4) может быть определена величина  $Q_3$ . Для F-центров в KCl  $E_\lambda^F = 2,2$  эв,  $E_T^F \cong 1,0$  эв. Следовательно,  $Q_3 \cong 0,1$  эв.\*

Таким образом, из соотношения величин  $E_T$  и  $E_\lambda$  следует необходимость наличия тепловой энергии активации для захвата электронов пустыми анионными узлами. К этому же результату мы приходим на основании данных опыта. Действительно, в ряде работ [43, 199, 24, 265] было показано, что число электронов, локализующихся на центрах захвата, быстро убывает при уменьшении температуры возбуждения. Величина  $Q_3$  для F-центров в KCl, получаемая из эксперимента [24], близка к величине, рассчитанной из соотношения (5.4.4).

Так как по данным табл. 5, 7  $E_\lambda/E_T$  для M-центров меньше, чем для F-центров, то  $Q_3^M$  должно быть меньше, чем  $Q_3^F$ . Экспериментальные данные И. А. Парфиановича подтверждают этот вывод [24].

---

\*Если вслед за Пекаром принять, что  $E_T = 2,0$  эв, то  $Q_3 = 1,7$  эв.

## ГЛАВА 6

### ПРИМЕСНЫЕ ЦЕНТРЫ ЗАХВАТА

#### § 1. Спектры поглощения и возможные модели примесных центров захвата.

В этой главе мы рассмотрим роль примесных микродефектов в твердых растворах вычитания, как электронных и дыроч-

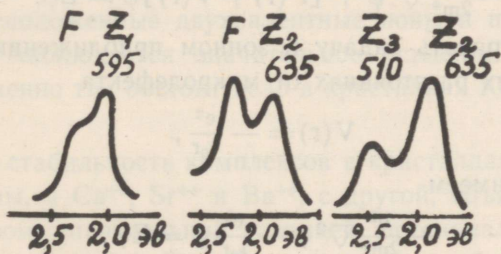


Рис. 37. Добавочное поглощение  $\text{KCl} \cdot \text{SrCl}_2$  по [184].

ных центров захвата. Центры захвата, создаваемые ионами активатора, будут рассмотрены в главе 7.

В 1939 году Пик исследовал аддитивно окрашенные кристаллы  $\text{KCl} \cdot \text{CaCl}_2$  и  $\text{KCl} \cdot \text{SrCl}_2$  [183, 184]. \* Было показано, что присутствие в кристаллах незначительных количеств двухвалентных ионов приводит к появлению новых полос добавочного поглощения.

На рис. 37 приведены данные Пика для  $\text{KCl} \cdot \text{SrCl}_2$ . Ясно видно, что в определенных условиях могут быть получены три

\* См. также [185].

новые полосы при 595 мкм, 635 мкм и 510 мкм, получившие название  $Z_1$ ,  $Z_2$  и  $Z_3$ -полос поглощения.  $Z_1$  и  $Z_2$ -полосы стабильны при комнатной температуре,  $Z_3$ -полоса наблюдается только при достаточно низких температурах (в опытах Пика при  $-215^\circ\text{C}$ ).

Этцель исследовал рентгенизированные кристаллы  $\text{NaCl} \cdot \text{CaCl}_2$  и  $\text{NaCl} \cdot \text{CdCl}_2$  и показал, что в  $\text{NaCl} \cdot \text{CaCl}_2$  также имеются весьма интенсивные полосы, характерные для ионов  $\text{Ca}^{++}$ , ионы  $\text{Cd}^{++}$  новых полос не дают [186].

Зейтц дал детальную интерпретацию данных Пика и предложил возможные модели для  $Z_1$ ,  $Z_2$  и  $Z_3$ -центров захвата [187]. Полосу  $Z_1$  Зейтц рассматривает, как электронный переход в поле двухвалентного иона. Состояние электрона в поле такого микродефекта описывается уравнением \*

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 \psi + [P(r) + V(r)] \psi = E\psi. \quad (6.1.1)$$

Если рассматривать задачу в зонном приближении и учесть, что на далеких расстояниях от микродефекта

$$V(r) = -\frac{e^2}{\epsilon_0 r}, \quad (6.1.2)$$

то из (6.1.1) имеем

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 \psi - \frac{e^2}{\epsilon_0 r} \psi = E\psi. \quad (6.1.3)$$

Таким образом,  $Z_1$ -центры по своим свойствам должны быть подобны F-центрам. Водородоподобность  $Z_1$ -центров должна сохраняться и в том случае, если в явном виде учесть поляризацию окружающей решетки, т. е. решать уравнение (6.1.1). Ясно, однако, что поляризация решетки вокруг пустого анионного узла должна несколько отличаться от поляризации в районе двухвалентного иона. Поэтому количественного совпадения характеристик F и  $Z_1$ -центров ожидать не следует. Эксперимент дает, что  $E_\lambda$  для  $Z_1$ -центров меньше, чем для F-центров. Сравнение устойчивости F и  $Z_1$ -полос по отношению к оптическому высвечиванию показывает, что энергия тепловой иониза-

\* Обозначения те же, что и на стр. 106.

ции возбужденного состояния для  $Z_1$ -центров больше, чем для F-центров.

Мы исследовали  $Z_1$ -полосы поглощения в возбужденных алюминиевой искрой кристаллах KCl, содержащих различные двухвалентные ионы  $Ca^{++}$ ,  $Sr^{++}$ ,  $Ba^{++}$ ,  $Cd^{++}$  [28—30].

В соответствии с данными Этцеля [186] оказалось, что введение  $CdCl_2$  в KCl не приводит к усилению окраски. Можно думать, что ионы  $Cd^{++}$  в противоположность ионам  $Ca^{++}$ ,  $Sr^{++}$  и  $Ba^{++}$  даже при комнатных температурах образуют комплексы с пустыми катионными узлами. Такие комплексы не могут, по видимому, служить центрами захвата для электронов. Высказанная гипотеза подтверждается данными Этцеля, Маурера и др. [103] об ионной проводимости в кристаллах  $NaCl \cdot CdCl_2$ .\*

В тех кристаллах, где подобные комплексы при комнатной температуре нестабильны, и, следовательно, существуют дисперсно расположенные двухвалентные ионы и пустые катионные узлы, наблюдается значительное усиление окраски кристалла. Именно так обстоит дело в кристаллах KCl с  $Ca^{++}$ ,  $Sr^{++}$  и  $Ba^{++}$ .

Разная стабильность комплексов в кристаллах с  $Cd^{++}$ , с одной стороны, и  $Ca^{++}$ ,  $Sr^{++}$  и  $Ba^{++}$ , с другой, объясняется главным образом значительной разницей потенциалов ионизации ионов  $Cd^+$  и  $Ca^+$ ,  $Sr^+$ ,  $Ba^+$ . Как следует из табл. 8, потенциал ионизации для  $Cd^+$  почти в полтора раза выше, чем потенциал ионизации для щелочно-земельных ионов, что и обуславливает большую энергию диссоциации комплекса « $Cd^{++} +$  пустой катионный узел».

---

\* Отметим, что Л. М. Шамовский и М. И. Гостева подробно исследовали аддитивно окрашенные кристаллы  $KCl \cdot CdCl_2$  и также не обнаружили изменения окраски в этих кристаллах по сравнению с кристаллами KCl [144]. На основании этих данных был сделан вывод о том, что гипотеза Коха и Вагнера [188] о природе низкотемпературной ионной проводимости неверна. Возможность существования в исследованных ими кристаллах комплексов «двухвалентный ион + пустой катионный узел» авторами не учитывалась.

Таблица 8.

	Ионизационные потенциалы эв
H°	13,60
Ca <sup>+</sup>	11,86
Sr <sup>+</sup>	11,03
Ba <sup>+</sup>	10,00
Cd <sup>+</sup>	16,90
Zn <sup>+</sup>	17,97

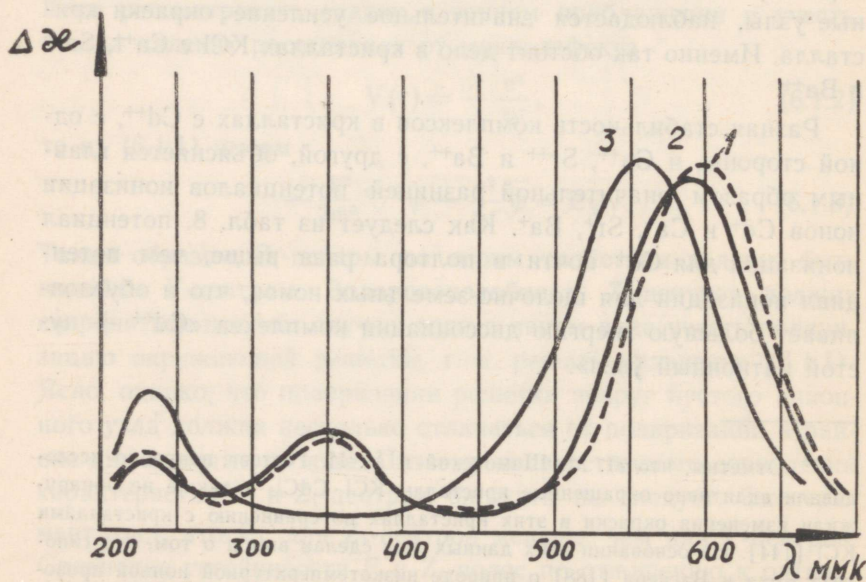


Рис. 38. Добавочное поглощение монокристаллов: 1 —  $KCl \cdot CaCl_2$ , возбуждение искрой. 2 —  $KCl \cdot SrCl_2$ , возбуждение искрой. 3 —  $KCl$ , возбуждение рентгеновскими лучами.

На рис. 38 приведены полученные нами [28] спектры добавочного поглощения монокристаллов  $KCl \cdot CaCl_2$  и  $KCl \cdot SrCl_2$ .\*

Весьма интенсивные полосы в видимой области спектра идентичны  $Z_1$ -полосам в аддитивно окрашенных кристаллах, т. е. соответствуют электронным переходам в поле двухвалентных ионов.

Аналогично тому, как система «электрон в поле пустого анионного узла» близка по своим свойствам атому водорода, система «электрон в поле двухвалентного щелочно-земельного иона» должна быть подобна атомам щелочного металла. Из табл. 8 следует, что потенциалы ионизации ионов  $Ca^+$ ,  $Sr^+$ ,  $Ba^+$  меньше потенциала ионизации атома водорода и уменьшаются при переходе от  $Ca^+$  к  $Ba^+$ . Можно думать, что такая закономерность сохранится и для энергии возбуждения соответствующих ионов в кристаллической решетке. Эксперимент подтверждает эту гипотезу. Из рис. 38 следует, что  $E_\lambda$   $Z_1$ -центров уменьшается при переходе от  $KCl \cdot CaCl_2$  к  $KCl \cdot SrCl_2$ .

Кроме полос в видимой части спектра, в исследованных кристаллах присутствуют полосы поглощения в ультрафиолете при 225 мкм и 355 мкм. Положение этих полос не зависит от рода двухвалентных примесей.

Полоса 225 мкм наблюдается также для рентгенизированного кристалла  $KCl$ , кривая добавочного поглощения которого также приведена на рис. 38. Эти полосы соответствуют дырочным центрам захвата, получившим название  $V_2$  и  $V_3$ -центров [153]. Полоса 355 мкм в чистом  $KCl$  отсутствует. Однако, из литературных данных известно, что в рентгенизированных при температуре жидкого азота кристаллах  $KCl$  имеется полоса 350 мкм [149]. Наблюдавшаяся нами в  $KCl \cdot CaCl_2$ ,  $KCl \cdot SrCl_2$  и  $KCl \cdot BaCl_2$  полоса при 355 мкм должна быть, по видимому, отождествлена с  $V_1$ -центрами захвата для дырок, которые по Зейтцу [153] соответствуют дыркам, захваченным пустыми

---

\* Кристаллы  $KCl \cdot BaCl_2$  при длительном хранении в эксикаторе мутнеют, происходит распад твердого раствора. Прогрев распавшихся кристаллов до  $500^\circ C$  и последующая закалка полностью восстанавливают их первоначальные свойства. Кристаллы  $KCl \cdot CaCl_2$  и  $KCl \cdot SrCl_2$  стабильны.

катионными узлами.\* В рентгенизированных кристаллах  $KCl \cdot CdCl_2$  имеются только  $V_2$  и F-полосы поглощения, полоса при 355 мкм в этом случае не возникает (см. рис. 39). Этого и следует ожидать, если высказанная выше гипотеза о существовании комплексов « $Cd^{++}$  + пустой катионный узел» справедлива.

Как уже указывалось, кроме  $Z_1$ -центров захвата, Пик обнаружил существование  $Z_2$  и  $Z_3$ -центров, также каким-то образом

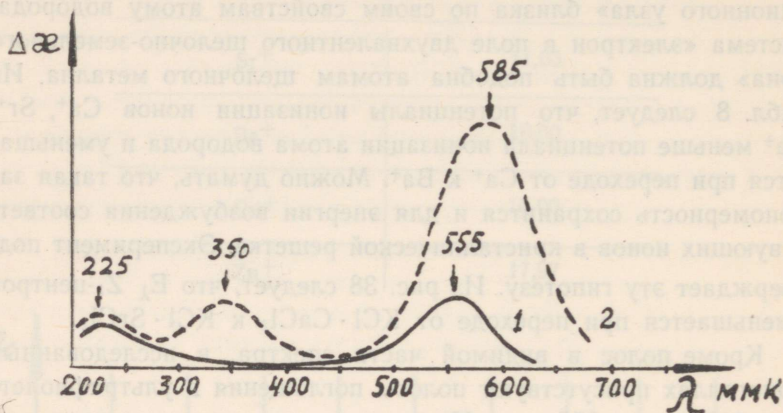


Рис. 39. Добавочное поглощение монокристаллов: 1 —  $KCl \cdot CdCl_2$ ; 2 —  $KCl \cdot CaCl_2$ .

связанных с присутствием в кристалле двухвалентных щелочно-земельных ионов [183, 184]. Зейтц рассматривает  $Z_2$ -центры,

\* Отсутствие  $V_1$ -полосы при комнатных температурах Зейтц связывает с большой подвижностью пустых катионных узлов, что приводит к большой вероятности их коагуляции с пустыми анионными узлами и, следовательно, к образованию пар и более сложных агрегатов пустых узлов.

В кристаллах  $KCl \cdot CaCl_2$ ,  $KCl \cdot SrCl_2$  и  $KCl \cdot BaCl_2$  число пустых катионных узлов значительно превосходит число пустых анионных узлов, поэтому только часть из первых может дать пары или более сложные агрегаты, соответствующие  $V_2$  и  $V_3$ -центрам захвата. Значительная часть пустых катионных узлов остается дисперсно распределенной по кристаллу и может служить центрами захвата для дырок. Такие центры захвата и соответствуют, по видимому, полосе 355 мкм, наблюдавшейся нами в кристаллах с двухвалентными примесями.

как  $Z_1$ -центры, находящиеся рядом с парой пустых узлов (катионным и анионным), т. е. как образование, аналогичное М-центрам захвата в чистых щелочно-галоидных кристаллах.

Возникающие при низких температурах  $Z_3$ -полосы поглощения Зейтц связывает с захватом двух электронов щелочно-земельным ионом, расположенным рядом с парой пустых узлов [153].

Недавно Поль, исследуя фотопроводимость при низких температурах, подтвердил наличие в  $KCl \cdot SrCl_2$   $Z_3$ -центров и определил температурные границы их существования [189].

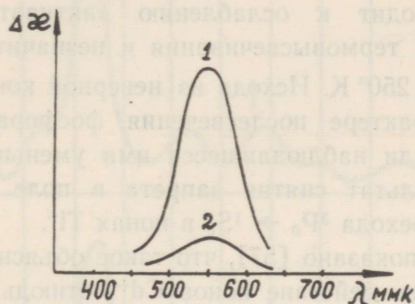


Рис. 40. Добавочное поглощение монокристаллов: 1 —  $KCl \cdot K_2O$ ; 2 —  $KCl$ .

Существуют указания, что усиление окраски в щелочно-галоидных кристаллах может быть достигнуто не только введением щелочно-земельных ионов, но и введением двухвалентных отрицательных ионов  $O^{--}$  и  $S^{--}$  [190].

Мы исследовали добавочное поглощение в возбужденных алюминиевой искрой кристаллах  $KCl \cdot K_2O$  и  $KCl \cdot Na_2S$ . Полученные результаты для  $KCl \cdot K_2O$  приведены на рис. 40. Там же приведено добавочное поглощение чистого  $KCl$  (время возбуждения в последнем случае в 3 раза больше, чем для  $KCl \cdot K_2O$ ). Из рис. 40 следует, что присутствие в кристалле ионов  $O^{--}$  вызывает значительное усиление F-полосы поглощения. Положение полосы остается неизменным. Это свидетельствует о том, что хотя бы частично пустые анионные узлы, образующиеся при введении двухвалентных отрицательных ионов, рас-

положены в решетке кристалла дисперсно и не образуют комплексов «двухвалентный отрицательный ион + пустой анионный узел».

## § 2. Термовысвечивание и термообесцвечивание кристаллов с примесными центрами захвата.

Влияние щелочно-земельных ионов на термовысвечивание щелочно-галлоидных кристаллофосфоров наблюдали Вильямс и Джонсон [164]. Оказалось, что введение  $\text{CdCl}_2$  в фосфор  $\text{KCl} \cdot \text{TlCl}$  приводит к ослаблению «активаторного» ( $T_m = 305^\circ \text{K}$ ) пика термовысвечивания и незначительному усилению пика  $T_m = 250^\circ \text{K}$ . Исходя из неверной концепции о метастабильном характере послесвечения фосфора  $\text{KCl} \cdot \text{TlCl}$  авторы истолковали наблюдавшееся ими уменьшение пика при  $305^\circ \text{K}$  как результат снятия запрета в поле двухвалентного иона  $\text{Cd}^{++}$  с перехода  ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^1\text{S}_0$  в ионах  $\text{Tl}^+$ .

Нами было показано [57], что такое объяснение не обосновано. «Тушащее» действие ионов  $\text{Cd}^{++}$  отнюдь не специфично для активаторных центров захвата. Действительно, введение ионов  $\text{Cd}^{++}$  в фосфор  $\text{NaCl} \cdot \text{AgCl}$  также приводит к ослаблению высокотемпературных пиков термовысвечивания, которые в этом случае соответствуют F и M-центрам захвата, т. е. тепловым микродефектам основного вещества (см. рис. 41).

Интересные результаты были получены нами при исследовании фосфоров  $\text{KCl} \cdot \text{TlCl} \cdot \text{CaCl}_2$  и  $\text{KCl} \cdot \text{TlCl} \cdot \text{SrCl}_2$ . На рис. 42 приведена кривая термовысвечивания возбужденного рентгеновскими лучами фосфора  $\text{KCl} \cdot \text{TlCl} \cdot \text{CaCl}_2$ . Сравнение этой кривой с данными о термовысвечивании рентгенизированных кристаллов  $\text{KCl} \cdot \text{TlCl}$  (рис. 28) показывает, что введение ионов  $\text{Ca}^{++}$  приводит к появлению нового пика термовысвечивания при  $360^\circ \text{K}$ . Для установления связи этого пика с полосами добавочного поглощения была получена кривая термического обесцвечивания кристалла  $\text{KCl} \cdot \text{CaCl}_2$  для  $Z_1$ -полосы поглощения. Эта кривая также приведена на рис. 42. Ясно видно, что область резкого спада коэффициента поглощения ( $\lambda_m = 590 \text{ мкм}$ )

в  $KCl \cdot CaCl_2$  хорошо совпадает с пиком термовысвечивания при  $360^\circ K$  в  $KCl \cdot TlCl \cdot CaCl_2$ . Эти данные свидетельствуют, что центры захвата, проявляющиеся в термовысвечивании при  $360^\circ K$ , и центры захвата, соответствующие полосе добавочного поглощения при  $585 \text{ мкм}$  в  $KCl \cdot CaCl_2$ , суть одни и те же образования.

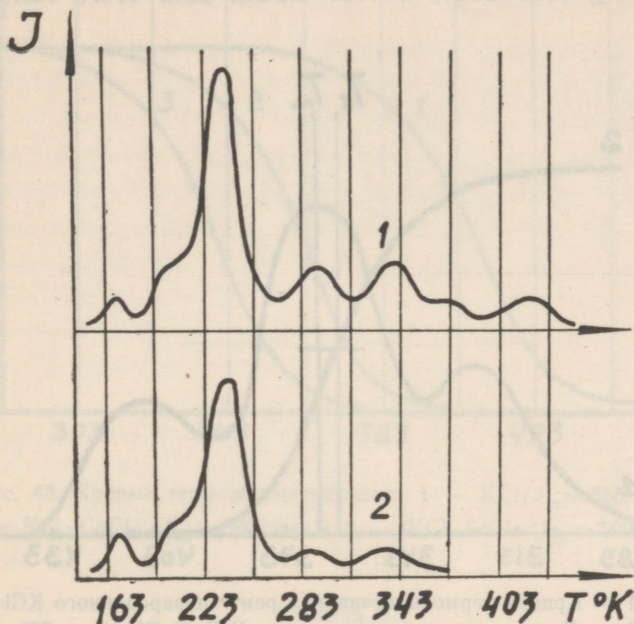


Рис. 41. Кривые термовысвечивания: 1 —  $NaCl \cdot AgCl$ ;  
2 —  $NaCl \cdot AgCl \cdot CdCl_2$ .

Следовательно, пик термовысвечивания при  $360^\circ K$  соответствует тепловой ионизации  $Z_1$ -центров захвата [29, 30].

Следует отметить, что хотя введение ионов  $Ca^{++}$  в кристалл  $KCl \cdot TlCl$  и увеличивает общую запасенную светосумму, однако это увеличение значительно меньше, чем увеличение числа запасенных электронов, проявляющееся в усилении окраски кристалла. Дело заключается в том, что в фосфоре  $KCl \cdot TlCl \cdot CaCl_2$  только часть дырок запасается на ионах  $Tl^+$ ,

значительное же число дырок оказывается захваченными на центрах захвата другого типа (напр., на V-центрах). В свечении же проявляется только та часть электронов, которая рекомбинирует с ионами  $Tl^{++}$ .

Несомненный интерес представляет определение тепловых энергий ионизации примесных центров захвата в кристаллах  $KCl \cdot CaCl_2$ ,  $KCl \cdot SrCl_2$  и  $KCl \cdot BaCl_2$ . Для этого были полу-

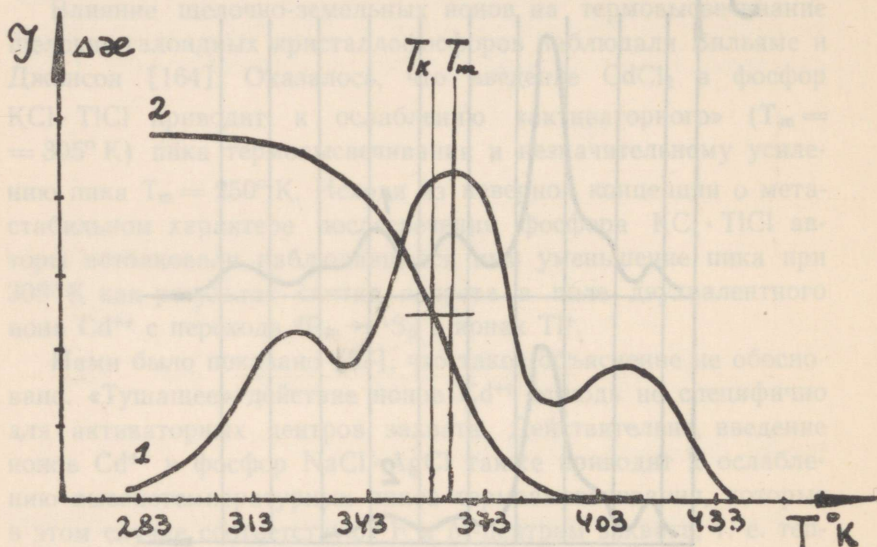


Рис. 42. 1 — Кривая термовысвечивания рентгенизированного  $KCl \cdot CaCl_2 \cdot TlCl$ . 2 — Кривая термообесцвечивания  $KCl \cdot CaCl_2$  ( $\lambda_m = 580$  ммк).

чены кривые термообесцвечивания для  $Z_1$ -полос поглощения [28]. Эти данные приведены на рис. 43, там же для сравнения приведена кривая термообесцвечивания чистого  $KCl$ .

В 9 главе будет показано, что в щелочно-галогидных кристаллах вероятность повторных захватов значительно меньше вероятности рекомбинации. Поэтому для расчета  $E_T$  центров захвата по данным термообесцвечивания можно применить соотношения (3.1.14—15) и (3.1.21), полученные в предположении  $A_3 \ll A_p$ . Для вычисления  $E_T$  центров захвата, соответству-

ющих ионам  $\text{Ca}^{++}$ , мы использовали также данные термовысвечивания фосфора  $\text{KCl} \cdot \text{TlCl} \cdot \text{CaCl}_2$  (расчет производился по соотношению (2.4.11)). Примененные методы расчета дали совпадающие с точностью до 0,03 эв результаты.

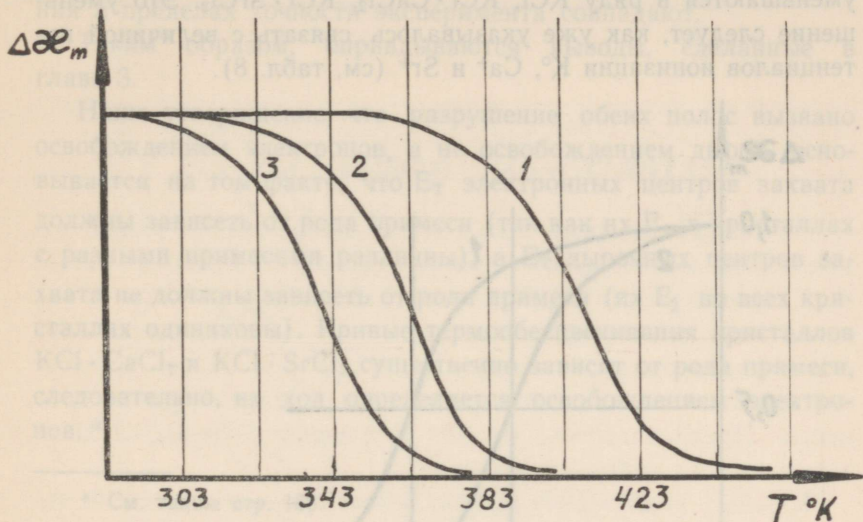


Рис. 43. Кривые термообесцвечивания: 1 —  $\text{KCl}$  ( $\lambda_m = 555$  мк); 2 —  $\text{KCl} \cdot \text{CaCl}_2$  ( $\lambda_m = 580$  мк); 3 —  $\text{KCl} \cdot \text{SrCl}_2$  ( $\lambda_m = 590$  мк).

Таблица 9.

Энергии тепловой и оптической ионизации  $Z_1$ -центров.

	$E_T$ эв	$E_\lambda$ эв	$\frac{E_\lambda}{E_T}$
$\text{KCl}$	1,02	2,22	2,17
$\text{KCl} \cdot \text{CaCl}_2$	0,86	2,12	2,46
$\text{KCl} \cdot \text{SrCl}_2$	0,80	2,07	2,57

Вычисленные величины  $E_T$  примесных центров захвата приведены в табл. 9. Там же для сравнения приведены и энергии оптического возбуждения соответствующих центров захвата. Из табл. 9 следует, что как и  $E_\lambda$ , тепловые энергии ионизации уменьшаются в ряду  $KCl$ ,  $KCl \cdot CaCl_2$ ,  $KCl \cdot SrCl_2$ . Это уменьшение следует, как уже указывалось, связать с величиной потенциалов ионизации  $K^0$ ,  $Ca^+$  и  $Sr^+$  (см. табл. 8).

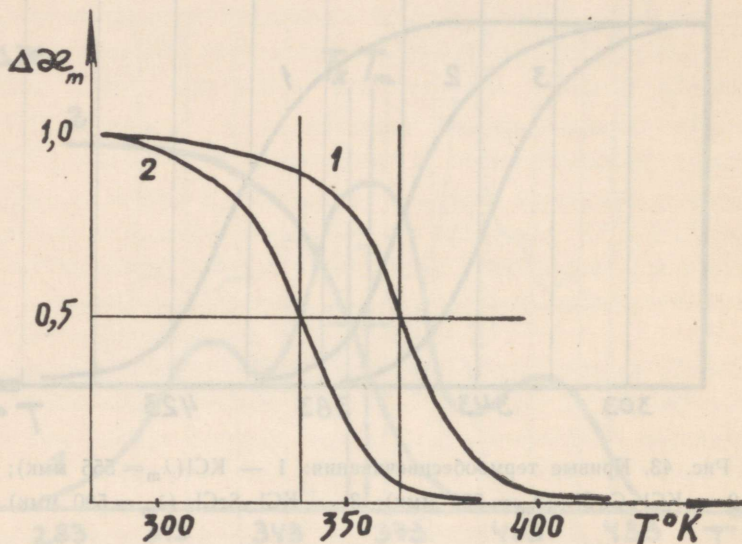


Рис. 44. 1 — Кривая термообесцвечивания  $KCl \cdot CaCl_2$  для полосы 355 мк.  
2 — Кривая термообесцвечивания  $KCl \cdot SrCl_2$  для полосы 355 мк.

Отметим, что как и в случае центров захвата, обусловленных тепловыми микродефектами основного вещества, для исследованных нами примесных микродефектов энергии оптического возбуждения значительно больше тепловых энергий ионизации.

Весьма любопытно, что освобождение электронов из центров захвата приводит не только к исчезновению полос добавочного поглощения, соответствующих электронным центрам захвата, но и к исчезновению полос поглощения дырочных центров захвата. Это явление наблюдалось нами при измерении термо-

обесцвечивания для полосы 355 мкм в кристаллах  $KCl \cdot CaCl_2$  и  $KCl \cdot SrCl_2$ . Как следует из сравнения рис. 43 и рис. 44, кривые термического обесцвечивания для видимых (электронных) и ультрафиолетовых (дырочных) полос добавочного поглощения в пределах точности эксперимента совпадают.

Таким образом, оправдываются выводы, сделанные в главе 3.

Наше утверждение, что разрушение обеих полос вызвано освобождением электронов, а не освобождением дырок, основывается на том факте, что  $E_T$  электронных центров захвата должны зависеть от рода примеси (так как их  $E_\lambda$  в кристаллах с разными примесями различны), а  $E_T$  дырочных центров захвата не должны зависеть от рода примеси (их  $E_\lambda$  во всех кристаллах одинаковы). Кривые термообесцвечивания кристаллов  $KCl \cdot CaCl_2$  и  $KCl \cdot SrCl_2$  существенно зависят от рода примеси, следовательно, их ход определяется освобождением электронов.\*

---

\* См. также стр. 168.

## АКТИВАТОРНЫЕ ЦЕНТРЫ ЗАХВАТА

Несколько лет тому назад почти одновременно рядом советских и зарубежных физиков (В. Л. Левшиным [191], Ф. Д. Клементом [192], Гарликом [193], Прингсгеймом [194] и др.) была высказана гипотеза, что для послесвечения кристаллофосфоров существенную роль должны играть нарушения кристаллической решетки, создаваемые активирующей примесью. Предполагалось, что эти нарушения должны служить электронными центрами захвата.

В пользу этой гипотезы высказывался ряд соображений, несомнящихся, однако, характера прямого доказательства. Отмечалось, например, установленное еще Ленардом [195], а затем Урбахом [52], соответствие между абсолютной величиной максимальной запасенной светосуммы и числом ионов активатора в кристалле [192, 194]. Указывалось на различие температур длительного свечения для полос различного спектрального состава в полиактиваторных фосфорах [192, 194] и т. д.

Легко видеть, однако, что, хотя все эти факты и согласуются с активаторной природой электронных центров захвата, все они могут быть объяснены и без привлечения «активаторной гипотезы». Действительно, соответствие величины максимальной светосуммы и числа ионов активатора становится понятным, если учесть, что ионы активатора служат дырочными центрами захвата (это неявно предполагается во всех существующих теориях [195, 196]).

Температурное поведение полос излучения в полиактиваторных фосфорах может быть легко объяснено «теорией миг-

рации дырок» Шёна-Классенса [197, 198] или «теорией миграции электронов» Э. И. Адировича [32].

Очевидно, что доказательство получившей столь широкое распространение в литературе по люминесценции гипотезы должно быть осуществлено более прямыми опытами, в кото-

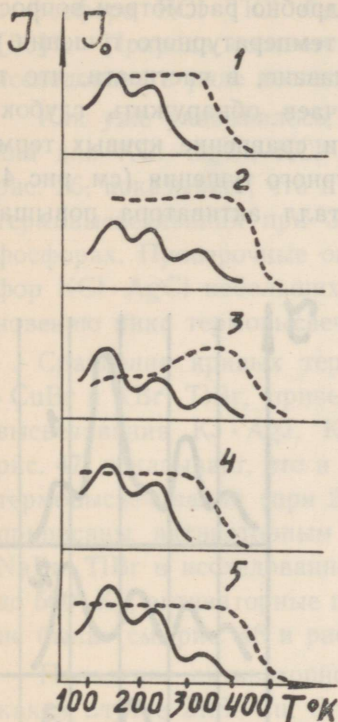


Рис. 45. Сравнение кривых термо-высвечивания и температурного тушения для типичных кристалло-фосфоров. 1 —  $\text{ZnS} \cdot \text{Zn}$  [67, 202], 2 —  $\text{ZnS} \cdot \text{Cu}$  [67, 202], 3 —  $\text{ZnS} \cdot \text{Sn}$  [200], 4 —  $\text{CaWO}_4$  [46], 5 —  $\text{CaWO}_4 \cdot \text{U}$  [46].

рых непосредственно проявляется существование активаторных уровней захвата для электронов.

Начиная с 1948 года, когда Гарлик показал, что наиболее высокотемпературный пик термовысвечивания в  $\text{ZnS} \cdot \text{Cu}$  имеется только в  $\text{ZnS}$  фосфорах, содержащих медь [46], в ряде работ для различных люминофоров ( $\text{CaWO}_4 \cdot \text{U}$  [55],  $\text{SrS} \cdot \text{Sm} \cdot \text{Eu}$  [199],  $\text{ZnS} \cdot \text{Sn}$  [200],  $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{Mn} \cdot \text{Pb}$  [201]) было показано, что некоторые пики термовысвечивания появляются

только в случае присутствия определенного активатора. Казалось бы, что этими опытами доказывается существенная роль активатора в создании центров захвата для электронов. К сожалению, это не так. Во всех приведенных случаях необходимо отметить существенную деталь, оставленную авторами без внимания. Во всех случаях новые пики оказываются наиболее высокотемпературными. В главе 2 подробно рассмотрен вопрос о влиянии внешнего и внутреннего температурного тушения на термовысвечивание фосфоров. Показано, в частности, что тушение не позволяет в ряде случаев обнаружить глубокие уровни захвата. Прделанное нами сравнение кривых термовысвечивания и кривых температурного тушения (см. рис. 45) показывает, что введение в кристалл активатора повышает

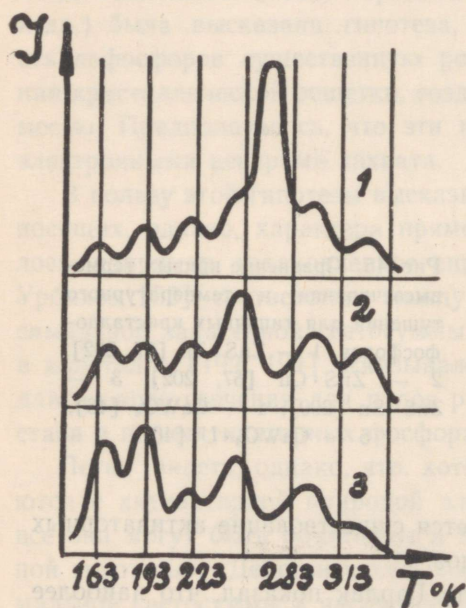


Рис. 46. Кривые термического высвечивания: 1 —  $\text{KBr} \cdot \text{TlBr}$ ;  
2 —  $\text{KBr} \cdot \text{AgBr}$ ; 3 —  $\text{KBr} \cdot \text{CuBr}$ .

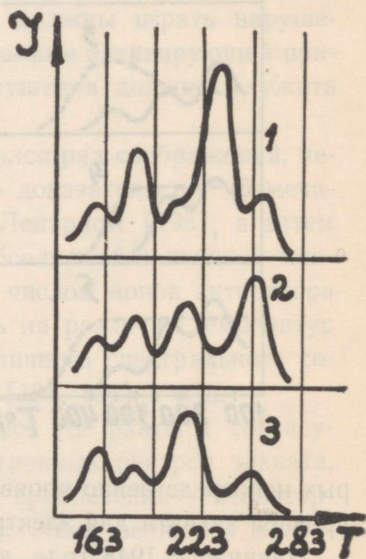


Рис. 47. Кривые термического высвечивания: 1 —  $\text{KJ} \cdot \text{TlJ}$ ; 2 —  $\text{KJ} \cdot \text{AgJ}$ ;  
3 —  $\text{KJ} \cdot \text{CuJ}$ .

температуру тушения, что дает возможность обнаружить уровни захвата, существование которых в безактиваторном фосфоре было скрыто температурным тушением. Таким образом, описанные выше опыты еще не доказывают существования активаторных центров захвата для электронов.

Существование активаторных электронных уровней захвата в фосфоре  $KCl \cdot TiCl$  было обнаружено нами в 1951 году [56]\*. Природа соответствующих центров захвата подробно исследована в ряде последующих работ [57, 30].

Как уже указывалось, сравнение кривых термовысвечивания для  $KCl \cdot AgCl$ ,  $KCl \cdot CuCl$  и  $KCl \cdot TiCl$ , приведенных на рис. 26, показывает, что в  $KCl \cdot TiCl$  имеется интенсивный пик термовысвечивания при  $305^\circ K$ , отсутствующий в остальных фосфорах. Проверочные опыты показали, что введение в фосфор  $KCl \cdot AgCl$  небольших количеств  $TiCl$  приводит к возникновению пика термовысвечивания при  $305^\circ K$ .

Сравнение кривых термовысвечивания  $KBr \cdot AgBr$ ,  $KBr \cdot CuBr$  и  $KBr \cdot TiBr$ , приведенных на рис. 46, и кривых термовысвечивания  $KJ \cdot AgJ$ ,  $KJ \cdot CuJ$  и  $KJ \cdot TiJ$ , приведенных на рис. 47, показывает, что и в  $KBr \cdot TiBr$  и  $KJ \cdot TiJ$  имеются пики термовысвечивания (при  $265^\circ K$  и  $235^\circ K$ ), которые могут быть приписаны активаторным центрам захвата. В  $NaCl \cdot TiCl$  и  $NaBr \cdot TiBr$  в исследованном диапазоне температур (от  $130^\circ K$  до  $500^\circ K$ ), активаторные пики термовысвечивания обнаружены не были (см. рис. 48 и рис. 49).

Появление активаторного пика не может быть объяснено, как в случае  $ZnS \cdot Cu$ ,  $SrS \cdot Sm \cdot Eu$  и т. д., наличием в этих фосфорах температурного тушения. Действительно, в исследованном нами случае впервые оказалось, что активаторный пик термовысвечивания не является наиболее высокотемпературным. Наличие в фосфорах, активированных медью и серебром, пиков термовысвечивания более высокотемпературных, чем пик при  $305^\circ K$ , доказывает, что температурное тушение не мо-

---

\* См. также [177].

жет привести в данном случае к «непроявлению» существующих уровней захвата.

Таким образом, можно утверждать, что при введении тал-

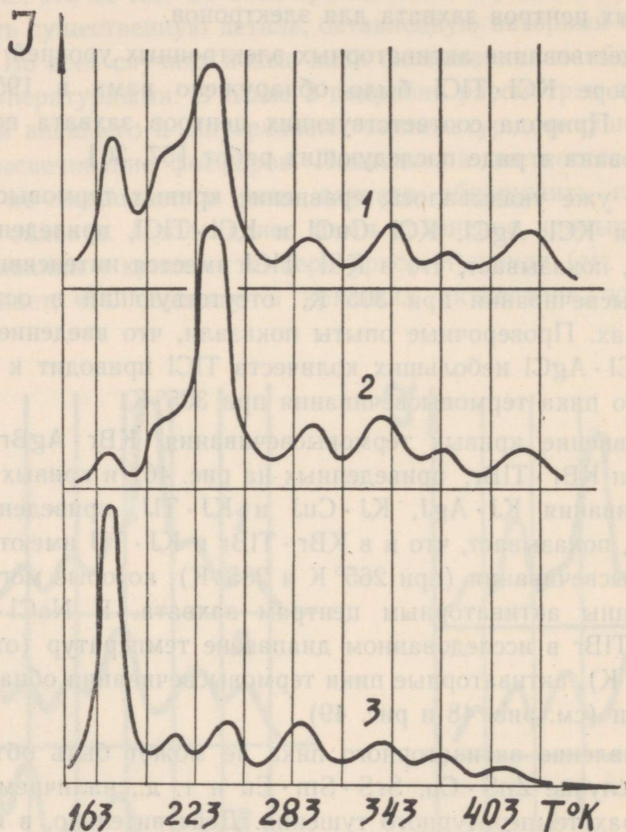


Рис. 48. Кривые термического высвечивания: 1 —  $\text{NaCl} \cdot \text{TlCl}$ ;  
2 —  $\text{NaCl} \cdot \text{AgCl}$ ; 3 —  $\text{NaCl} \cdot \text{CuCl}$ .

ля в кристаллы  $\text{KCl}$ ,  $\text{KBr}$  и  $\text{KJ}$  образуются новые электронные центры захвата.

Исследование термовысвечивания смешанных кристаллов  $\text{KCl} \cdot \text{KBr} \cdot \text{TlCl}$  и  $\text{KCl} \cdot \text{KJ} \cdot \text{TlCl}$  (см. главу 8) приводит к выводу, что таллиевые центры захвата во всех трех кристаллах

имеют одинаковую природу. Об этом свидетельствует плавный сдвиг (от  $305^{\circ}\text{K}$  до  $265^{\circ}\text{K}$ ) таллиевого пика термовысвечивания в фосфорах  $\text{KCl} \cdot \text{KBr} \cdot \text{TlCl}$  при постепенном увеличении содержания  $\text{KBr}$  (см. рис. 55).

Встает вопрос о природе обнаруженных активаторных центров захвата.

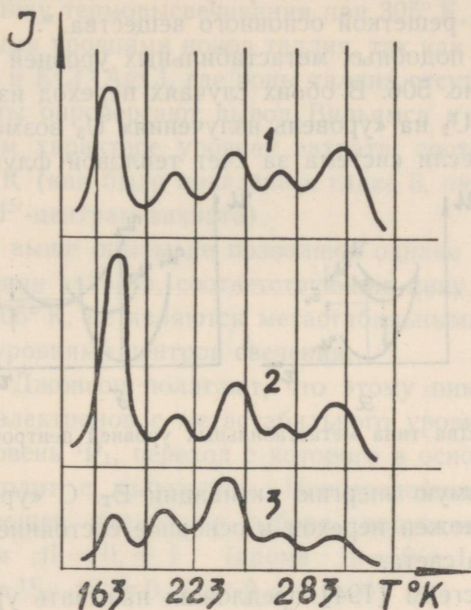


Рис. 49. Кривые термического высвечивания: 1 —  $\text{NaBr} \cdot \text{TlBr}$ ; 2 —  $\text{NaBr} \cdot \text{AgBr}$ ; 3 —  $\text{NaBr} \cdot \text{CuBr}$ .

В 1938 году Юлс [203] высказал гипотезу, что уровнями захвата в кристаллофосфорах являются метастабильные уровни активирующей примеси. В дальнейшем эта точка зрения получила довольно широкое распространение среди зарубежных ученых [43, 55, 164, 54, 204, 205, 31].

Возможны два типа метастабильных уровней:

1) Уровни, переход с которых в нормальное состояние запрещен правилами отбора для электронных переходов в свободных ионах активатора. Очевидно, что в поле окружающих ионов, которое никогда не бывает сферически симметричным,

эти правила отбора должны выполняться менее строго, чем в свободных ионах.

2) Уровни, переход с которых в основное состояние запрещен принципом Франка-Кондона. Такие уровни могут быть неметастабильными в свободных ионах активатора. Метастабильность появляется, как результат взаимодействия ионов активатора с решеткой основного вещества.\*

Примеры подобных метастабильных уровней приведены на рис. 50а и рис. 50б. В обоих случаях переход из метастабильного уровня  $U_2$  на «уровень излучения»  $U_3$  возможен только в том случае, если система за счет тепловой флуктуации полу-

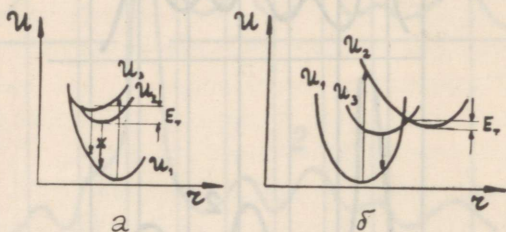


Рис. 50. Два типа метастабильных уровней центров свечения.

чит необходимую энергию активации  $E_T$ . С «уровней излучения»  $U_3$  возможен переход в основное состояние  $U_1$  с излучением квантов света.

П. Прингсгейм [194] предложил называть уровни первого типа метастабильными, а уровни второго типа — квазистабильными. Для удобства в дальнейшем будем пользоваться этой терминологией.

Рэндалл и Уилкинс [43] методом термовысвечивания исследовали уровни захвата в  $KCl \cdot TlCl$ . Все обнаруженные уровни захвата авторы рассматривают как квазистабильные уровни центров свечения (см. также [55]).

Вильямс и Джонсон [164] исследовали уровни захвата в  $KCl \cdot TlCl$  более подробно. Уровни захвата двух типов, соответствующие пикам термовысвечивания при  $205^\circ K$  и  $300^\circ K$  (им

\* На возможность существования уровней такого типа впервые указали Д. И. Блохинцев [38] и Зейтц [31].

соответствуют пики при  $210^\circ \text{K}$  и  $305^\circ \text{K}$  на наших кривых), авторы интерпретируют, как метастабильные уровни ионов таллия. Свои выводы авторы подтверждают не прямыми опытами, а различными косвенными рассуждениями. Наши опыты, в которых сравниваются уровни захвата в  $\text{KCl} \cdot \text{TlCl}$ ,  $\text{KCl} \cdot \text{AgCl}$  и  $\text{KCl} \cdot \text{CuCl}$ , показывают, что все уровни захвата, кроме соответствующих пику термовысвечивания при  $305^\circ \text{K}$ , не являются метастабильными уровнями ионов таллия, так как они имеются и в  $\text{KCl} \cdot \text{CuCl}$  и  $\text{KCl} \cdot \text{AgCl}$ , где ионы таллия отсутствуют.

Наши опыты опровергают вывод Вильямса и Джонсона о метастабильном характере уровней захвата, соответствующих пику при  $205^\circ \text{K}$  (как было показано в главе 5, пик при  $205^\circ \text{K}$  соответствует  $F'$ -центрам захвата).

Описанные выше опыты не позволяют однако сделать вывод, что и уровни захвата, соответствующие пику термовысвечивания при  $305^\circ \text{K}$ , не являются метастабильными или квазистабильными уровнями центров свечения.

Вильямс и Джонсон полагают, что этому пику соответствует переход электронов с метастабильного уровня иона таллия  $^3P_0$  на уровень  $^1P_1$ , переход с которого в основное состояние  $^1S_0$  происходит с излучением. Непосредственный переход  $^3P_0 \rightarrow ^1S_0$  запрещен правилами отбора, допускающими переходы  $\Delta S = 0$  и  $\Delta I = 0, \pm 1$  (кроме  $I_1 = 0 \rightarrow I_2 = 0$ ). Для перехода  $^3P_0 \rightarrow ^1S_0$   $\Delta S \neq 0$ ,  $I_1 = 0$  и  $I_2 = 0$ .

Представляется весьма сомнительным, что подобные метастабильные уровни могут обусловить длительное сохранение световой суммы в  $\text{KCl} \cdot \text{TlCl}$ . Действительно, известно [206], что даже в свободном атоме  $\text{Hg}^*$  правило  $\Delta S = 0$  выполняется очень плохо (имеется весьма интенсивная интеркомбинационная линия, соответствующая переходу  $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$ ). Правило отбора для  $\Delta I$  в  $\text{Hg}$  также выполняется не вполне строго. В частности, в испускании наблюдались переходы  $^3P_0 \rightarrow ^1S_0$  [206]. Среднее время жизни возбужденного состояния  $^3P_0$  в свобод-

---

\* Ионы  $\text{Tl}^+$  по своим свойствам аналогичны атомам  $\text{Hg}$ , так как в периодической таблице  $\text{Tl}$  следует непосредственно за  $\text{Hg}$ .

ном ионе таллия  $1 \text{ сек} > \tau > 10^{-2} \text{ сек}$  [207]. В поле кристаллической решетки, как известно [208], возможны переходы, запрещенные для свободных ионов. Даже для решеток с центром симметрии (именно этот случай мы имеем для  $\text{KCl} \cdot \text{TlCl}$ ) в результате колебаний ионов запрет для дипольных переходов

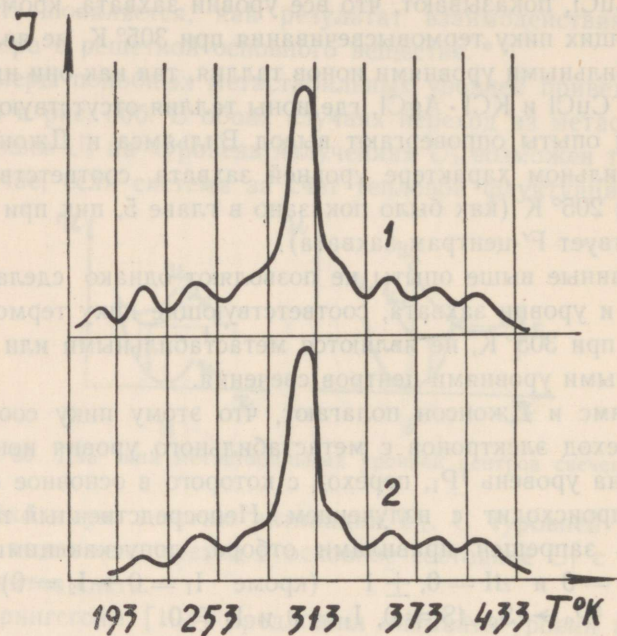


Рис. 51. Кривые термовысвечивания  $\text{KCl} \cdot \text{TlCl}$ . 1 — Сразу после возбуждения при  $150^\circ \text{K}$ . 2 — Через 10 часов после возбуждения.

между термами одинаковой четности нарушается, нарушается и правило отбора для  $\Delta l$  [208]. Поэтому следует ожидать, что в поле кристаллической решетки переходы  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^1\text{S}_0$  имеют значительно большую вероятность, чем в свободных ионах.

М. А. Ельяшевич [208] оценил вероятность подобных запрещенных переходов в поле кубической решетки и пришел к выводу, что она порядка  $10^3 \text{ сек}^{-1}$ .

Нами сравнивались две кривые термовысвечивания фосфора  $\text{KCl} \cdot \text{TlCl}$  (см. рис. 51). Первая была получена сразу же после возбуждения фосфора при  $150^\circ \text{K}$ , вторая через 10 часов

после прекращения возбуждения (все это время температура фосфора была  $150\text{--}160^\circ\text{K}$ ). Площади под пиками термовысвечивания при  $305^\circ\text{K}$  для обеих кривых оказались практически одинаковыми. Так как  $E_T$  активаторного центра захвата порядка  $0,7$  эв,  $p_0 \cong 10^{10}$  сек $^{-1}$ , то вероятность перехода  ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^1\text{P}_1$  равна  $10^{-14}$  сек $^{-1}$ . Следовательно, за счет этих переходов нельзя было ожидать уменьшения светосуммы. Однако, последняя должна была уменьшиться за счет переходов  ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^1\text{S}_0$ . Отсутствие изменения светосуммы за 10 часов говорит о том, что вероятность перехода  ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^1\text{S}_0$   $p \ll 10^{-5}$  сек $^{-1}$ , т. е. экспериментально наблюдаемая вероятность перехода в  $10^8$  раз ниже, чем ожидаемая теоретически. Вероятность перехода  ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^1\text{S}_0$  в поле кристаллической решетки оказывается также значительно меньше вероятности соответствующего перехода в свободном ионе таллия [207], в то время как должна наблюдаться обратная зависимость. Такое несоответствие теоретических соображений и данных опыта говорит об ошибочности исходного предположения о метастабильном характере активаторных уровней захвата.

Переходы  $U_2 \rightarrow U_1$  с квазистабильных уровней (рис. 50б) могут, повидимому, иметь меньшую вероятность, чем  $10^3$  сек $^{-1}$ . Однако, расчеты Вильямса и Джонсона [164] показывают, что переходы  ${}^1\text{P}_1 \rightarrow {}^1\text{S}_0$ ,  ${}^3\text{P}_1 \rightarrow {}^1\text{S}_0$ ,  ${}^3\text{P}_2 \rightarrow {}^1\text{S}_0$  и  ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^1\text{S}_0$  не запрещены принципом Франка-Кондона.

Точка зрения на активаторные уровни захвата, как метастабильные или квазистабильные уровни центров свечения, не является единственно возможной.

С. И. Вавилов высказал предположение, что центрами захвата могут служить неионизованные центры свечения [209] (см. также [63]). Эта гипотеза предполагает, что послесвечение кристаллофосфоров носит рекомбинационный характер: в результате возбуждения фосфора электрон отрывается от одного центра свечения и оказывается захваченным другим неионизованным центром свечения. Гипотеза была высказана в самом общем виде. Вопрос о том, почему неионизованный центр свечения может захватывать электроны, не обсуждался.

Как указывалось в главе 4, наиболее часто активатор входит в кристалл основного вещества с образованием твердого раствора замещения. Именно так обстоит дело и в исследованных нами щелочно-галоидных кристаллах, активированных медью, серебром и таллием.

Почему же неионизованный центр свечения может служить электронным центром захвата?

Электрон в зоне проводимости ионного кристалла следует модельно представлять себе, как электрон, перемещающийся по катионам основного вещества [1]. Грубо говоря, электрон «свободен» потому, что на каждом из катионов он обладает одинаковой энергией. Если ионизационный потенциал свободного атома металла основной решетки меньше ионизационного потенциала атома активатора, то для системы «электрон + кристалл» состояние «электрон на ионе активатора» будет обладать меньшей энергией, чем состояние «электрон на катионе основного вещества». Поэтому возможно, что около иона активатора образуется локальное состояние, для освобождения из которого электрон должен получить некоторую энергию активации. Иными словами, ионы активатора, повидимому, могут служить электронными центрами захвата. \*

Обсудим вопрос, от каких факторов зависит тепловая энергия ионизации подобных центров захвата. Ф. Д. Клемент [192] высказал мысль, что глубина активаторного уровня захвата определяется величиной нарушения, вызываемого ионом активатора в решетке основания. Если активатор образует с основанием твердый раствор замещения, то по Ф. Д. Клементу глубина активаторного уровня захвата определяется степенью

---

\* Следует отметить, что не всегда местное нарушение периодического потенциала решетки дает локальное состояние для электрона. Нарушение должно быть достаточно значительным. В ряде теоретических работ Л. Д. Ландау [81], С. И. Пекар [2] и Мотт [1] указали, каким должно быть нарушение потенциала решетки для того, чтобы локальное состояние для электрона было возможным (см. также [179]). Нарушение потенциала решетки, вызываемое ионом активатора, имеет весьма сложный характер, поэтому применить указанные в этих работах критерии образования локального состояния к интересующему нас случаю нам не удалось.

изоморфности активатора и основания: чем изоморфнее активатор и основание, тем меньшей должна быть глубина уровней захвата.

За меру изоморфности была принята величина

$$\frac{a_{\text{акт}} - a_{\text{осн}}}{a_{\text{осн}}}, \quad (a \text{ — постоянная решетки}).$$

Нами была сделана попытка несколько по-иному оценить величину  $E_T$  для активаторных центров захвата такого типа [57]. Рассмотрим два состояния кристалла с одним лишним электроном:

1) Электрон находится на ионе активатора. Это соответствует состоянию электрона на активаторном уровне захвата.

2) Электрон находится на катионе основного вещества. Это грубо соответствует состоянию электрона в зоне проводимости.

Очевидно, что глубина активаторного уровня захвата будет определяться работой, которую необходимо совершить для того, чтобы перевести систему из состояния 1 в состояние 2. Величину затрачиваемой работы можно (конечно, очень грубо) оценить из следующего цикла: \*

1) Удалим ион активатора с сидящим на нем электроном (атом активатора) из кристалла на бесконечность. Работу против электростатических сил затрачивать не придется.

2) Удалим катион основного вещества на бесконечность, затратив работу  $A_{\text{осн}}$ .

3) Удалим электрон из свободного атома активатора, затратив работу  $I_{\text{акт}}$ .

4) Присоединим этот электрон к свободному катиону, «затратив» работу —  $I_{\text{осн}}$ .

5) Введем ион активатора в кристалл на прежнее место, затратив работу —  $A_{\text{акт}}$ .

6) Введем катион с электроном в кристалл.

---

\* Похожий на этот цикл рассматривали Мотт и Герни [1] для оценки величины работы, необходимой для удаления электрона из зоны проводимости кристалла на бесконечность.

Суммарная работа, затраченная на перевод системы из состояния 1 в состояние 2, будет характеризовать глубину активаторных уровней захвата

$$E = A_{\text{осн}} - A_{\text{акт}} + I_{\text{акт}} - I_{\text{осн}}. \quad (7.1.1)$$

Таким образом, наша грубая оценка \* величины энергии активации центра захвата приводит к выводу, что  $E$  определяется двумя факторами:

- 1) Разностью ионизационных потенциалов свободных атомов активатора и металла основного вещества ( $\Delta I = I_{\text{акт}} - I_{\text{осн}}$ )
- 2) Разностью работ, затрачиваемых на удаление из кристалла катиона основного вещества и иона активатора ( $\Delta A = A_{\text{осн}} - A_{\text{акт}}$ ).

Следует отметить, что состояние 1 энергетически более выгодно, чем состояние 2 только в том случае, если  $E > 0$ . Если же  $E < 0$ , то ион активатора не может служить центром захвата.

В табл. 10 приведены первые ионизационные потенциалы атомов активатора и металлов основного вещества для всех исследованных нами фосфоров. Из таблицы следует, что во всех случаях  $\Delta I > 0$ . Что же касается второго фактора, то возможны как случаи  $\Delta A > 0$ , так и случаи  $\Delta A < 0$ .

Отметим, что грубо приближенно величина  $\Delta A$  может быть, по видимому, оценена следующим образом:

$$\Delta A = \frac{2Me^2}{a_{\text{осн}}} - \frac{2Me^2}{a_{\text{акт}}} = 2Me^2 \frac{a_{\text{акт}} - a_{\text{осн}}}{a_{\text{акт}} \cdot a_{\text{осн}}}. \quad (7.1.2)$$

Здесь  $M$  — постоянная Маделунга,  $e$  — заряд электрона,  $a_{\text{осн}}$  и  $a_{\text{акт}}$  — постоянные решетки солей основания и активатора. Таким образом, мерой  $\Delta A$  в какой-то степени может служить степень изоморфности солей активатора и основания.

---

\* Грубость оценки очевидна: мы не учитываем, например, возможность переходов электронов от катиона к катиону, хотя такая возможность безусловно существует.

Таблица 10.

	Ионизационные потенциалы эВ
Li	5,39
Na	5,14
K	4,34
Rb	4,18
Cs	3,89
Cu	7,72
Ag	7,57
Ni	7,63
Tl	6,11

Таблица 11.

Энергии тепловой ионизации активаторных центров захвата.

	a в Å	$\frac{a_{\text{акт}} - a_{\text{осн}}}{a_{\text{акт}} \cdot a_{\text{осн}}}$	$E_T^{\text{TI}}$ эВ
KCl TlCl	6,28 6,43	+ 0,037	0,72
KBr TlBr	6,58 6,67	+ 0,015	0,66
KJ TlJ	7,05 6,98	- 0,011	0,56

В гомологическом ряду  $KCl \cdot TlCl$ ,  $KBr \cdot TlBr$ ,  $KJ \cdot TlJ$  величина  $\Delta I$  остается неизменной, поэтому изменение глубины активаторных уровней захвата должно определяться изменением  $\Delta A$ . В табл. 11 приведены тепловые энергии ионизации таллиевых центров захвата, определенные нами по данным термовысвечивания. Из таблицы следует, что в ряду  $KCl \cdot TlCl$ ,  $KBr \cdot TlBr$ ,  $KJ \cdot TlJ$  тепловые энергии ионизации таллиевых центров уменьшаются, что соответствует изменению в этом ряду вели-

$$\text{чины } \frac{a_{\text{акт}} - a_{\text{осн}}}{a_{\text{акт}} \cdot a_{\text{осн}}} \cdot *$$

В ряду  $NaCl \cdot TlCl$ ,  $KCl \cdot TlCl$ ,  $RbCl \cdot TlCl$  изменение  $E_T$  таллиевых центров захвата должно определяться не только  $\Delta A$ , но и разностью ионизационных потенциалов  $\Delta I$ . В табл. 12 при-

Таблица 12.

	а в Å	$\frac{a_{\text{акт}} - a_{\text{осн}}}{a_{\text{акт}} \cdot a_{\text{осн}}}$	$I_{\text{акт}} - I_{\text{осн}}$ эВ
NaCl TlCl	5,63 6,43	+ 0,222	0,97
KCl TlCl	6,28 6,43	+ 0,037	1,77
RbCl TlCl	6,54 6,43	- 0,026	1,93

\* Так как галоидные соединения таллия кристаллизуются в решетках типа CsCl, то осуществлялся пересчет экспериментальных величин постоянной решетки на постоянные гипотетической решетки типа NaCl. Расчет производился по предложенной Л. Паулингом [210] формуле

$$\frac{d_{CsCl}}{d_{NaCl}} = \left\{ \frac{B_{CsCl}}{B_{NaCl}} \cdot \frac{M_{NaCl}}{M_{CsCl}} \right\}^{\frac{1}{n}} - 1.$$

Отношение коэффициентов отталкивания полагалось равным 8/6. Отношение постоянных Маделунга  $M_{NaCl}/M_{CsCl} = 1,748/1,763$ . При обычном выборе  $n = 9$ ,  $a_{NaCl} = 2d_{NaCl} = 2d_{CsCl} \cdot 0,964$ . Законность такого пересчета подтверждается экспериментальными данными [211].

ведены величины  $\frac{a_{\text{акт}} - a_{\text{осн}}}{a_{\text{акт}} \cdot a_{\text{осн}}}$  и  $\Delta I$  для этих систем. Из таб-

лицы следует, что в этом гомологическом ряду  $\frac{a_{\text{акт}} - a_{\text{осн}}}{a_{\text{акт}} \cdot a_{\text{осн}}}$  уменьшается, а  $\Delta I$  растет, т. е. факторы, определяющие глубину уровней захвата, влияют в противоположных направлениях.

Как уже упоминалось, в области температур от  $130^\circ \text{K}$  до  $500^\circ \text{K}$  мы не обнаружили таллиевых пиков термовысвечивания в  $\text{NaCl} \cdot \text{TlCl}$  и  $\text{NaBr} \cdot \text{TlBr}$ .

В соответствии со значительно меньшей для этих систем величиной  $\Delta I$  по сравнению с  $\Delta I$  для  $\text{KCl} \cdot \text{TlCl}$  можно думать, что таллиевые пики термовысвечивания в  $\text{NaCl} \cdot \text{TlCl}$  и тем более в  $\text{NaBr} \cdot \text{TlBr}$  должны лежать при температурах, меньших  $130^\circ \text{K}$ .

Таблица 13.

	$I_{\text{акт}} - I_{\text{осн}}$ эВ
$\text{NaCl} \cdot \text{CuCl}$	2,58
$\text{NaCl} \cdot \text{AgCl}$	2,44
$\text{NaCl} \cdot \text{TlCl}$	0,97
$\text{KCl} \cdot \text{CuCl}$	3,38
$\text{KCl} \cdot \text{AgCl}$	3,23
$\text{KCl} \cdot \text{TlCl}$	1,77

В табл. 13 приведена величина  $\Delta I$  для ряда щелочно-галогидных кристаллов, активированных медью, серебром и таллием. Эта таблица свидетельствует, что  $\Delta I$  для фосфоров, активированных медью и серебром, значительно больше, чем для фос-

форов, активированных таллием. Поэтому следует думать, что ионы  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Cu}^+$  также должны служить центрами захвата для электронов и при этом более стабильными, чем ионы  $\text{Tl}^+$ .

Действительно, еще в 1930 году Смакула обнаружил в рентгенизированных кристаллах  $\text{NaCl} \cdot \text{AgCl}$  полосы добавочного поглощения, отсутствовавшие в рентгенизированных кристаллах чистого  $\text{NaCl}$  [212]. Подобные полосы поглощения наблюдал также А. С. Топорец в аддитивно окрашенных щелочно-галоид-

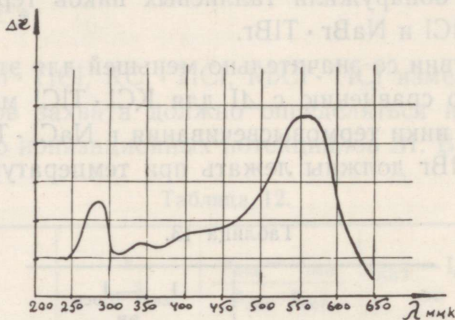


Рис. 52. Добавочное поглощение монокристалла  $\text{KCl} \cdot \text{AgCl}$ .

ных кристаллах, содержащих незначительные примеси  $\text{AgCl}$  и  $\text{CuCl}$  [213, 214].

Более подробно активаторные полосы добавочного поглощения исследованы в послевоенных работах М. Л. Кацем [17—19] и рядом зарубежных исследователей [216—219].

Оставалось, однако, неясным, почему активаторные центры захвата, соответствующие этим полосам, никак не проявляются в термовысвечивании.

Нами была высказана гипотеза, что для освобождения электронов из подобных центров захвата необходимы слишком высокие температуры, при которых имеет место сильное температурное тушение [57]. Эта гипотеза получила подтверждение при исследовании термического обесцвечивания активированных кристаллов [29].

На рис. 52 приведен спектр добавочного поглощения фосфора  $\text{KCl} \cdot \text{AgCl}$ . В соответствии с данными ряда работ

[217, 17, 220], в этом фосфоре наблюдается относительно сильная полоса добавочного поглощения при 340 мкм, отсутствующая в чистом KCl. Эта полоса может быть приписана поглощению активаторных центров захвата [216, 217, 17].

На рис. 53 приведена кривая термообесцвечивания KCl · AgCl для полосы поглощения 340 мкм. Сравнение этой кривой с

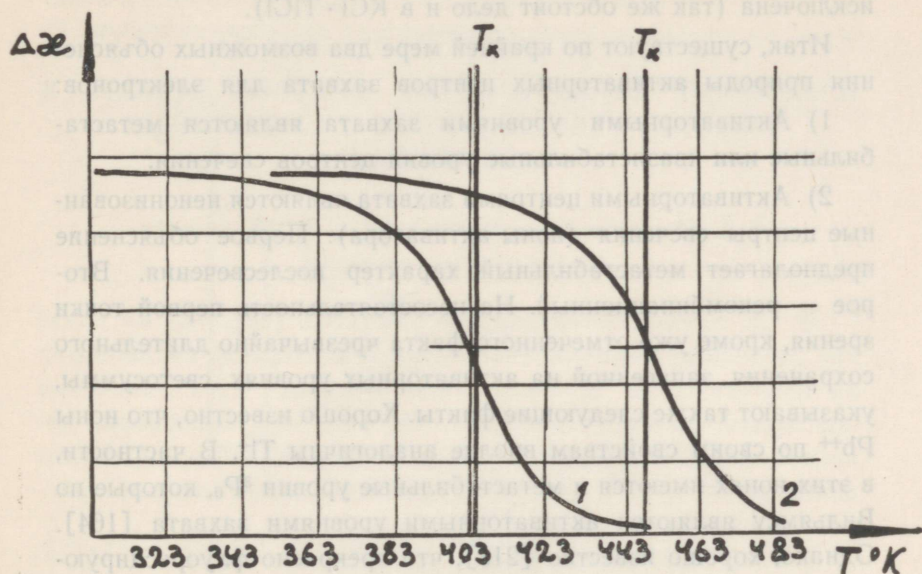


Рис. 53. Кривые термического обесцвечивания: 1 — KCl в F-полосе (555 мкм). 2 — KCl · AgCl в полосе 340 мкм.

$\Delta x_m(T)$  для F-полосы в KCl показывает, что  $T_k^{Ag}$  на несколько десятков градусов больше, чем  $T_k^F$ . В KCl · AgCl даже в области F-пика термовысвечивания наблюдается сильное температурное тушение. Поэтому нет ничего удивительного, что на кривой термовысвечивания отсутствует активаторный пик, который должен был бы наблюдаться, как показывают данные термообесцвечивания, при еще более высоких температурах.

Следует отметить, что в KCl · AgCl при малых концентрациях Ag имеет место внутреннее температурное ту-

шение. Действительно, область спада  $\Delta\lambda_m(T)$  для F-полосы в KCl хорошо совпадает с положением F-пика термовысвечивания в KCl · AgCl, а  $E_T^F$ , определенная по данным термовысвечивания, хорошо совпадает с данными Смакулы, полученными для аддитивно окрашенных кристаллов KCl, где возможность существования процессов, аналогичных внешнему тушению, исключена (так же обстоит дело и в KCl · TlCl).

Итак, существуют по крайней мере два возможных объяснения природы активаторных центров захвата для электронов:

1) Активаторными уровнями захвата являются метастабильные или квазистабильные уровни центров свечения.

2) Активаторными центрами захвата являются неионизованные центры свечения (ионы активатора). Первое объяснение предполагает метастабильный характер послесвечения. Второе — рекомбинационный. На несостоятельность первой точки зрения, кроме уже отмеченного факта чрезвычайно длительного сохранения запасенной на активаторных уровнях светосуммы, указывают также следующие факты. Хорошо известно, что ионы  $Pb^{++}$  по своим свойствам вполне аналогичны  $Tl^+$ . В частности, в этих ионах имеются и метастабильные уровни  $^3P_0$ , которые по Вильямсу являются активаторными уровнями захвата [164]. Однако, хорошо известно [218], что прекрасно флуоресцирующие кристаллы KCl ·  $PbCl_2$  не дают фосфоресценции. Этот факт не согласуется с гипотезой о метастабильном характере активаторных уровней захвата.

Мы исследовали термовысвечивание полиактиваторного фосфора KCl · AgCl · TlCl. Оказалось, что при освобождении электронов с таллиевых уровней захвата свечение фосфора хотя бы частично специфично по спектральному составу для ионов серебра [57, 30]. Эти опыты можно рассматривать, как прямое доказательство несостоятельности гипотезы о метастабильном характере таллиевых уровней захвата.

Таким образом, можно думать, что активаторными центрами захвата в щелочно-галогидных кристаллофосфорах служат не-



## ГЛАВА 8

# ИЗМЕНЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ЦЕНТРОВ ЗАХВАТА В ГОМОЛОГИЧЕСКИХ РЯДАХ И СМЕШАННЫХ КРИСТАЛЛАХ

### § 1. Изменение характеристик центров захвата в гомологических рядах.

Ф. Д. Клемент неоднократно указывал [221, 76] на влияние различных факторов (например, концентрации активатора) на энергетические характеристики фосфора через изменения постоянной решетки кристалла. От величины постоянной решетки могут зависеть поглощение основного вещества, поглощение и излучение в центре свечения, энергия активации температурного тушения и т. д.

В этой главе мы рассмотрим зависимость одной из энергетических характеристик фосфора — энергии тепловой ионизации центров захвата — от величины постоянной решетки.

Наибольшие изменения постоянной решетки имеют место в гомологических рядах при переходе от одного члена к другому. Поэтому прежде всего мы рассмотрим вопрос об изменении  $E_T$  для центров разного типа в гомологических рядах (§ 1).

Меньшие изменения постоянной решетки наблюдаются в смешанных кристаллах при постепенном изменении процентного содержания компонент. Изменение  $E_T$  в смешанных щелочно-галоидных кристаллах также будет рассмотрено в этой главе (§ 2).

Наконец, еще меньшие изменения постоянной решетки возникают в смешанных кристаллах, одна из компонент которых

представляет собой малую примесь активатора. Влияние концентрации активатора на характеристики центров захвата будет рассмотрено в § 3.

Каким образом изменение постоянной решетки может влиять на энергетические характеристики фосфора?

В зонном приближении одной из основных характеристик фосфора является ширина зоны запрещенных значений энергии. В щелочно-галлоидных кристаллах переход электрона из запол-

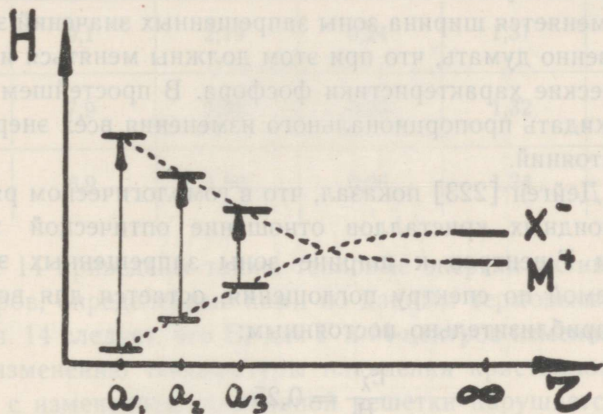


Рис. 54. Изменения ширины зоны запрещенных энергий при изменении постоянной решетки.

ненной зоны в зону проводимости можно рассматривать как переход электрона от иона галлоида  $X^-$  к пространственно удаленному от него иону металла  $M^+$  [1]. Таким образом, заполненная зона связана с уровнями  $X^-$ , а зона проводимости с уровнями  $M^+$ . На рис. 54 схематически показано изменение энергии  $X^-$  и  $M^+$  при изменении постоянной решетки. Хорошо видно, что при увеличении постоянной решетки расстояние между уровнями  $X^-$  и  $M^+$ , соответствующее ширине зоны запрещенных значений энергии, уменьшается. Зависимость ширины зоны запрещенных значений энергии  $H$  от постоянной решетки ( $a$ ) в некоторых простейших случаях может быть рассчитана мето-

дами квантовой механики. В известной модели Кронига-Пенни [88] получается следующая зависимость  $H$  от  $a$ :

$$H = \frac{A}{a^2}, \quad \text{где } A = \frac{2\pi h^2}{m}. \quad (8.1.1)$$

В наиболее чистом виде зависимость  $H(a)$  можно наблюдать, изменяя величину постоянной решетки за счет внешнего всестороннего давления. В недавно появившейся работе Хеллера [222] показано, что при увеличении внешнего давления  $H$  кристалла  $CdS$  увеличивается. Если с изменением постоянной решетки меняется ширина зоны запрещенных значений энергии, то естественно думать, что при этом должны меняться и другие энергетические характеристики фосфора. В простейшем случае можно ожидать пропорционального изменения всех энергетических расстояний.

М. Ф. Дейген [223] показал, что в гомологическом ряду щелочно-галоидных кристаллов отношение оптической энергии активации  $F$ -центров к ширине зоны запрещенных энергий, определяемой по спектру поглощения, остается для всех кристаллов приблизительно постоянным:

$$\frac{E_\lambda^F}{H} = 0,25. \quad (8.1.2)$$

В таблице 14 приведены  $H$  и  $E_\lambda$  для  $F$  и  $M$ -центров. Из приведенных данных следует, что для  $M$ -центров

$$\frac{E_\lambda^M}{H} = 0,18. \quad (8.1.3)$$

Таким образом, действительно, в некоторых случаях энергетические характеристики кристалла изменяются пропорционально изменению ширины зоны запрещенных значений энергии. Это приводит, в частности, к тому, что и оптические энергии активации центров захвата изменяются (как и  $H$ ) обратно пропорционально квадрату постоянной решетки (закон Мольво):

$$\begin{aligned} E_\lambda^F \cdot a^2 &= \text{const}, \\ E_\lambda^M \cdot a^2 &= \text{const}. \end{aligned} \quad (8.1.4)$$

Таблица 14.

	$H_{\text{ЭВ}}$	$E_{\lambda}^F$ ЭВ	$\frac{E_{\lambda}^F}{H}$	$E_{\lambda}^M$ ЭВ	$\frac{E_{\lambda}^M}{H}$
NaCl	9,2	2,65	0,29	1,72	0,19
NaBr	9,6	2,29	0,24	1,61	0,17
KCl	9,1	2,19	0,24	1,51	0,17
KBr	7,9	1,96	0,25	1,32	0,18
KJ	6,9	1,80	0,26	1,24	0,18

В табл. 14 приведены также тепловые энергии активации F и M-центров, определенные нами по данным термовысвечивания. Из табл. 14 следует, что  $E_T$  для F и M-центров изменяются симбатно изменению температуры плавления кристаллов. Параллелизм с изменением постоянной решетки нарушается [168].\* Таким образом, для тепловых энергий ионизации известное соотношение Мольво не применимо. Следует указать, что переход к более тяжелым анионам значительно сильнее влияет на  $E_T$  F и M-центров, чем переход к более тяжелым катионам.

## § 2. Центры захвата в смешанных кристаллах.

Большой интерес представляет вопрос о структуре центров захвата в фосфорах, основное вещество которых представляет собой смешанный кристалл. Такие системы до сих пор исследо-

\* Эта закономерность согласуется с тем фактом, что и другие тепловые характеристики кристаллов, например, энергия активации для диффузии пустых узлов  $U$  (см. стр. 97), в гомологическом ряду следуют за  $T_{пл}$ , а не за  $a$  [77].

ваны мало. В нескольких работах, появившихся в самое последнее время, исследованы F-полосы добавочного поглощения в смешанных кристаллах  $KCl \cdot KBr$  и  $KCl \cdot RbCl$  [224—226]. В этих работах наблюдалось плавное смещение максимума F-полосы при изменении процентного содержания одной из компонент.

Тепловые характеристики центров захвата в смешанных щелочно-галлоидных кристаллах были исследованы автором [57, 168]. При исследовании зависимости термовысвечивания

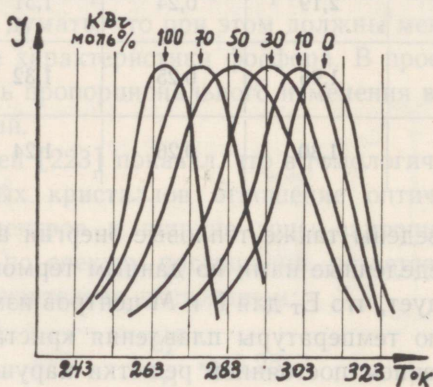


Рис. 55. Кривые термовысвечивания  $KCl \cdot KBr \cdot TlCl$  при разных содержаниях  $KBr$ .

щелочно-галлоидных фосфоров от концентрации активатора (см. § 3) нам удалось получить фосфоры  $KCl \cdot TlCl$  и  $KBr \cdot TlBr$ , в которых один из пиков термовысвечивания почти в 10 раз интенсивнее остальных. Благодаря этому можно было легко следить за поведением этого пика в смешанных кристаллах  $KCl \cdot KBr \cdot TlCl$  при изменении содержания  $KBr$ . Рентгеноструктурный анализ, выполненный в Тартуском Госуниверситете А. Паэ, показал, что исследованные нами фосфоры представляют собой однофазные смешанные кристаллы, постоянная решетки которых при увеличении содержания  $KBr$  изменяется в соответствии с законом Вегарда [227].

Кривые термовысвечивания смешанных кристаллов  $KCl \cdot KBr \cdot TlCl$  с 0, 10, 30, 50, 70, и 100 моль%  $KBr$  приведены на рис. 55. Хорошо выражено постепенное смещение пика термовысвечивания при увеличении содержания  $KBr$  в сторону низких температур. Это смещение никак нельзя объяснить наложением пиков  $KCl \cdot TlCl$  и  $KBr \cdot TlBr$ . Об этом свидетельствует сравнение полученных нами кривых термовысвечивания смешанного кристалла  $KCl \cdot KBr \cdot TlCl$  и механической смеси  $KCl \cdot TlCl$  и  $KBr \cdot TlBr$ . Как видно из рис. 56, в механической

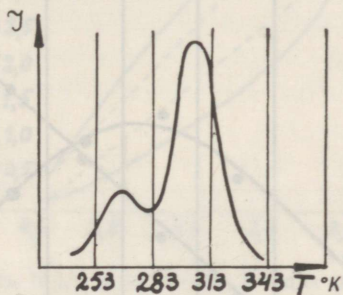


Рис. 56. Кривая термовысвечивания механической смеси  $KCl \cdot TlCl$  и  $KBr \cdot TlBr$ .

смеси имеются два хорошо разрешенные пика при  $305^\circ K$  и  $265^\circ K$ , соответствующие активаторным центрам захвата в  $KCl \cdot TlCl$  и  $KBr \cdot TlBr$ . Отметим, что плавное смещение активаторного пика при изменении содержания  $KBr$  убеждает нас, что пики  $305^\circ K$  в  $KCl \cdot TlCl$  и  $265^\circ K$  в  $KBr \cdot TlBr$  имеют одинаковую природу.

Наибольший интерес, кроме смещения пика термовысвечивания при варьировании содержания  $KBr$ , представляет своеобразное поведение его полуширины. На рис. 57 приведена зависимость  $T_m$  и  $\delta$  пиков термовысвечивания от содержания  $KBr$ . Из рис. 57 следует, что полуширина пиков  $KCl \cdot KBr \cdot TlCl$  при изменении содержания  $KBr$  проходит через максимум при примерно равных содержаниях  $KCl$  и  $KBr$ . В фосфоре  $KCl \cdot KBr \cdot TlCl$  с 50 моль%  $KBr$  полуширина более чем в полтора раза превосходит  $\delta$  пиков в фосфорах  $KCl \cdot TlCl$  и

КВг · ТlВг. Этот эффект значительно больше возможных погрешностей опыта. Форма пиков термовысвечивания в КСl · КВг · ТlСl с 50 моль% КВг отличается от формы пиков в однокомпонентных фосфорах. Отметим, например, что в смешанном кристалле плохо выражена характерная асимметрия пика, имеющая место для всех пиков термовысвечивания в

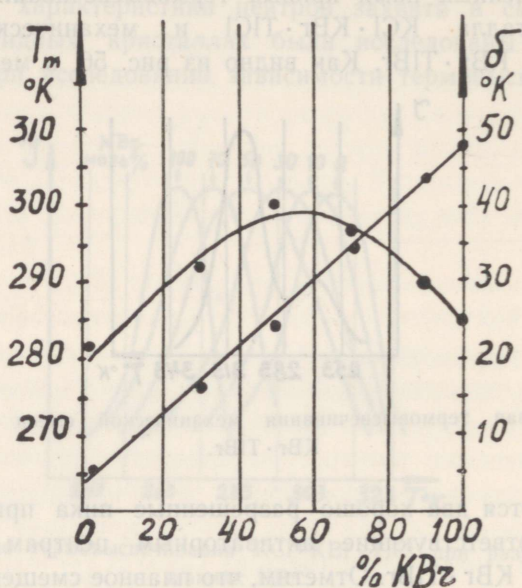


Рис. 57. Зависимость  $T_m$  и  $\delta$  пиков термовысвечивания в смешанных кристаллах КСl · КВг · ТlСl от содержания КВг.

однокомпонентных щелочно-галогидных фосфорах. На рис. 58 приведены зависимости  $\ln \frac{I}{n}$  и  $\ln \frac{I}{n^2}$  от  $T^{-1}$  для этого фосфора.

Ни в том, ни в другом случае эта зависимость не может быть представлена прямой линией. Между тем, для фосфоров КСl · ТlСl  $\ln(I/n)$  линейно зависит от  $T^{-1}$  (см. главу 9).

Все эти факты наводят на мысль, что в смешанном кристалле пик термовысвечивания имеет какую-то структуру. Особенно убедительно этот вывод подтверждается поведением пика тер-

мовысвечивания при затухании возбужденного фосфора перед измерением кривой термовысвечивания. На рис. 59 приведены кривые термовысвечивания фосфора  $KCl \cdot KBr \cdot TlCl$  с

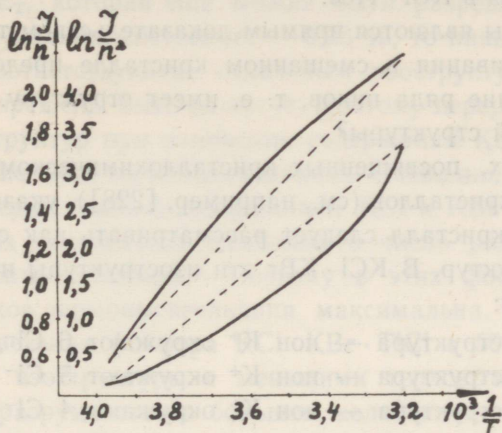


Рис. 58. Зависимость  $\ln I/n$  и  $\ln I/n^2$  от  $T^{-1}$  для пика термовысвечивания в  $KCl \cdot KBr \cdot TlCl$  с 50 моль%  $KBr$ .

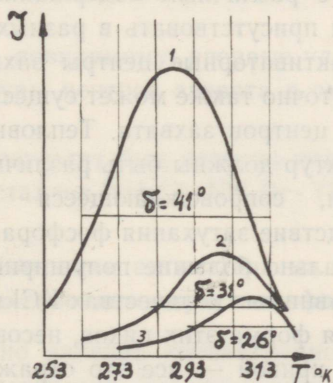


Рис. 59. Кривые термовысвечивания  $KCl \cdot KBr \cdot TlCl$  с 50 моль%  $KBr$ . 1 — Сразу после возбуждения. 2 — Через 10 мин. 3 — Через 15 мин.

50 моль%  $KBr$ , полученные после затухания этого фосфора в течение разного времени при  $240^\circ K$ . Из приведенного рисунка следует, что при уменьшении  $n_{i0}$  пик термовысвечивания сдви-

гается в сторону высоких температур. Особенно интересно, что это смещение сопровождается у м е н ь ш е н и е м полуширины пика. Полуширина постепенно приближается к  $\delta$  пика термовысвечивания в  $KCl \cdot TlCl$ .

Эти опыты являются прямым доказательством того, что пик термовысвечивания в смешанном кристалле представляет собой наложение ряда пиков, т. е. имеет структуру. Какова же природа этой структуры?

В работах, посвященных кристаллохимическому изучению смешанных кристаллов (см., например, [228]), указывалось, что смешанный кристалл следует рассматривать как совокупность ряда изоструктур. В  $KCl \cdot KBr$  эти изоструктуры имеют следующий смысл:

- 1-я изоструктура — ион  $K^+$  окружают 6  $Cl^-$ ,
- 2-я изоструктура — ион  $K^+$  окружают 5  $Cl^-$  и 1  $Br^-$ ,
- 3-я изоструктура — ион  $K^+$  окружают 4  $Cl^-$  и 2  $Br^-$ ,
- · · · ·
- 7-я изоструктура — ион  $K^+$  окружают 6  $Br^-$ .

В кристаллах с различным содержанием компонент изоструктуры должны присутствовать в разных количествах. Очевидно, что если активаторные центры захвата представляют собой ионы  $Tl^+$ , то точно также может существовать 7 изоструктур активаторных центров захвата. Тепловые энергии активации таких изоструктур должны быть различны. Смещение пика термовысвечивания, сопровождающееся у м е н ь ш е н и е м полуширины, вследствие затухания фосфора перед термовысвечиванием, ненормально большие полуширины пиков термовысвечивания при сравнимых количествах  $KCl$  и  $KBr$  в смешанном кристалле, сложная форма этих пиков, несовпадающая с обычной теоретической кривой — все это отражает наличие таких изоструктур центров захвата в смешанных кристаллах.

Можно думать, что плавное смещение пиков термовысвечивания является результатом перераспределения числа различных изоструктур центров захвата при изменении содержания  $KBr$ . Грубо можно считать, что разность тепловых энергий активации двух соседних изоструктур равна  $1/6$  разности  $E_T$  актива-

торных центров захвата в  $KCl \cdot TiCl$  и  $KBr \cdot TiBr$ . Как было показано выше, в  $KCl \cdot TiCl$   $E_T = 0,72$  эв, в  $KBr \cdot TiBr$  — 0,66 эв. Поэтому  $\frac{1}{6}\Delta E_T \cong 0,01$  эв. Так как минимальная разность  $\Delta E_T$ , которая еще может быть разрешена методом термовысвечивания, составляет  $\sim 0,03$  эв, то пики термовысвечивания, соответствующие отдельным изоструктурам центров захвата, разрешены быть не могут. Поэтому перераспределение числа изоструктур при изменении содержания  $KBr$  дает плавное смещение пика термовысвечивания. Очевидно, что в фосфорах с примерно равным содержанием  $KCl$  и  $KBr$  присутствует в сравнимых количествах наибольшее число различных изоструктур центров захвата.\* Поэтому в этих фосфорах полуширина пиков термовысвечивания максимальна. При затухании послесвечения фосфора  $KCl \cdot KBr \cdot TiCl$  с 50 моль%  $KBr$  при  $240^\circ K$  изоструктуры с меньшими тепловыми энергиями ионизации разрушаются в большем количестве, чем изоструктуры с большими  $E_T$ . Поэтому после затухания кривая термовысвечивания соответствует освобождению электронов с меньшего числа изоструктур центров захвата, а пик термовысвечивания сужается.

Таким образом, повидимому, впервые удалось выделить отдельные изоструктуры центров захвата в смешанных кристаллах.

Аналогичный результат был недавно получен Л. Я. Уйбо и И. Яэком для кристаллов  $NH_4Cl \cdot NH_4Br \cdot TiCl$  [265].

### § 3. Влияние концентрации активатора на термовысвечивание щелочно-галогидных кристаллофосфоров.

Широко известно явление концентрационного уменьшения длительности послесвечения. Убедительного объяснения это явление не получило до сих пор. Как указал Ф. Д. Клемент [221],

\* В фосфоре  $KCl \cdot KBr \cdot TiCl$  с 50 моль%  $KBr$  в наибольшем количестве должны содержаться изоструктуры  $3Cl^-$ ,  $3Br^-$ . В несколько меньших количествах должны содержаться изоструктуры  $4Cl^-$ ,  $2Br^-$  и  $2Cl^-$ ,  $4Br^-$ . В фосфоре  $KCl \cdot KBr \cdot TiCl$  с 10 моль%  $KBr$  практически могут существовать только две изоструктуры  $6Cl^-$  и  $5Cl^-$ ,  $1Br^-$ .

одной из причин концентрационного уменьшения длительности послесвечения может служить зависимость энергии тепловой ионизации центров захвата от концентрации активатора. По мысли Ф. Д. Клемента концентрация активатора должна влиять на  $E_T$  уровней захвата через изменение величины постоянной решетки кристалла. Как следует из многочисленных рентгеноструктурных исследований (см., например, [108, 109]), активатор, вводимый в основное вещество, действительно изменяет постоянную решетки кристалла. Весь вопрос заключается в том,

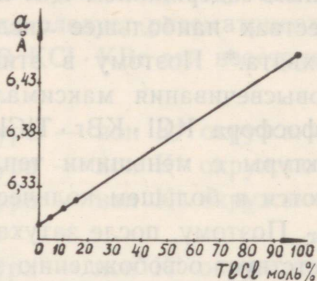


Рис. 60. Изменение постоянной решетки в  $KCl \cdot TlCl$  при увеличении содержания  $TlCl$  по [211].

достаточно ли велики эти изменения для того, чтобы оказать ощутимое влияние на величину  $E_T$  центров захвата.

Для оценки величины ожидаемого эффекта нами были использованы данные об изменении глубины уровней захвата при изменении постоянной решетки в гомологических рядах и при всестороннем давлении [57]. Величина  $\Delta a$ , наблюдающаяся при введении в кристалл определенной концентрации активатора, бралась из данных рентгеноструктурного анализа [211] (см. рис. 60). Из рис. 60 следует, что при изменении концентрации активатора в  $KCl \cdot TlCl$  от 0 моль% до 5 моль% изменение постоянной решетки  $\Delta a$  не превосходит 0,0075 Å. При подобных изменениях величины  $\Delta a$  в гомологических рядах и при всестороннем давлении  $E_d$  для F-центров в щелочно-галоидных кристаллах изменяется не более, чем на 0,005 эв. Изменение тепловой энергии ионизации должно быть того же порядка. Из-

менение  $E_T$  при увеличении концентрации активатора можно было бы попытаться исследовать методом термовысвечивания.

Изменение  $E_T$  должно было бы в этом случае проявиться в смещении соответствующих пиков. Так как в щелочно-галогидных кристаллах вероятность повторных захватов мала (см. главу 9), то

$$T_m = \frac{E_T}{k} \frac{1}{\ln \left( \frac{P_0}{\beta_0} \delta_m \right)}. \quad (8.3.1)$$

Следовательно,  $\Delta T_m = V \Delta E_T$ . В условиях наших опытов для F-центров  $V = 5 \cdot 10^2$ , поэтому при  $\Delta E_T = 0,005$  эв  $\Delta T_m \cong 2^\circ \text{K}$ . Как указывалось выше, применявшаяся нами экспериментальная установка позволяла определять  $T_m$  с точностью до 3—5° K. Таким образом, подобное концентрационное изменение глубины уровней захвата должно лежать на пределе возможностей нашей методики.

К такому результату мы приходим, если изменение  $E_T$  рассматривать, как следствие изменения средней величины постоянной решетки кристалла. Можно, однако, думать, что ионам активатора энергетически выгодно располагаться поблизости от пустых узлов решетки, служащих центрами захвата для электронов. В этом случае можно ожидать, что концентрация активатора будет оказывать большее влияние на глубину уровней захвата, чем это следует из приведенной выше грубой оценки. Поэтому все же можно надеяться экспериментально обнаружить смещение пиков термовысвечивания при изменении концентрации активатора.

Соответствующие опыты были осуществлены нами под руководством Ф. Д. Клемента еще в 1951 году [56, 221]. Было обнаружено незначительное смещение (на 10—15° K) пиков термовысвечивания  $\text{KCl} \cdot \text{TlCl}$  в сторону низких температур при увеличении концентрации активатора от 0,005 до 5 моль%. Позднее этот вопрос исследовался более подробно [57, 177]. На рис. 61 приведены кривые термовысвечивания ряда фосфоров  $\text{KCl} \cdot \text{TlCl}$  с разной концентрацией активатора (возбужде-

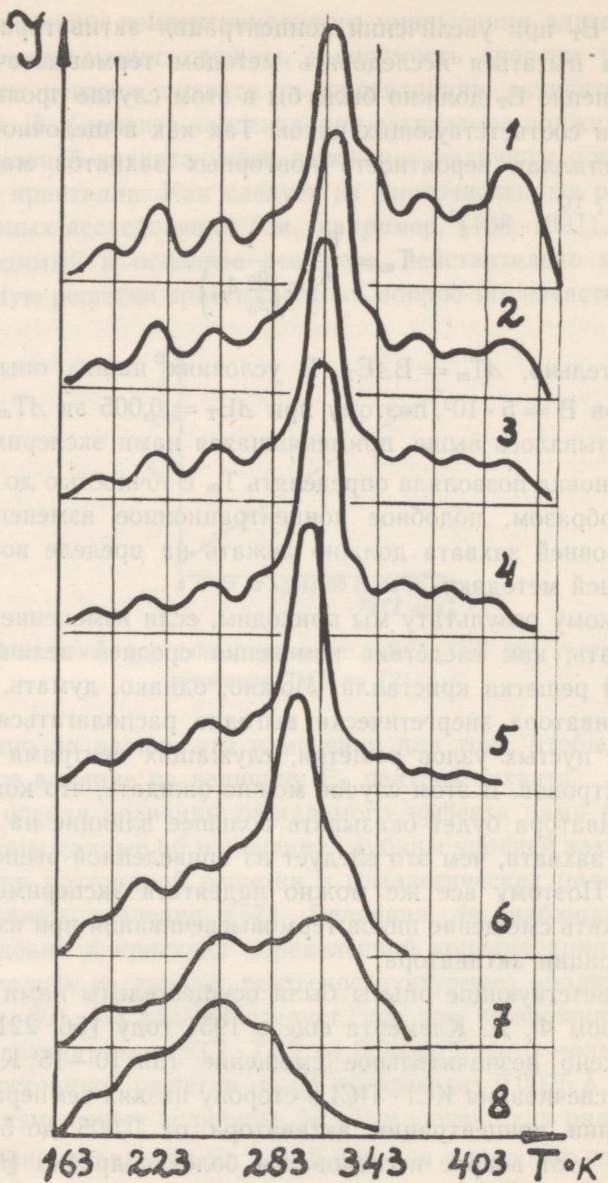


Рис. 61. Кривые термовысвечивания  $KCl \cdot TiCl$  с разной концентрацией  $TiCl$ : 1) 0,01; 2) 0,033; 3) 0,1; 4) 0,33; 5) 0,66; 6) 1,0; 7) 2,5; 8) 5,0 моль%.

ние осуществлялось алюминиевой искрой). В табл. 15 приведен масштаб по оси I для кривых термовысвечивания рис. 61.\*

Как же влияет концентрация активатора на термовысвечивание фосфоров  $KCl \cdot TlCl$ ?

Таблица 15.

Концентрация $TlCl$ моль %	Масштаб по оси I,
	В 1 делении — $\frac{\text{квант}}{\text{сек} \cdot \text{см}^2}$
0,01	$1,2 \cdot 10^7$
0,03	$5 \cdot 10^7$
0,10	$1 \cdot 10^8$
0,33	$0,3 \cdot 10^9$
0,66	$0,5 \cdot 10^9$
1,00	$0,62 \cdot 10^9$
2,50	$0,62 \cdot 10^9$
5,00	$0,25 \cdot 10^9$

На рис. 62 приведена зависимость интегральной светосуммы \*\* фосфоров  $KCl \cdot TlCl$  от концентрации  $TlCl$ . Из этого рисунка следует, что интегральная светосумма при увеличении (с) проходит через максимум. Оптимальная для интегральной светосуммы концентрация порядка 1,0 моль%. Следует отметить,

\* Для определения относительной яркости свечения фосфоров с разной концентрацией  $TlCl$ , имеющих различный спектральный состав излучения, применялся «спектральный трансформатор» (раствор красителя «роза бенгальская», для которого квантовый выход свечения не зависит от длины волны возбуждающего света [229]). Использованный нами фотоэлектрический фотометр был проградуирован в абсолютных единицах, что позволяло оценивать абсолютные величины световых потоков с  $1 \text{ см}^2$  светящейся поверхности.

\*\* Светосумма, запасенная на всех уровнях захвата.

что для свечения в момент возбуждения по данным Н. И. Ивановой [109] оптимальная концентрация несколько выше. Этот факт отражает давно известную закономерность, что оптимальная концентрация для длительного послесвечения всегда меньше, чем для кратковременного свечения (см. например, [230]).

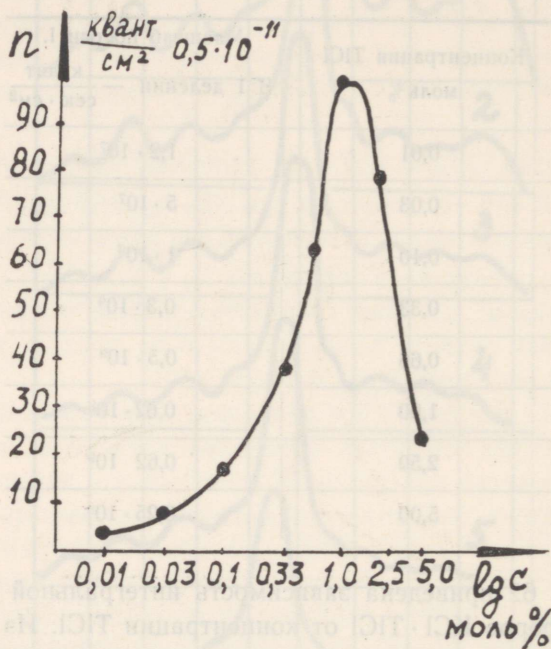


Рис. 62. Зависимость интегральной светосуммы, запасаемой в  $\text{KCl} \cdot \text{TlCl}$ , от концентрации активатора.

На рис. 63 приведена зависимость светосумм, запасаемых на уровнях захвата определенной глубины, от концентрации активатора. Хорошо видно, что для разных уровней захвата оптимальные концентрации активатора различны, что и проявляется в наблюдаемом (см. рис. 61) перераспределении высот пиков термовысвечивания при изменении концентрации активатора. В качестве основной тенденции можно отметить, что оптимальная концентрация активатора тем меньше, чем больше

$T_m$  пика термовысвечивания. Для пика при  $410^\circ\text{K}$   $c_{\text{opt}} = 0,1$  моль%; для пика при  $305^\circ\text{K}$   $c_{\text{opt}} = 1,0$  моль%; для пика при  $250^\circ\text{K}$   $c_{\text{opt}} = 2,5$  моль%.

Таким образом, основной концентрационный эффект состоит в перераспределении высот пиков термовысвечивания при

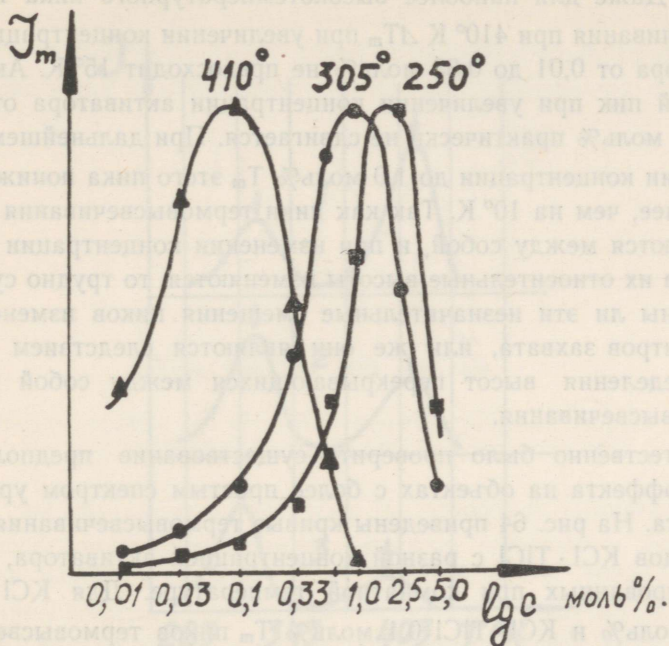


Рис. 63. Зависимость светосуммы, запаасаемой на отдельных уровнях захвата в  $\text{KCl} \cdot \text{TlCl}$ , от концентрации активатора.

изменении концентрации активатора. С ростом концентрации это перераспределение обычно происходит в пользу низкотемпературных пиков.\*

Как видно из рис. 61, при больших концентрациях активатора пики термовысвечивания разрешаются несколько хуже,

\* Отметим, однако, что имеются и некоторые отступления от этого правила. Пик  $305^\circ\text{K}$ , например, при больших концентрациях  $\text{TlCl}$  уменьшается с ростом концентрации активатора быстрее, чем пик  $325^\circ\text{K}$ .

чем при малых. Это связано, повидимому, с увеличением ширины пиков термовысвечивания при увеличении концентрации активатора.

Из рис. 61 следует, что смещение максимума термовысвечивания при изменении концентрации активатора весьма невелико. Даже для наиболее высокотемпературного пика термовысвечивания при  $410^\circ\text{K}$   $\Delta T_m$  при увеличении концентрации активатора от 0,01 до 0,33 моль% не превосходит  $15^\circ\text{K}$ . Активаторный пик при увеличении концентрации активатора от 0,01 до 0,1 моль% практически не сдвигается. При дальнейшем увеличении концентрации до 1,0 моль%  $T_m$  этого пика понижается не более, чем на  $10^\circ\text{K}$ . Так как пики термовысвечивания перекрываются между собой, и при изменении концентрации активатора их относительные высоты изменяются, то трудно судить, вызваны ли эти незначительные смещения пиков изменением  $E_T$  центров захвата, или же они являются следствием перераспределения высот перекрывающихся между собой пиков термовысвечивания.

Естественно было проверить существование предполагаемого эффекта на объектах с более простым спектром уровней захвата. На рис. 64 приведены кривые термовысвечивания трех образцов  $\text{KCl} \cdot \text{TlCl}$  с разной концентрацией активатора, рентгенизированных при комнатной температуре. Для  $\text{KCl} \cdot \text{TlCl}$  0,01 моль% и  $\text{KCl} \cdot \text{TlCl}$  0,1 моль%  $T_m$  пиков термовысвечивания в пределах погрешности опыта совпадают,  $T_m$  пиков в  $\text{KCl} \cdot \text{TlCl}$  0,66 моль% смещены в сторону низких температур. Пик, соответствующий F-центрам, смещен примерно на  $12^\circ\text{K}$ , пик, соответствующий M-центрам, — на  $8^\circ\text{K}$ . Таким образом, смещение пиков термовысвечивания не может быть полностью объяснено их наложением друг на друга.

После нас смещение пиков термовысвечивания при изменении концентрации активатора наблюдали также М. Л. Кац (для  $\text{NaCl} \cdot \text{AgCl}$  [16]) и Р. Бьюб (для  $\text{ZnS} \cdot \text{MnS}$  [231]). По их измерениям  $\Delta T_m \cong 25^\circ\text{K}$ . Следует отметить, однако, что перекрытие пиков термовысвечивания в их опытах было весьма значи-

тельным и авторами не учитывалось. Поэтому их результат явно завышен.

Результаты наших опытов позволяют утверждать, что при изменении концентрации  $TiCl$  от 0,01 моль% до 1 моль% изменение тепловой энергии активации F-центров в  $KCl \cdot TiCl$  не превосходит 0,02 эв.\*

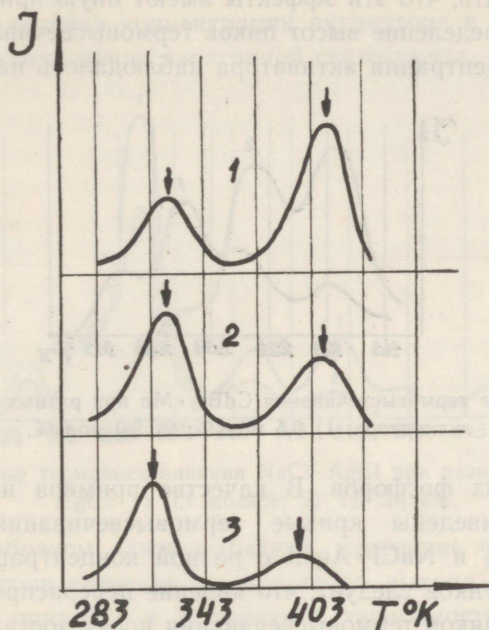


Рис. 64. Кривые термовысвечивания рентгенизированных кристаллов  $KCl \cdot TiCl$  при разных концентрациях  $TiCl$ : 1) 0,01 моль%; 2) 0,1 моль%; 3) 0,66 моль%.

Таким образом, экспериментально наблюдаемая величина изменения тепловой энергии активации если и превосходит  $\Delta E_T$ , полученное в результате грубой оценки, то очень незначительно.

\* Отметим, что мы не учитываем возможного влияния температурного тушения на положение  $T_m$ . Поэтому действительное значение  $\Delta T_m$  может быть еще меньше.

Представляется очевидным, что такое небольшое изменение энергии тепловой ионизации не может привести к значительному концентрационному уменьшению длительности послесвечения. Изменением  $E_T$  с концентрацией активатора никак нельзя объяснить и наблюдавшееся нами значительное концентрационное перераспределение высот пиков термовысвечивания. Следует думать, что эти эффекты имеют иную природу.

Перераспределение высот пиков термовысвечивания при изменении концентрации активатора наблюдалось нами для всех

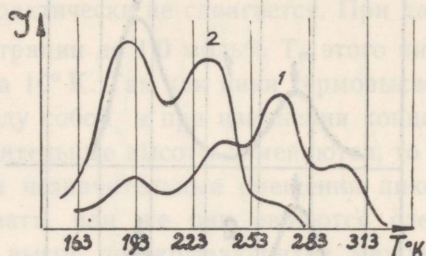


Рис. 65. Кривые термовысвечивания  $CdBr_2 \cdot Mn$  при разных концентрациях активатора: 1) 0,5 моль%; 2) 2,0 моль%.

исследованных фосфоров. В качестве примера на рис. 65 и рис. 66 приведены кривые термовысвечивания фосфоров  $CdBr_2 \cdot MnBr_2$  и  $NaCl \cdot AgCl$  с разной концентрацией активатора. Из рисунков следует, что явление перераспределения интенсивности пиков термовысвечивания носит достаточно общий характер.

Одним из наиболее вероятных объяснений зависимости интегральной светосуммы от концентрации активатора нам представляется следующее [57]. Так как толщина слоя фосфора в наших опытах (0,5 мм) была достаточно велика, то даже при наименьших концентрациях активатора происходило полное поглощение возбуждающей радиации. Вследствие частичного перекрытия полос поглощения активатора и основного вещества, поглощенная энергия распределялась между центрами свечения и основным веществом. Первая часть вела к возбуждению и ионизации центров свечения. Вторая же часть погло-

щенной энергии, как известно [194, 232], свечения щелочно-галогидных фосфоров не вызывает. С ростом концентрации активатора все бóльшая доля возбуждающей радиации поглощается центрами свечения. Поэтому с ростом ( $c$ ) запасаемая светосумма растет. Однако, как и выход флуоресценции, выход фосфоресценции должен зависеть от концентрации активатора. Поэтому несмотря на рост числа ионизованных центров свечения, при увеличении концентрации активатора в конце концов начиналось уменьшение запасенной светосуммы.

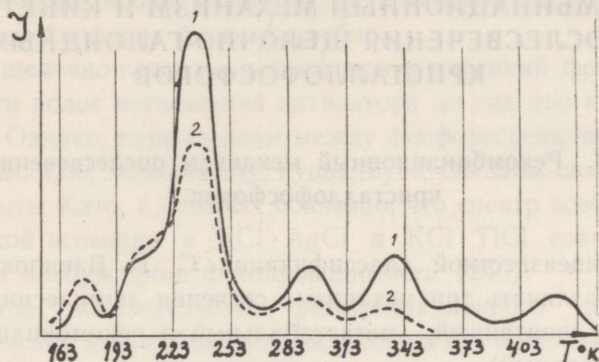


Рис. 66. Кривые термовысвечивания  $\text{NaCl} \cdot \text{AgCl}$  при разных содержаниях  $\text{AgCl}$ : 1) 0,1 моль%; 2) 1,0 моль%.

Таким образом, антисимбатное изменение числа ионизованных центров свечения и квантового выхода фосфоресценции должно привести к наличию у зависимости  $p(c)$  максимума, что и дает опыт.

Разная зависимость высот отдельных пиков термовысвечивания от концентрации активатора может быть понята, если принять во внимание, что квантовый выход фосфоресценции может зависеть также и от температуры. Чем выше  $T_m$  пика термовысвечивания, тем меньше должен быть квантовый выход [233]. Поэтому высокотемпературные пики должны иметь меньшую оптимальную концентрацию, чем низкотемпературные, что и дает опыт.

Изложенные соображения следует рассматривать лишь как одну из возможных гипотез, объясняющих зависимость  $p_1(c)$ .

## РЕКОМБИНАЦИОННЫЙ МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКА ПОСЛЕСВЕЧЕНИЯ ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛОФОСФОРОВ

### § 1. Рекомбинационный механизм послесвечения кристаллофосфоров.

По общеизвестной классификации С. И. Вавилова [234] следует различать три механизма свечения люминесцирующих веществ: спонтанный, метастабильный и рекомбинационный (диссоциативный).

Вопрос о том, какой из этих механизмов осуществляется в различных конкретных случаях, представляет принципиальный интерес.

На возможность рекомбинационного механизма послесвечения кристаллофосфоров впервые указали Никольс и Меррит [64] и Бутман [235] еще в самом начале нашего столетия.

Прямым доказательством рекомбинационности послесвечения следует считать наличие параллелизма между возбуждением фосфоресценции и возбуждением фотопроводимости, а также параллелизма между затуханием фосфоресценции и фотопроводимости.

Для цинксульфидных и щелочноземельносульфидных кристаллофосфоров такой параллелизм был установлен более тридцати лет тому назад Гудденом и Полем [236, 237]. В дальнейшем рекомбинационный характер длительного послесвечения в этих фосфорах был подтвержден также интерес-

ными исследованиями В. В. Антонова-Романовского [65, 238] и В. Л. Левшина и Е. М. Рикман [239].

Возможность рекомбинационного механизма послесвечения в щелочно-галоидных кристаллофосфорах была рассмотрена В. В. Антоновым-Романовским [8]. Эта работа сыграла большую роль в формировании современных представлений о фосфоресценции кристаллов, однако, в то время прямого экспериментального доказательства рекомбинационного характера послесвечения в этом классе фосфоров дать не удалось.

Рассмотрим вопрос о механизме послесвечения в щелочно-галоидных фосфорах более подробно.

Для щелочно-галоидных фосфоров внутренний фотоэффект в области полос поглощения активатора до сих пор не наблюдался\*. Однако, параллелизм между фосфоресценцией и фотопроводимостью, повидимому, существует. Об этом свидетельствуют опыты Като, в которых показано, что спектр возбуждения оптической вспышки в  $KCl \cdot AgCl$  и  $KCl \cdot TlCl$  совпадает со спектром возбуждения фотопроводимости [240].

Прямое доказательство рекомбинационного характера послесвечения может быть осуществлено и без привлечения данных о фотопроводимости. Действительно, если будет показано, что центры свечения и центры захвата суть совершенно различные дефекты кристаллической решетки, то этим же будет доказана и рекомбинационная природа длительного послесвечения. Такое доказательство было осуществлено недавно И. А. Парфиановичем [26] и более строго нами [30]. Рассмотрим его более подробно.

Какова природа центров свечения в кристаллофосфорах? В этом отношении известны в настоящее время два основных факта:

1) Сравнение спектров поглощения и излучения для кристаллофосфоров, содержащих различные активаторы, показы-

---

\* В единственной работе, посвященной этому вопросу [245], делается вывод об отсутствии фотопроводимости при возбуждении фосфоресценции  $KCl \cdot TlCl$ . Этот вывод не может, однако, считаться окончательным (см. напр., [8]).

вает, что для каждого активатора характерны свой спектр поглощения и свой спектр излучения. Следовательно, в образовании центров свечения огромную роль играет частица активатора.

2) Положение и ширина полос излучения и поглощения, наличие стоксовых потерь и ряд других фактов свидетельствуют о том, что центр свечения существенно отличается от свободных атомов или ионов активатора. Все эти факты говорят о том, что существует достаточно сильное взаимодействие между частицами активатора и окружающей средой.

Таким образом можно считать, что центр свечения есть образование из взаимодействующих между собой частицы активатора и окружающих частиц основного вещества.

Такая точка зрения является в настоящее время общепризнанной и разделяется сторонниками самых различных гипотез о строении центров свечения. Разногласия между различными концепциями природы центров свечения начинаются только тогда, когда делается попытка более детально описать характер взаимодействия частицы активатора и окружающей среды.

Очевидно, что это взаимодействие носит сложный характер. Для того чтобы его описать, нужно разумно выбрать исходную позицию.

Сторонники «химической концепции центров свечения» [241, 242] рассматривают центр свечения, как комплекс, состоящий из частицы активатора и частиц основного вещества, в котором внешние электроны образующих комплекс частиц обобществлены. В этом случае в качестве нулевого приближения выбирается, так сказать, «молекулярное приближение».

В ряде других работ [31, 33, 243, 76, 244] в качестве нулевого приближения центры свечения рассматриваются, как свободные ионы (атомы) активатора («атомное приближение»). Взаимодействие же активатора с окружающей решеткой трактуется, как возмущение и привлекается только в следующем приближении. При этом в первую очередь рассматривается статическое взаимодействие иона активатора с неподвижными

частицами основного вещества, а затем и динамическое взаимодействие иона активатора с колебаниями решетки.

Статическое взаимодействие приводит к смещению энергетических уровней свободных ионов активатора (спектры поглощения и излучения сдвигаются в сторону длинных волн), их расщеплению (зависящему от симметрии решетки), а также к изменению вероятностей переходов между ними.

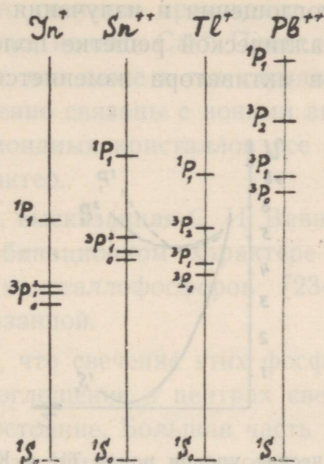


Рис. 67. Энергетические уровни свободных ионов  $Tl^+$ ,  $In^+$ ,  $Pb^{++}$ ,  $Sn^{++}$ .

Динамическое взаимодействие обуславливает значительную ширину полос поглощения и излучения центров свечения, сильную зависимость их от температуры и т. д.

Для щелочно-галоидных кристаллофосфоров «атомное приближение» представляется более разумным и главное гораздо более плодотворным [31, 33, 243, 244, 76].

Мы рассматриваем центры свечения в этих кристаллофосфорах, как ионы активатора, сохраняющие, несмотря на их взаимодействие с окружающими анионами основного вещества, набор своих энергетических состояний.

Наблюдающиеся в этих фосфорах полосы активаторного поглощения и излучения соответствуют переходам между различными уровнями ионов активатора. Некоторые из этих переходов могут быть идентифицированы.

На рис. 67 приведены схемы нижних энергетических уровней для свободных ионов  $Tl^+$ ,  $In^+$ ,  $Sn^{++}$  и  $Pb^{++}$ . Все эти ионы являются аналогами атома ртути и имеют одинаковую структуру электронных оболочек и энергетических уровней. С наибольшей вероятностью должны осуществляться переходы  $^1S_0 \rightarrow ^1P_1$  и  $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$  в поглощении и переходы  $^1P_1 \rightarrow ^1S_0$  и  $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$  в излучении. Именно с этими переходами связывают основные полосы поглощения и излучения в соответствующих фосфорах. В кристаллической решетке положение энергетических уровней ионов активатора изменяется. В качестве при-

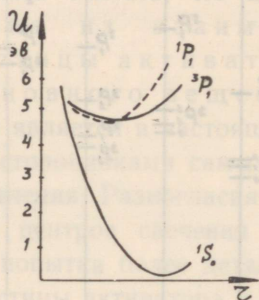


Рис. 68. Энергетические уровни ионов  $Tl^+$  в  $KCl \cdot TlCl$  по [164].

мера на рис. 68 приведены потенциальные кривые для состояний  $^1S_0$ ,  $^3P_1$  и  $^1P_1$  иона  $Tl^+$  в решетке  $KCl$  [164].

В ряде экспериментальных работ было установлено, что спектр фосфоресценции в щелочно-галогидных фосфорах совпадает со спектром флуоресценции [246—248]. Следовательно, и в случае длительного послесвечения акт излучения соответствует переходу между энергетическими уровнями ионов активатора.

С другой стороны, весь приведенный в 5 и 6 главах материал свидетельствует о том, что подавляющее большинство центров захвата, проявляющихся в послесвечении или термо-высвечивании, не связано с присутствием в кристалле ионов активатора, а представляет собой либо тепловые микродефекты основного вещества (типа пустых узлов и продуктов их

коагуляции), либо примесные микродефекты (ионы двухвалентных металлов и т. д.).

Следовательно, центры свечения и центры захвата — совершенно различные образования кристаллической решетки, пространственно разделенные между собой. Наиболее убедительными в этом отношении нам представляются опыты с  $KCl \cdot CaCl_2 \cdot TlCl$ , описанные на стр. 145, из которых однозначно следует, что свечение происходит в ионах  $Tl^+$ , а электроны захватываются ионами  $Ca^{++}$ . Приведенный в главе 7 материал показывает, что даже в тех случаях, когда центры захвата непосредственно связаны с ионами активатора, послесвечение щелочно-галогидных кристаллов все равно имеет рекомбинационный характер.

Таким образом, высказанная С. И. Вавиловым еще в 1933 г. гипотеза о рекомбинационном характере послесвечения щелочно-галогидных кристаллофосфоров [234] может считаться окончательно доказанной.

Можно думать, что свечение этих фосфоров имеет следующий механизм. Поглощение в центрах свечения переводит их в возбужденное состояние. Большая часть возбужденных центров немедленно возвращается в основное состояние с излучением света (флуоресценция). Некоторая часть возбужденных центров ионизуется тепловым движением кристаллической решетки (см. например, [1]). Освободившиеся при этом электроны захватываются центрами захвата разной природы: тепловыми микродефектами основного вещества (F, F', R, M-центры), примесными микродефектами (ионы  $Ca^{++}$ ,  $Sr^{++}$  и т. д.) или неионизованными центрами свечения (например, ионами  $Tl^+$  или  $Ag^+$ ).

При освобождении электронов из этих центров захвата становится возможной их рекомбинация с ионизованными центрами свечения. После рекомбинации центр свечения оказывается в возбужденном состоянии. При переходе в основное состояние наблюдается излучение, одинаковое с флуоресценцией по спектральному составу.

Изложенная точка зрения позволяет, повидимому, понять,

почему в щелочно-галлоидных кристаллах целый ряд двухвалентных ионов ( $Pb^{++}$ ,  $Sn^{++}$ ,  $Mn^{++}$ ), являющихся прекрасными центрами флуоресценции, не дает длительного послесвечения.\* Очевидно, ионизация центров, уже имеющих избыточный по сравнению с окружающей решеткой положительный заряд, происходит со значительно меньшей вероятностью, чем тепловая ионизация возбужденных центров свечения, не имеющих такого избыточного заряда ( $Tl^+$ ,  $Cu^+$ ,  $Ag^+$ ).

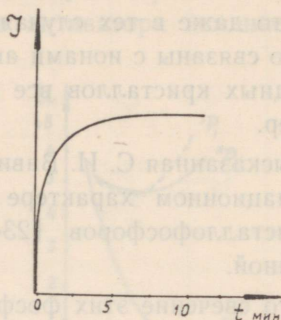


Рис. 69. Кривая разгорания свечения  $NaCl \cdot AgCl$  при возбуждении рентгеновскими лучами по [250].

Механизм свечения щелочно-галлоидных кристаллофосфоров при возбуждении рентгеновскими лучами носит, повидимому, более сложный характер. Безусловно, что и в этом случае, акт излучения происходит в ионах активатора. Однако, механизм передачи энергии, поглощенной основным веществом, центрам свечения не ясен.

В этом отношении представляют интерес данные о соотношении между флуоресценцией и фосфоресценцией при фото и рентгено-возбуждении. При оптическом возбуждении только незначительная часть (около 5%) возбужденных центров свечения может испытать тепловую ионизацию, остальные же, как показывает величина выхода фосфоресценции [249], возвра-

\* Отметим, что эти же активаторы дают фосфоресценцию в кристаллах, построенных из двухвалентных ионов ( $Zn_2SiO_4 \cdot Mn$ ,  $ZnS \cdot Mn$ ,  $CdBr_2 \cdot Pb$ ,  $CdJ_2 \cdot Mn$  и т. д.).

щаются в основное состояние, давая флуоресценцию с  $\tau \cong 10^{-8}$  сек.

При возбуждении рентгеновскими лучами дело обстоит иначе. На рис. 69 приведена кривая разгорания фосфора  $\text{NaCl} \cdot \text{AgCl}$  [250]. Из этих данных следует, что при рентгеновском возбуждении доля флуоресценции значительно меньше (флуоресценция составляет во всяком случае не больше 50% от всего свечения). Следовательно, при поглощении возбуждающей энергии в основном веществе (что и имеет место в случае рентгено-возбуждения) ионизация центров свечения более вероятна, чем их возбуждение. Это обстоятельство следует учитывать при рассмотрении механизма передачи энергии от основного вещества к центрам свечения. Интересно, что обычно рассматриваемый механизм такой передачи путем захвата дырки в заполненной зоне центром свечения может привести именно к ионизации, но не к возбуждению центра свечения.\*

Галоидные соединения металлов 2-ой группы, активированные тяжелыми металлами, во многих отношениях аналогичны щелочно-галоидным фосфорам. В частности установлено, что центрами свечения в этих фосфорах являются ионы активатора [251]. Возбуждающее поглощение также соответствует

---

\* Следует отметить, однако, что возможность такого механизма не является столь очевидной, как это принято считать.

Для таких фосфоров, как  $\text{ZnS} \cdot \text{Cu}$ ,  $\text{ZnS} \cdot \text{Ag}$  и т. д. правомочность такого представления не вызывает сомнений. В этом случае одновалентные ионы активатора, имеющие избыточный по отношению к решетке отрицательный заряд, действительно будут притягивать и захватывать свободную дырку заполненной зоны. Также будет обстоять дело и во всех других случаях, когда заряд иона активатора меньше заряда катиона основного вещества. Однако, для фосфоров, где заряд ионов активатора равен заряду катиона основного вещества, такие простые соображения могут оказаться неприменимыми. Действительно, в этих случаях ионы активатора обычно более электроположительны, чем катионы основного вещества (см., например, системы  $\text{KCl} \cdot \text{TlCl}$ ,  $\text{NaCl} \cdot \text{AgCl}$ ,  $\text{CdBr}_2 \cdot \text{PbBr}_2$  и т. д.). Следовательно, центры свечения в таких фосфорах должны отталкивать, а не притягивать свободные дырки. Можно думать, что для таких систем ионизация центров свечения путем захвата свободной дырки из заполненной зоны значительно менее вероятна, чем для  $\text{ZnS} \cdot \text{Cu}$  и т. д.

переходам между уровнями ионов активатора [232]. Флуоресценция по терминологии С. И. Вавилова должна рассматриваться, как спонтанное свечение. Механизм фосфоресценции для этого класса фосфоров до сих пор выяснен не был.

Мы исследовали термовысвечивание некоторых галоидных соединений металлов 2-ой группы, активированных Pb, Mn, Au

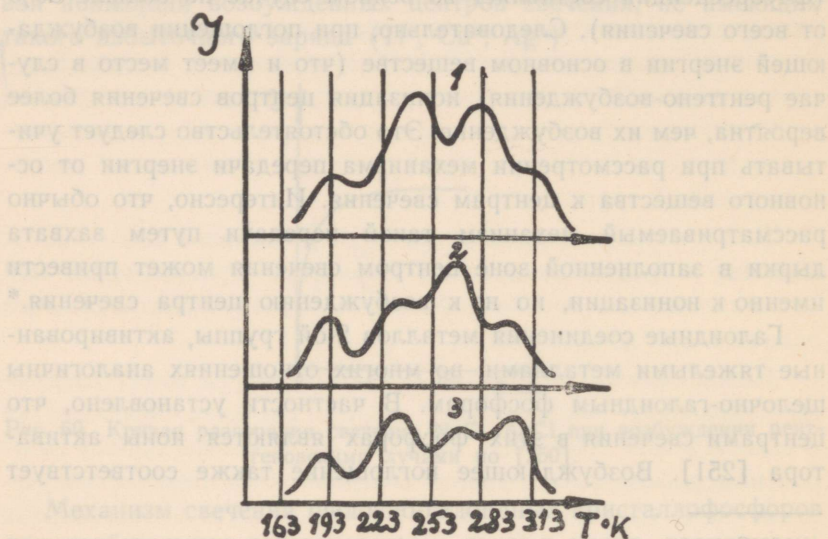


Рис. 70. Кривые термического высвечивания: 1 —  $\text{CdBr}_2 \cdot \text{Pb}$ ; 2 —  $\text{CdBr}_2 \cdot \text{Mn}$ ; 3 —  $\text{CdBr}_2 \cdot \text{Au}$ .

[57, 30]. На рис. 70 приведены типичные кривые термовысвечивания для  $\text{CdBr}_2 \cdot \text{Pb}$ ,  $\text{CdBr}_2 \cdot \text{Mn}$  и  $\text{CdBr}_2 \cdot \text{Au}$ .

Как показывает сравнение этих кривых, во всех фосфорах имеются одни и те же электронные центры захвата. Следовательно, эти центры захвата неспецифичны для ионов активатора. Спектр же свечения характерен для ионов активатора. Таким образом, и в этом классе фосфоров центры захвата и центры свечения представляют собой совершенно различные образования, а послесвечение носит рекомбинационный характер.

Под нашим руководством Л. Уйбо и И. Яэк исследовали

центры захвата в аммонийных фосфорах [265]. Оказалось, что наиболее интенсивные пики термовысвечивания в  $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{TlCl}$  и  $\text{NH}_4\text{Br} \cdot \text{TlBr}$  и полосы добавочного поглощения в рентгенизированных кристаллах  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{NH}_4\text{Br}$  соответствуют одним и тем же центрам захвата, которые, следовательно, не связаны с присутствием в фосфорах ионов  $\text{Tl}^+$ . \* В тоже время спектры излучения  $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{TlCl}$  и  $\text{NH}_4\text{Br} \cdot \text{TlBr}$  характерны для ионов  $\text{Tl}^+$ .

На основании этих данных можно утверждать, что и в этом случае фосфоресценция носит рекомбинационный характер.

Сделанные выше выводы представляются естественными с точки зрения современной теории твёрдых тел.

Еще в 1934 г. Д. И. Блохинцев показал, что фосфоресценция кристаллов может быть объяснена пространственной разделенностью мест локализации электронов и дырок [252]. Именно благодаря этому обстоятельству рекомбинация электронов и дырок невозможна до тех пор, пока один из партнеров (например, электрон) не будет освобожден тепловым движением из соответствующего микродефекта. Если же считать, что длительное послесвечение кристаллофосфоров обусловлено захватом электронов метастабильными уровнями центров свечения, то электрон и дырка оказываются локализованными по соседству друг с другом (на расстоянии порядка постоянной решетки). При этом нельзя пренебречь вероятностью «туннельного эффекта» через потенциальный барьер, разделяющий электрон и дырку (реальная высота такого барьера порядка 1 эв). Поэтому возбужденное состояние фосфора даже при низких температурах окажется нестабильным. Переходы, обусловленные туннельным эффектом, исключают возможность тех огромных длительностей послесвечения, которые наблюдаются в определенных условиях в любом кристаллофосфоре. В этом состоит теоретическая несостоятельность «метастабильной кон-

---

\* Как и в щёлочно-галлоидных кристаллах центрами захвата, по всей вероятности, служат пустые анионные узлы или более сложные образования из анионных и катионных пустых узлов.

цепции» флуоресценции, получившей широкое распространение в работах части зарубежных ученых [43, 55, 164].

Таким образом, и экспериментальные данные и теоретические соображения приводят к выводу, что послесвечение люминесцирующих твердых растворов неорганических веществ носит рекомбинационный характер.\*

## § 2. Повторные локализации электронов и кинетика послесвечения в щелочно-галогидных кристаллофосфорах.

В предыдущем параграфе было показано, что флуоресценция типичных кристаллофосфоров носит рекомбинационный характер. При возбуждении происходит ионизация центров свечения. Освобождающиеся при этом электроны в дальнейшем локализуются на уровнях захвата. Если при поглощении квантов света или вследствие тепловой флукутации электрон переходит с уровня захвата в зону проводимости, то возможны два процесса: либо электрон рекомбинирует с ионизованным центром свечения, либо повторно локализуется на уровне захвата. Соотношение вероятностей этих двух процессов является одной из основных величин, определяющих кинетику послесвечения кристаллофосфоров.

В настоящее время по вопросу о величине этого соотношения существуют две противоположные точки зрения. Согласно одной из них вероятность повторных захватов  $A_3$  обычно значительно больше, чем вероятность рекомбинации  $A_p$  (см., например, [253]).

Вторая точка зрения (её придерживается большинство исследователей) предполагает выполнение обратного неравенства  $A_3 \ll A_p$ .

К сожалению, дискуссия о величине  $A_p/A_3$  ведется очень ча-

---

\* Флуоресценция твердых растворов сложных молекул носит, видимо, метастабильный характер [271]. Следует отметить однако, что в этих случаях среднее время жизни в метастабильном состоянии ( $\sim 1$  сек) невелико по сравнению с длительностью послесвечения кристаллофосфоров.

сто путём различных умозаключений, а не на основе прямых экспериментальных оценок. Между тем, такие оценки вполне возможны.

Попытке произвести оценку величины  $A_p/A_z$  для щелочно-галоидных фосфоров и посвящен настоящий параграф (см. также [57, 61, 29, 265]).

Возможность повторных локализаций электронов на центрах захвата в щелочно-галоидных кристаллах отмечалась еще в работах школы Поля [129]. Было показано, что при облучении рентгенизированных кристаллов в F-полосе часть освобождающихся электронов оказывается повторно захваченной микродефектами кристалла, в результате чего образуются так называемые  $F^1$ -центры.

В щелочно-галоидных кристаллофосфорах повторные захваты наблюдал В. В. Антонов-Романовский [8]. При исследовании влияния облучения красным светом на фосфоресценцию  $KCl \cdot TlCl$  В. В. Антонов-Романовский показал, что даже после выключения красного света яркость послесвечения несколько больше, чем яркость послесвечения образца, не подвергавшегося освещению красным светом. Очевидно, что этот эффект, получивший в дальнейшем название «повторной фосфоресценции», обусловлен захватом электронов, освобождающихся светом с глубоких уровней захвата («уровней вспышки»), на более мелких уровнях («уровнях фосфоресценции»).

Повторные фосфоресценции в фосфорах на основе  $CaS$  и  $SrS$ , активированных различными редкими землями, были подробно исследованы В. Л. Левшиным [254]. В этой работе было впервые дано правильное объяснение наблюдавшегося явления, а также получено добавочное подтверждение существования повторных захватов: обнаружено явление разгорания оптической вспышки. В дальнейшем многие исследователи отмечали существование повторных фосфоресценций и разгорания вспышки и для разных других кристаллофосфоров. Для щелочно-галоидных фосфоров этот вопрос был подробно исследован И. А. Парфиановичем [25] и некоторыми зарубежными учеными [250, 255].

Существование повторных фосфоресценций в щелочно-галлоидных кристаллофосфорах наблюдалось и нами. Об этом свидетельствует, например, появление пика термовысвечивания при 305° К после облучения фосфора  $KCl \cdot TlCl$  в F-полосе (см. рис. 31).

Таким образом, большой экспериментальный материал, накопленный к настоящему времени, не позволяет сомневаться в существовании повторных локализаций электронов на уровнях захвата. Факт существования повторных захватов иногда рассматривается, как довод в пользу того, что вероятность рекомбинации значительно меньше вероятности повторной локализации. Необоснованность таких утверждений очевидна. Для того чтобы оценить величину  $A_3/A_p$ , следует не только установить возможность повторных захватов, но и сравнить их вероятность с вероятностью рекомбинации.

Для щелочно-галлоидных кристаллофосфоров относительная вероятность повторных локализаций электронов на уровнях захвата ( $A_3/A_p$ ), а в некоторых случаях и отношение эффективных сечений захвата и рекомбинации ( $\sigma_3/\sigma_p$ ), были недавно оценены нами несколькими независимыми методами [57, 61, 62, 29]. Все эти методы могут быть, конечно, использованы и для определения  $A_3/A_p$  в кристаллофосфорах других классов.

Очевидно, что электроны, освобождающиеся с уровней захвата определенного типа, могут испытать повторную локализацию либо на уровнях захвата, имеющих ту же природу, либо на уровнях захвата иной природы.

Наиболее просто может быть оценена относительная вероятность повторных захватов во втором случае  $A_3^{(2)}$ . Пусть для простоты в фосфоре имеются уровни захвата двух сортов, на которых соответственно находится  $n_1$  и  $n_2$  электронов. Если мы светом или тепловым движением ионизуем  $\Delta n_1$  центров захвата первого типа, а число электронов на уровнях захвата другого типа возрастает на  $\Delta n_2$ , то очевидно, что в этом случае

$$\frac{A_p}{A_3^{(2)}} = \frac{\Delta n_1 - \Delta n_2}{\Delta n_2} = \frac{\Delta n_1}{\Delta n_2} - 1. \quad (9.2.1)$$

Так как коэффициент добавочного поглощения пропорционален числу запасенных электронов  $n_1 = V_1 n_1$ , то измеряя спектр добавочного поглощения до ионизации части центров захвата и после оптического или термического высвечивания имеем

$$\frac{A_p}{A_3^{(2)}} = \frac{V_2}{V_1} \frac{\Delta n_1}{\Delta n_2} - 1. \quad (9.2.2.)$$

Таким образом, если известна величина  $V_2/V_1$ , можно легко определить величину  $A_p/A_3^{(2)}$ .

Этот метод был применен нами для определения относительной вероятности повторных захватов в щелочно-галогидных кристаллах. На рис. 27 приведены кривые добавочного поглощения рентгенизированного кристалла KCl до и после облучения в F-полосе поглощения. Так как при подобном фотохимическом превращении в аддитивно окрашенных кристаллах KCl

$$\Delta n_F = \Delta n_M + \Delta n_R \quad [256], \text{ а } A_3 = 0,$$

то можно утверждать, что в данном случае  $V_2 = V_1$ . Равенство  $V_1 = V_2$  должно соблюдаться и для рентгенизированных кристаллов. Следовательно, в нашем случае

$$\frac{A_p}{A_3^{(2)}} = \frac{\Delta n_F}{\Delta n_M + \Delta n_R} - 1. \quad (9.2.3)$$

Из данных рис. 27 следует, что  $A_p/A_3^{(2)} \geq 10$ .

Подобные результаты были нами получены для рентгенизированных и возбужденных алюминиевой искрой кристаллов KCl, NaCl, KCl · TiCl и NaCl · AgCl. Во всех исследованных случаях  $A_p/A_3^{(2)} \geq 5$ .

Для оценки вероятности повторных локализаций электронов, освобождаемых тепловым движением с определенных уровней захвата, на уровнях захвата другого типа может быть с успехом применен метод термического обесцвечивания.

На рис. 71 приведены теоретические кривые термического обесцвечивания для случая фосфора с уровнями захвата двух глубин при условии большой вероятности повторных захватов.

Как следует из рис. 71 в этом случае в области резкого спада поглощения, соответствующего мелким уровням захвата, происходит заметное увеличение коэффициента поглощения, соответствующего глубоким уровням захвата. Очевидно, что и в этом случае

$$\frac{A_p}{A_3^{(2)}} = \frac{B_2}{B_1} \frac{\Delta x_1}{\Delta x_2} - 1. \quad (9.2.4)$$

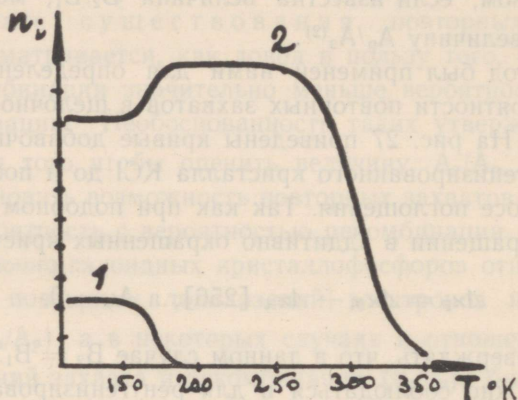


Рис. 71. Теоретические кривые термического обесцвечивания для фосфора с уровнями захвата двух глубин при большой вероятности повторных захватов.  $p_0 = 10^{10}$  сек $^{-1}$ ,  $\beta_0 = 0,15$  град/сек. 1 — Для мелких уровней  $E_T = 0,4$  эв. 2 — Для глубоких уровней  $E_T = 0,60$  эв.

На рис. 72 приведены полученные нами экспериментальные кривые термического обесцвечивания для F и M-полос поглощения двух возбужденных в совершенно одинаковых условиях образцов KCl. Из приведенных данных следует, что в области, где происходит тепловая ионизация M-центров захвата, возрастание поглощения на F-центрах лежит в пределах погрешности измерений. Можно утверждать, что и в этом случае  $A_p/A_3^{(2)} \geq 5$  ( $B_1 = B_2$ ).

Более грубо относительную вероятность повторных локализаций можно оценить, сравнивая светосуммы оптической вспышки  $L_v$  и повторной флуоресценции  $L_f$ . В простейшем

случае, если при фосфоресценции повторные захваты на уровнях вспышки пренебрежимы,

$$\frac{A_p}{A_3^{(2)}} \approx \frac{L_B}{L_\Phi} \quad (9.2.5)$$

Если же повторные локализации на уровнях вспышки имеют заметную вероятность, то

$$\frac{A_p}{A_3^{(2)}} < \frac{L_B}{L_\Phi} \quad (9.2.6)$$

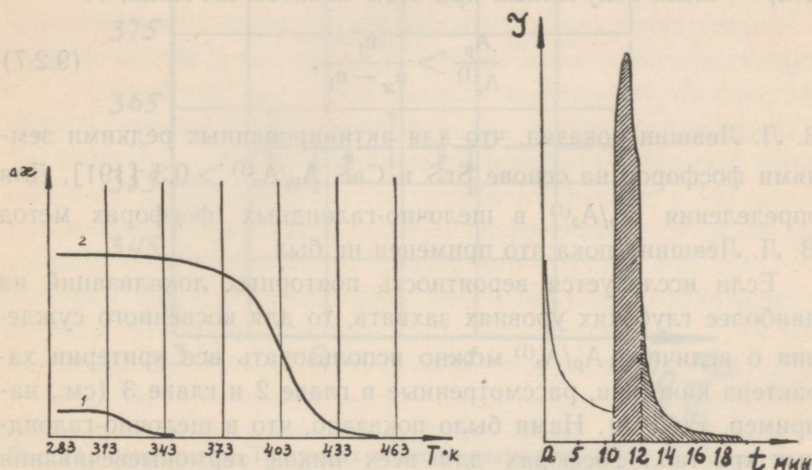


Рис. 72. Кривые термического обесцвечивания рентгенированного KCl: 1 — Для М-полосы (825 мкм). 2 — Для F-полосы (555 мкм).

Рис. 73. Оптическая вспышка в NaCl·AgCl по [250].

На рис. 73 приведены данные об оптической вспышке и повторной фосфоресценции NaCl·AgCl, полученные Ганле и Генриком [250]\*. В этом случае  $L_B/L_\Phi \approx 10$ . Из подобных данных И. А. Парфиановича для NaCl·Ni следует, что  $L_B/L_\Phi \approx 6$  [25].\*

\* Интерпретации полученного результата авторы не дали.

Приведенные данные свидетельствуют о малой вероятности повторных локализаций на уровнях захвата иного типа, чем те, с которых происходит освобождение электронов.

Значительно труднее оценить относительную вероятность повторных локализаций на уровнях захвата того же типа, что и уровни, с которых происходит освобождение электронов ( $A_3^{(1)}$ ). Оригинальный метод определения  $A_p/A_3^{(1)}$  предложил В. Л. Левшин [257]. Очевидно, что если  $n_z$  — число поглощенных возбужденным фосфором квантов высвечивающего света, а  $n_1$  — число излученных при этом квантов свечения, то

$$\frac{A_p}{A_3^{(1)}} > \frac{n_1}{n_z - n_1}. \quad (9.2.7)$$

В. Л. Левшин показал, что для активированных редкими землями фосфоров на основе SrS и CaS  $A_p/A_3^{(1)} > 0,3$  [191]. Для определения  $A_p/A_3^{(1)}$  в щелочно-галогидных фосфорах метод В. Л. Левшина пока что применен не был.

Если исследуется вероятность повторных локализаций на наиболее глубоких уровнях захвата, то для косвенного суждения о величине  $A_p/A_3^{(1)}$  можно использовать все критерии характера кинетики, рассмотренные в главе 2 и главе 3 (см., например, табл. 1). Нами было показано, что в щелочно-галогидных кристаллофосфорах для всех пиков термовысвечивания (как низкотемпературных, так и высокотемпературных) эти критерии приводят к выводу, что  $A_p > A_3$  [36].

Наиболее убедительными в этом отношении представляются данные о термическом обесцвечивании кристаллов  $KCl \cdot CaCl_2$  с разным числом запасенных электронов [62, 29]. На рис. 74 приведена зависимость  $T_k$  для примесных центров захвата ( $\lambda_m = 585$  мк) от числа запасенных электронов. Максимальное в условиях наших опытов число запасенных электронов, как показали измерения абсолютной величины коэффициента поглощения, не превышало 0,1 от числа ионов  $Ca^{++}$ , присутствующих в кристалле. Поэтому максимальное значение  $\frac{n_{10}}{N}$  принято за

0,1. Из рис. 74 следует, что при уменьшении  $n_{i0}$  почти в 25 раз  $T_k$  в пределах погрешности опыта ( $5^\circ K$ ) остается неизменной. Из теоретической зависимости  $T_k$  от  $n_{i0}$ , полученной нами в главе 3 (см. рис. 6), следует, что в этом случае  $\sigma_3/\sigma_p < 10^{-2}$ .\*

Таким образом, на основании приведенных выше экспериментальных фактов можно сделать следующий вывод: в щелочно-галлоидных кристаллофосфорах повторная локализация

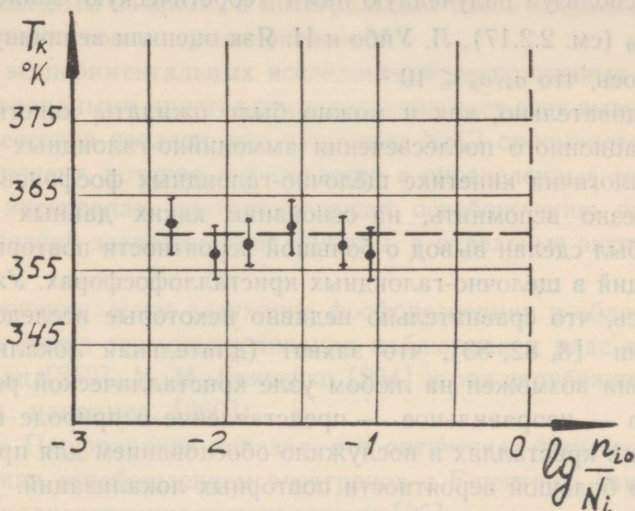


Рис. 74. Зависимость  $T_k$  кривых термообесцвечивания  $KCl \cdot CaCl_2$  от числа запасенных электронов.

электронов на уровнях захвата имеет место. Однако, вероятность повторных локализаций в режиме сильного возбуждения (см. ниже) в несколько раз меньше, чем вероятность рекомби-

\* Следует отметить, что и для кристаллофосфоров других классов, насколько можно судить по литературным данным, положение пиков термообесцвечивания не имеет столь резкой зависимости от числа запасенных электронов, как этого требует теория в случае  $\sigma_3/\sigma_p > 1$ . Этот факт является, по нашему мнению, веским доводом в пользу утверждения, что и в фосфорах других типов ( $ZnS$ ,  $Zn_2SiO_4$  и т. д.)  $\sigma_3/\sigma_p < 1$ . Это не исключает возможности  $A_3 > A_p$  в этих фосфорах.

нации с ионизованными центрами свечения или дырками на дырочных уровнях захвата.

Под нашим руководством Л. Уйбо и И. Яэк исследовали кинетику послесвечения в аммонийно-галоидных фосфорах, активированных таллием [265]. Применение ряда критериев характера кинетики [61] показало, что и в этом классе фосфоров вероятность повторных захватов меньше вероятности рекомбинации. Используя полученную нами теоретическую зависимость  $T_m$  от  $n_0$  (см. 2.2.17), Л. Уйбо и И. Яэк оценили величину  $\sigma_3/\sigma_p$ . Оказалось, что  $\sigma_3/\sigma_p \leq 10^{-2}$ .

Следовательно, как и можно было ожидать, кинетика рекомбинационного послесвечения аммонийно-галоидных фосфоров аналогична кинетике щёлочно-галоидных фосфоров.

Полезно вспомнить, на основании каких данных в своё время был сделан вывод о большой вероятности повторных локализаций в щелочно-галоидных кристаллофосфорах. Уже указывалось, что сравнительно недавно некоторые исследователи полагали [8, 82, 83], что захват (длительная локализация) электрона возможен на любом узле кристаллической решетки. Вот это — неправильное — представление о природе центров захвата в кристаллах и послужило обоснованием для представления о большой вероятности повторных локализаций.

Действительно, если бы захват электронов регулярными узлами решетки мог иметь место, то вероятность повторных локализаций должна была бы быть весьма большой, так как в этом случае число центров захвата несравненно больше, чем число ионизованных центров свечения. Однако, такой захват невозможен. Экспериментальный материал, приведенный в предыдущих главах, показывает, что в щелочно-галоидных кристаллах центрами захвата служат в основном микродефекты основного вещества, число которых значительно меньше числа ионов активатора. Поэтому в обычных условиях опыта число ионизованных центров свечения и число уровней захвата сравнимы по порядку величины. В этом случае нельзя априорно утверждать, что вероятность повторных локализаций больше, чем вероятность рекомбинации. Решить вопрос о соотношении

$A_p$  и  $A_z$  в этом случае должен опыт. Опыт же приводит к выводу, что для щелочно-галоидных кристаллофосфоров (во всяком случае в режиме сильного возбуждения)  $A_z < A_p$ . Поэтому кинетика фосфоресценции и термовысвечивания в этих фосфорах должна носить особенно простой характер.

Очевидно, что послесвечение при постоянной температуре для уровней захвата каждой глубины должно описываться экспоненциальным законом, а интегральный закон затухания должен соответствовать сумме экспонент.

Ряд экспериментальных исследований, выполненных со щелочно-галоидными кристаллами, подтверждает этот вывод. Так, С. Ф. Бессонов показал, что затухание NaCl описывается суммой экспонент, которая вырождается в определенных температурных интервалах, соответствующих освобождению электронов с уровней захвата одной глубины, в отдельные экспоненты [258].

Экспоненциальное затухание фосфоресценции в области отдельных пиков термовысвечивания наблюдали в ряде случаев М. Л. Кац [259], М. Н. Дьяченко [264] и ряд зарубежных ученых (см., например, [260]).

И. А. Парфианович показал, что оптическая вспышка, обусловленная освобождением электронов с F-центров, также затухает по экспоненциальному закону [25].

Сложность законов затухания, наблюдавшихся В. В. Антоновым-Романовским для KCl · TlCl при комнатной температуре [8] (см. также [261—262]) обусловлена в основном тем, что при этой температуре происходит освобождение электронов с трех групп уровней захвата разной глубины [57, 164].

Как было показано в главе 8, при определенных концентрациях активатора удается получить фосфоры KCl · TlCl, в которых подавляющее большинство электронов запасено на уровнях захвата одного типа. В этом случае мы наблюдали в интервале спада яркости в 100 раз обычный экспоненциальный закон затухания. Конечно, такой интервал спада яркости невелик. Следует отметить, однако, что, кроме очень редких случаев, вообще не имеют смысла попытки описывать экс-

периментально наблюдаемые законы затухания в большом интервале спада яркости ( $10^3$ — $10^5$  раз) одной теоретической формулой. Экспериментально наблюдаемый закон затухания в таком большом интервале времени является интегральным законом, причем на отдельных участках кривой затухания зависимость  $I(t)$  обусловлена освобождением электронов с уровней захвата разной глубины.

Если вероятность повторных захватов мала по сравнению с вероятностью рекомбинации, то форма пиков термовысвечива-

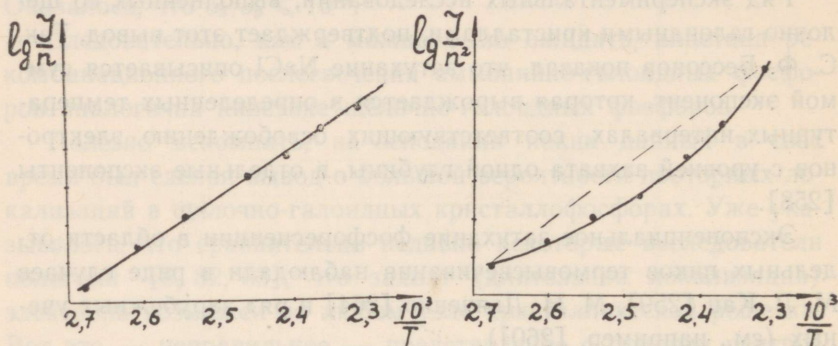


Рис. 75. Зависимость  $\ln I/p$  и  $\ln I/p^2$  от  $T^{-1}$  для F-центров в  $KCl \cdot TiCl$ .

ния дается соотношением (2.2.10). Как показано в главе 2, в этом случае кривые термовысвечивания должны обладать рядом характерных особенностей (см. табл. 1).

Нами было показано, что в щелочно-галогидных кристаллофосфорах все эти особенности действительно наблюдаются на опыте [57, 61]. Рассмотрим некоторые из них.

1. Зависимость интенсивности фосфоресценции от интенсивности возбуждающего света.

В. В. Антонов-Романовский показал [238], что при мгновенном возбуждении  $I \sim I_{\text{возб}}$  при  $I \sim p$  и  $I \sim I_{\text{возб}}^2$  при  $I \sim p^2$ . Этот критерий зависимости  $I$  от  $p$  был применен В. В. Антоновым-Романовским и В. Л. Левшиным к ряду фосфоров [238, 239]. По данным В. В. Антонова-Романовского для монокри-

сталла  $KCl \cdot TiCl$  при комнатной температуре  $I \sim I_{\text{возб}}$  [8]. Мы проверили выполнимость пропорциональности между  $I$  и  $I_{\text{возб}}$  при  $200^\circ K$ , когда электроны освобождаются не с активаторных (как при комнатной температуре) центров захвата, а с  $F'$ -центров. И в этом случае оказалось, что  $I \sim I_{\text{возб}}$  [57]. Следовательно, в  $KCl \cdot TiCl$   $I \sim n$ .

## 2. Зависимость $\ln(I/n)$ и $\ln(I/n^2)$ от $T^{-1}$ .

В. В. Антонов-Романовский в качестве одного из доказательств большой вероятности повторных захватов в  $ZnS \cdot Cu$

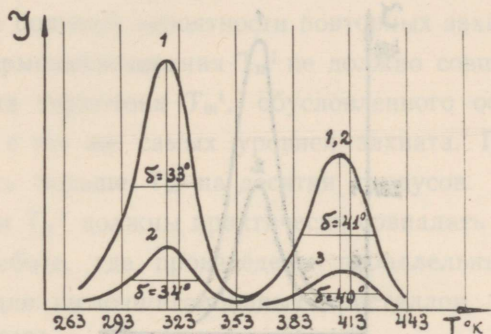


Рис. 76. Зависимость формы кривой термолюминесценции  $KCl \cdot TiCl$  от числа запасенных электронов: 1 — сразу после возбуждения рентгеновскими лучами; 2 — после предварительного прогрева до  $330^\circ K$ ; 3 — после предварительного прогрева до  $380^\circ K$ .

указал на линейную зависимость  $\ln(I/n^2)$  от  $T^{-1}$ . Очевидно, что в случае  $A_z \ll A_p$  линейная зависимость должна существовать между  $\ln(I/n)$  и  $T^{-1}$ . Нами было показано, что для ряда пиков термолюминесценции, соответствующих как наиболее глубоким, так и мелким уровням захвата, зависимость  $\ln(I/n)$  от  $T^{-1}$  может быть хорошо аппроксимирована прямой линией. В качестве примера на рис. 75 приведена зависимость  $\ln(I/n)$  и  $\ln(I/n^2)$  от  $T^{-1}$  для  $F$ -центров в  $KCl \cdot TiCl$ .

## 3. Зависимость положения пиков термолюминесценции от числа запасенных электронов.

В случае  $A_3 \ll A_p$ , если нет перекрытия пиков термовысвечивания между собой,  $T_m \neq T_m(n_0)$ .

Это свойство кривых термовысвечивания хорошо соблюдается для всех исследованных щелочно-галоидных [57, 61] и аммонийно-галоидных [265] кристаллофосфоров. Смотри, например, рис. 76, 77. В этом случае, если исследуемый пик термовысвечивания имеет структуру, при уменьшении  $n_{10}$  наблюдается смещение  $T_m$  в сторону высоких температур (см. рис. 59).

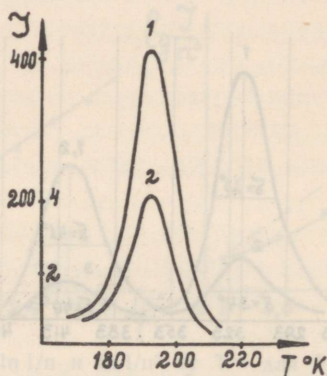


Рис. 77. Зависимость формы кривой термовысвечивания  $\text{NH}_4\text{Br} \cdot \text{TlBr}$  от числа запасенных электронов: 1)  $I_{\text{возб}} = 1$ ; 2)  $I_{\text{возб}} = 10^{-2}$ .

4. Зависимость полуширины пиков термовысвечивания от числа запасенных электронов.

В случае малой вероятности повторных захватов полуширина пиков термовысвечивания не должна зависеть от числа запасенных электронов. Экспериментальные данные (см., например, рис. 76, 77) показывают, что именно так обстоит дело в щелочно-галоидных и аммонийно-галоидных кристаллофосфорах. Только в тех случаях, когда пик термовысвечивания имеет структуру,  $\delta = \delta(n_{10})$  и при уменьшении  $n_{10}$  пик сужается (см. рис. 59).

## 5. Асимметрия пиков термовысвечивания.

В соответствии с выводами, сделанными в главе 2 для случая  $A_3 \ll A_p$ , все исследованные пики термовысвечивания в изучавшихся нами щелочно-галлоидных фосфорах имели характерную асимметрию  $T_m > T_k$ . Этот вывод может быть проиллюстрирован рис. 29, 30, 42, на которых сравниваются данные термического высвечивания и термического обесцвечивания. Выполнение указанного неравенства следует и из рис. 76, 77.

## 6. Сравнение положения пиков термовысвечивания и термотока.

В случае большой вероятности повторных захватов положение пика термовысвечивания  $T_m^I$  не должно совпадать с положением пика термотока  $T_m^I$ , обусловленного освобождением электронов с тех же самых уровней захвата. При этом  $T_m^I$  должно быть больше  $T_m^I$  на десятки градусов. В случае же  $A_3 \ll A_p$   $T_m^I$  и  $T_m^I$  должны практически совпадать [57]. В единственной работе, где произведены параллельные измерения  $T_m^I$  и  $T_m^I$  для щелочно-галлоидных кристаллов, показано, что  $T_m^I = T_m^I$  [49].

Таким образом, все особенности кривых термовысвечивания при  $A_3 \ll A_p$  для щелочно-галлоидных фосфоров действительно наблюдаются.\*

Следовательно, кинетика послесвечения и термовысвечивания в этом классе фосфоров, несмотря на рекомбинационный механизм свечения, соответствует реакции первого порядка.

Рассмотрим вопрос о причинах выполнения неравенства  $A_3 \ll A_p$ . Если кинетика послесвечения носит бимолекулярный характер, то условие  $A_3 \ll A_p$  может быть записано так

$$\sigma_p n \gg \sum_i \sigma_{zi} (N_i - n_i). \quad (9.2.8)$$

\* В области F-пика термовысвечивания в  $KCl \cdot TiCl$  наблюдается сильное температурное тушение. Однако, как уже указывалось (см. стр. 167) это — внутреннее тушение, и оно, следовательно, не сказывается на кинетике послесвечения и термовысвечивания.

Условие (9.2.8) будет выполняться при любом соотношении между  $\sigma_p$  и  $\sigma_z$  в том случае, если

$$n_i = N_i, \quad (9.2.9)$$

т. е. если уровни захвата полностью заполнены электронами.

Выполняется ли условие (9.2.9) для щелочно-галогидных кристаллофосфоров?

Рэндалл и Уилкинс и вслед за ними целый ряд зарубежных авторов считает, что величина максимальной светосуммы определяется числом уровней захвата, и что в режиме полного возбуждения  $n_i = N_i$  [43, 55].

С другой стороны, В. В. Антонов-Романовский и его сотрудники убедительно показали, что для ряда кристаллофосфоров имеет место высвечивающее действие возбуждающего света (в. д. в. с.), которое и ограничивает величину запасаемой светосуммы [63].

Механизм в. д. в. с. в настоящее время не ясен.

Можно думать, что в. д. в. с. не сводится к прямой оптической ионизации центров захвата. Об этом свидетельствует несовпадение частот, которые могут быть поглощены центрами захвата, с частотой возбуждающего света. Рассматривать переход электрона с локального уровня захвата на верхние уровни зоны проводимости, по видимому, нельзя, так как Э. И. Адирович показал, что такие переходы запрещены принципом Франка-Кондона [32].

Нам представляется более правильным привлечь для объяснения в. д. в. с. идею о локальном разогреве участка кристалла в месте поглощения возбуждающего света. Действительно, лишь часть поглощенной энергии в дальнейшем отдается в виде излучения, другая же часть (около половины) превращается в тепло. В результате происходит локальный разогрев в районе центра поглощения, который может привести к освобождению электронов из расположенных рядом центров захвата.\*

\* Обрато — тепловая энергия, выделяющаяся при поглощении света центрами захвата, может передаваться расположенным рядом центрам люминесценции, вызывая тушение свечения. Таков один из возможных механизмов инфракрасного тушения в кристаллофосфорах.

Возможны и другие гипотезы о природе в. д. в. с. [63]. Говорить о справедливости какой-нибудь из них можно будет после того, как само явление будет изучено более детально.

Для щелочно-галоидных кристаллофосфоров в. д. в. с. до сих пор экспериментально не исследовано. Однако, его существование представляется весьма вероятным.

Для кристаллов  $KCl \cdot CaCl_2$  и  $KCl \cdot CaCl_2 \cdot TiCl$  имелась возможность количественно сравнить число запасаемых при воз-

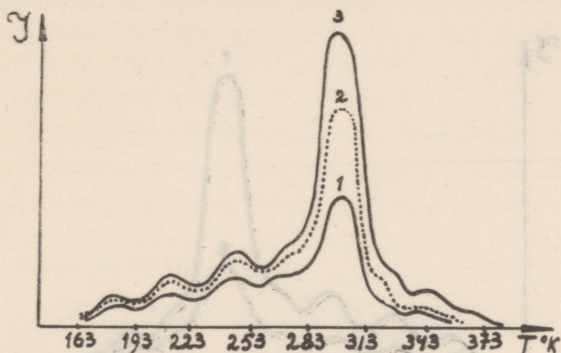


Рис. 78. Кривые термовысвечивания  $KCl \cdot TiCl$  после разных времен возбуждения искрой: 1)  $\vartheta = 5$  мин; 2)  $\vartheta = 15$  мин; 3)  $\vartheta = 45$  мин

буждении электронов, определяемое по абсолютному значению коэффициента добавочного поглощения, и число уровней захвата (ионов  $Ca^{++}$ ), имеющих в кристалле [62]. Можно утверждать, что в этих случаях при максимальном в условиях наших опытов числе запасенных электронов  $n_{10} < 0,1N_1$ . Как уже указывалось, изменение  $n_{10}$  почти в 25 раз не нарушало выполнения условия  $A_3 \ll A_p$ .

Большинство наших опытов проводилось в режиме полного (по длительности возбуждения), но не максимального (по интенсивности), возбуждения. На рис. 78 приведены кривые термического высвечивания  $KCl \cdot TiCl$ , полученные после возбуждения различной длительности  $\vartheta$ . Как показывает зависимость

высот пиков термовысвечивания  $I_m$  от  $\vartheta$ ,  $\vartheta = 45$  мин. соответствует возбуждению, близкому к полному.\*

На рис. 79 приведены кривые термовысвечивания, полученные после возбуждения разной интенсивности. Ослабление максимальной применявшейся нами интенсивности возбуждения в 3,2 раза ослабляет все пики термовысвечивания. Пик при  $305^\circ \text{K}$  ослабляется в 2,8 раза, пик при  $210^\circ \text{K}$  в 2,5 раза, пик при  $345^\circ \text{K}$  в 1,4 раза. Следовательно, даже при наибольших в наших условиях  $I_{\text{возб}}$  возбуждение не являлось максимальным.

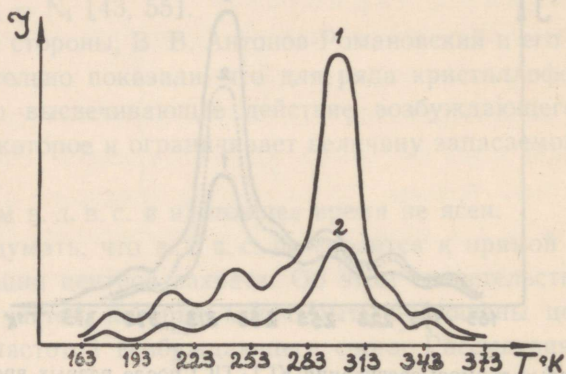


Рис. 79. Кривые термовысвечивания  $\text{KCl} \cdot \text{TiCl}$  для разных интенсивностей возбуждения: 1)  $I_B = 10$ ,  $I_B = 3,1$ .

Эти данные также говорят о том, что в наших опытах полного заполнения уровней захвата электронами не происходило. Итак, в исследованных нами случаях соотношение (9.2.9) не выполнялось, и малая вероятность повторных захватов должна быть обусловлена какими-то другими причинами, например, тем, что  $\sigma_s$  на несколько порядков меньше  $\sigma_p$ .

\* Следует отметить, что для разных пиков термовысвечивания длительность возбуждения, необходимая для наступления насыщения, различна. В частности, если для пика  $305^\circ \text{K}$  насыщение наступает через 15 мин., то для пика  $410^\circ \text{K}$  насыщения нет даже через 45 мин.

Малая величина  $\sigma_3$  может быть понята, если вспомнить, что для локализации электронов на центрах захвата в ряде случаев, как показывают данные опыта [43, 270, 24, 265] и теоретические соображения [38, 32], необходима энергия активации.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время прочно сложилось представление о кристаллофосфоре, как о люминесцирующем твердом растворе активатора в основном веществе (см., например, [76]).

Установлено, что центрами свечения в большинстве подобных люминофоров являются частицы активатора, взаимодействующие с окружающими их частицами основного вещества. Особенно убедительно справедливость этого вывода показана для щелочно-галоидных фосфоров.

Весь экспериментальный материал, полученный за последние годы, неопровержимо доказывает правильность развиваемого советскими учеными (см., например, [252, 238, 8]) представления о рекомбинационном характере длительного послесвечения люминесцирующих твердых растворов. Метастабильная концепция фосфоресценции, выдвинутая рядом зарубежных исследователей [31, 43, 164], не только не нашла новых экспериментальных подтверждений, но и лишилась тех немногих доводов, которые обычно приводились в ее оправдание.

Кинетика рекомбинационной фосфоресценции исследована, однако, явно недостаточно. В частности, так и не решена проблема об относительной вероятности повторных локализаций электронов на центрах захвата в кристаллофосфорах разных типов.

Опыт изучения кинетики фосфоресценции щелочно-галоидных кристаллов дает ряд прямых и косвенных методов определения  $A_3/A_p$ , а в ряде случаев и  $\sigma_3/\sigma_p$ . Все эти методы могут быть применены и при исследовании фосфоров других классов.

Природа центров захвата, ответственных за длительное

послесвечение типичных кристаллофосфоров, до последнего времени оставалась неясной.

Еще в 1944 году на I-ом Совещании по люминесценции по этому вопросу были высказаны совершенно различные точки зрения. На основании ряда экспериментальных данных В. Л. Левшин пришел к выводу, что основными местами локализации электронов в фосфорах являются области кристаллической решетки, деформированные включением ионов активатора [257]. А. В. Антонов-Романовский полагал, что электроны могут локализоваться у любого катионного узла кристаллической решетки [9]. Д. И. Блохинцев высказал мысль, что центры захвата для электронов обусловлены дефектами основного вещества [38].

Экспериментальные и теоретические исследования, выполненные в послевоенные годы, показали, что локализация электронов в регулярных местах решетки невозможна, и центрами захвата являются микродефекты кристалла.

Представление об особой роли активаторных центров захвата для электронов получило очень широкое распространение в литературе [194, 196, 55]. Однако, оно недостаточно обосновано экспериментально. В настоящее время очевидно, что частицы активатора, как правило, являются дырочными центрами захвата. В ряде случаев они могут служить и электронными центрами захвата. Однако они не играют какой-либо исключительной роли среди центров захвата для электронов другой природы. Более того, наиболее часто захват электронов осуществляется тепловыми микродефектами основного вещества. Возможна также локализация электронов на ионах примеси, образующих с основным веществом твердый раствор вычитания. Изменение числа центров захвата последнего типа представляется в настоящее время одним из наиболее действенных средств влияния на инерционные характеристики фосфоров.

Для цинксulfидных фосфоров эти выводы подтверждены интересными исследованиями Классенса и Хугенстраатена [266—268], а для щелочно-галоидных люминофоров — всем материалом настоящей работы.

Следует признать, что в настоящее время мы находимся лишь на пороге раскрытия конкретной природы центров захвата в люминесцирующих твердых растворах. Необходимо интенсивное накопление нового экспериментального материала, особенно в направлении выяснения условий, позволяющих сознательно регулировать число центров захвата разного типа.

Существенным недостатком работ, посвященных исследованию центров захвата в кристаллофосфорах, следует считать отсутствие связи между данными, полученными различными методами, в частности, между данными добавочного поглощения и данными термического высвечивания. В последнем случае связующим звеном может служить метод термического обесцвечивания. Комплексное применение указанных трех методов ( $\Delta k(\lambda)$ ,  $I(T)$  и  $\Delta k(T)$ ) вполне оправдало себя при исследовании щелочно-галогидных фосфоров и должно, повидимому, оказаться плодотворным и для исследования других люминесцирующих веществ.

Поступила в редакцию 17/V 1955

## Литература

1. Н. Мотт, Р. Герни, Электронные процессы в ионных кристаллах, ИЛ, 1950.
2. С. И. Пекар, Исследования по электронной теории кристаллов, ГИТТЛ, 1951.
3. П. С. Тартаковский, Внутренний фотоэффект в диэлектриках, ГИТТЛ, 1940.
4. R. Pohl, Proc. Phys. Soc. (extra part), **49**, 3, 1937.
5. F. Seitz, Rev. Mod. Phys., **26**, 7, 1954.
6. F. Seitz, Rev. Mod. Phys., **18**, 384, 1946.
7. В. В. Антонов-Романовский, Г. С. Кочергин, ДАН СССР, **24**, 430, 1939.
8. В. В. Антонов-Романовский, Труды ФИАН, **2**, № 2—3, 1942.
9. В. В. Антонов-Романовский, Изв. АН СССР, сер. физ., **9**, 389, 1945.
10. П. П. Феофилов, ДАН СССР, **92**, 545, 1953.
11. П. П. Феофилов, ДАН СССР, **92**, 743, 1953.
12. П. П. Феофилов, ЖЭТФ, **26**, 609, 1954.
13. М. Л. Кац, ЖЭТФ, **18**, 501, 1948.
14. М. Л. Кац, Изв. АН СССР, сер. физ., **13**, 149, 1949.
15. М. Л. Кац, Изв. АН СССР, сер. физ., **15**, 667, 1951.
16. М. Л. Кац, ЖЭТФ, **22**, 78, 1952.
17. М. Л. Кац, ДАН СССР, **85**, 539, 1952.
18. М. Л. Кац, ДАН СССР, **85**, 757, 1952.
19. М. Л. Кац, ЖЭТФ, **23**, 720, 1952.
20. М. Л. Кац, А. С. Андрианов, ДАН СССР, **96**, 253, 1954.
21. И. А. Парфианович, Изв. АН СССР, сер. физ., **13**, 161, 1949.
22. И. А. Парфианович, ЖЭТФ, **19**, 605, 1949.
23. И. А. Парфианович, ЖЭТФ, **21**, 1389, 1951.
24. И. А. Парфианович, Изв. АН СССР, сер. физ., **15**, 669, 1951.
25. И. А. Парфианович, ЖЭТФ, **21**, 314, 1951.
26. И. А. Парфианович, ЖЭТФ, **24**, 117, 1953.
27. И. А. Парфианович, ЖЭТФ, **25**, 614, 1953.
28. Ч. Б. Лущик, ЖЭТФ, 1955 (в печати).
29. Ч. Б. Лущик, Изв. АН ЭССР, **4**, № 2, 1955.
30. Ч. Б. Лущик, Труды Института Физ. и Астр. АН ЭССР, № 1, 1955.

31. F. Seitz, J. Chem. Phys., **1**, 150, 1938.
32. Э. И. Адирович, Некоторые вопросы теории люминесценции кристаллов, ГИТТЛ, 1951.
33. F. Williams, J. Chem. Phys., **19**, 457, 1951.
34. C. Klick, JOSA, **42**, 910, 1952.
35. М. Л. Кривоглаз, ЖЭТФ, **25**, 191, 1953.
36. K. Huang, Rhys. Proc. Roy. Soc., **A 204**, 406, 1950.
37. R. Kubo, Phys. Rev., **86**, 929, 1952.
38. Д. И. Блохинцев, Изв. АН СССР, сер. физ., **9**, 391, 1945.
39. F. Urbach, Wien. Ber., IIa, **139**, 353, 1930.
40. Н. А. Бриллиантов, З. Л. Моргенштерн, ЖЭТФ, **8**, 401, 1938.
41. М. Л. Кац, Р. Е. Соломонюк, ДАН СССР, **24**, 682, 1939.
42. М. Н. Дьяченко, ЖЭТФ, **10**, 288, 1940.
43. J. Randall, M. Wilkins, Proc. Roy. Soc., **A 184**, 366, 1945.
44. В. В. Антонов-Романовский, Изв. АН СССР, сер. физ., **10**, 477, 1946.
45. R. Herman, R. Hofstrader, Phys. Rev., **57**, 936, 1940.
46. G. Garlick, Preparation and Characteristics of Solid Luminescent Materials, Symposium, N. Y., 1948.
47. R. Bube, Phys. Rev., **83**, 393, 1951.
48. Н. П. Калабухов, Изв. АН СССР, сер. физ., **16**, 130, 1952.
49. D. Dutton, R. Maurer, Phys. Rev., **90**, 126, 1953.
50. G. Garlick, G. Gibson, Proc. Phys. Soc., **A 62**, 731, 1949.
51. G. Garlick, G. Gibson, Proc. Roy. Soc., **A 188**, 485, 1947.
52. F. Urbach, Preparation and Characteristics of Solid Luminescent Materials, Symposium, N. Y., 1948.
53. R. Herman, P. Meyer, J. Appl. Phys., **17**, 743, 1946.
54. F. Williams, H. Eyring, J. Chem. Phys., **15**, 289, 1947.
55. G. Garlick, Luminescent Materials, Oxford, 1949.
56. Ч. Б. Лущик, Дипломная работа, ЛГУ, 1951.
57. Ч. Б. Лущик, Диссертация, ЛГУ, 1954.
58. И. А. Парфианович, ЖЭТФ, **26**, 697, 1954.
59. A. Both, Canad. J. Chem., **32**, № 2, 1954.
60. L. Grossweiner, J. Appl. Phys., **24**, 1306, 1953.
61. Ч. Б. Лущик, ДАН СССР, **101**, 641, 1955.
62. Ч. Б. Лущик, ЖЭТФ, 1955 (в печати).
63. В. В. Антонов-Романовский, Изв. АН СССР, сер. физ., **15**, 637, 1951.
64. L. Niccols, E. Merrit, Studies in Luminescence, 1912.
65. В. В. Антонов-Романовский, Труды ФИАН, **1**, № 2, 1937.
66. F. Williams, P. Johnson, Proc. Phys. Soc., **A 62**, 317, 1949.
67. R. Bube, Phys. Rev., **80**, 655, 1950.
68. С. Ф. Родионов, А. Л. Ошерович, ЖТФ, **19**, 184, 1949.
69. J. Broser, R. Warminsky, Zs. f. Phys., **133**, 340, 1952.
70. M. Wise, Physica, **17**, 1011, 1951.

71. H. Klassens, J. Electrochem. Soc., **100**, 70, 1953.
72. W. Buenger, W. Flecsig, Zs. f. Phys., **67**, 42, 1931.
73. Н. А. Толстой, ДАН СССР, **95**, 249, 1954.
74. Ф. И. Вергунас, Автореферат диссертации, Томск, 1955.
75. C. Bull, D. Mason, JOSA, **41**, 718, 1951.
76. Ф. Д. Клемент, Труды Инст. физ. и астр. АН ЭССР, № 1, 1955.
77. Ф. Д. Клемент, Н. Е. Лущик, Ч. Б. Лущик, Труды Инст. физ. и астр. АН ЭССР, № 1, 1955.
78. F. Seitz, Rev. Mod. Phys., **23**, 328, 1951.
79. J. Delbecq, P. Pringsheim, P. Yuster, J. Chem. Phys., **19**, 574, 1951.
80. Н. П. Калабухов, Автореферат диссертации, Тбилиси, 1952.
81. Л. Д. Ландау, Sow. Phys., **3**, 664, 1933.
82. В. А. Ястребов, Труды ФИАН, **3**, № 2, 1946.
83. Е. С. Крылова, ЖЭТФ, **20**, 905, 1950.
84. С. И. Пекар, ЖЭТФ, **16**, 335, 341, 933, 1946.
85. H. Fröhlich, H. Pelzer, S. Zienau, Phil. Mag., **41**, 221, 1950.
86. С. В. Тябликов, ЖЭТФ, **22**, № 10, 1952.
87. W. Duerig, Phys. Rev., **86**, 565, 1952.
88. Ф. Ф. Волькенштейн, Электропроводность полупроводников, ГТИ, 1946
89. Ф. Ф. Волькенштейн, ЖФХ, **23**, 917, 1949.
90. А. Ф. Иоффе, Физика диэлектриков, Изд. АН СССР, 1932.
91. Я. И. Френкель, Zs. f. Phys., **35**, 652, 1926.
92. W. Schottky, Zs. f. Phys. Chem., **B 29**, 335, 1935.
93. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд. АН СССР, 1945.
94. Я. И. Френкель, Введение в теорию металлов, ГИТТЛ, 1950.
95. F. Seitz, Phys. Rev., **80**, 239, 1950.
96. F. Seitz, Advances in Phys., **1**, 43, 1952.
97. Н. В. Белов, Структура ионных кристаллов и металлических фаз, Изд. АН СССР, 1947.
98. А. В. Степанов, Изв. АН СССР, сер. физ., **17**, № 3, 1953.
99. А. В. Степанов, ЖТФ, **23**, № 7, 1953.
100. N. Mott, M. Littleton, Trans. Faraday. Soc., **34**, 485, 1938.
101. I. Esterman, O. Stern, W. Leivo, Phys. Rev., **75**, 627, 1949.
102. K. Sakaguchi, T. Suita, Technol. Repts. Osaka Univ., **2**, 177, 1952.
103. H. Etzel, R. Maurer, J. Chem. Phys., **18**, 1003, 1950.
104. K. Smecal, Verch. Deutsch. Phys. Ges., **21**, 26, 1940.
105. H. Adink, Nature, **157**, 764, 1946.
106. C. Wagner, P. Hantelman, J. Chem. Phys., **18**, 72, 1950.
107. M. Chemla, C. R., **234**, 2601, 1952.
108. G. Fonda, Preparation and Characteristics of Solid Luminescent Materials, Symposium, N. Y., 1948.
109. Н. И. Иванова, Диссертация, ЛГУ, 1952.
110. Н. Риль, Люминесценция, ГТИ, 1946.

111. Е. С. Макаров, Строение твердых фаз с переменным числом атомов в элементарной ячейке, Изд. АН СССР, 1946.
112. H. Pick, H. Weber, Zs. f. Phys., **128**, 409, 1950.
113. R. Brekenridge, J. Chem. Phys., **18**, 913, 1950.
114. Y. Haven, J. Chem. Phys., **21**, 171, 1953.
115. J. Reitz, J. Gammel, J. Chem. Phys., **19**, 894, 1951.
116. A. Lidiard, Phys. Rev., **94**, 29, 1954.
117. J. Jacobs, Phys. Rev., **93**, 993, 1954.
118. J. de Boer, Physica, **2**, 286, 1935.
119. F. Kleinschrod, Ann. d. Phys., **27**, 97, 1936.
120. H. Etzel, F. Geiger, Phys. Rev., **96**, 225, 1955.
121. Н. Мотт, Полупроводниковые материалы, Сборник, ИЛ, 1954.
122. С. И. Пекар, ЖЭТФ, **17**, 868, 1947.
123. С. И. Пекар, М. Ф. Дейген, ЖЭТФ, **18**, 481, 1948.
124. С. И. Пекар, ЖЭТФ, **20**, 510, 1950.
125. S. Tibbs, Trans. Farad. Soc., **35**, 1471, 1939.
126. J. Simpson, Proc. Roy. Soc., **A 197**, 269, 1949.
127. J. Krumhansl, N. Schwartz, Phys. Rev., **89**, 1154, 1953.
128. T. Iuni, Y. Vemura, Prog. Theoret. Phys. Japan, **5**, 252, 1950.
129. H. Pick, Ann. d. Phys., **37**, 421, 1940.
130. F. Domanic, Ann. d. Phys., **43**, 184, 1943.
131. С. И. Пекар, О. Ф. Томасевич, ЖЭТФ, **21**, 1218, 1951.
132. О. Ф. Томасевич, ЖЭТФ, **21**, 1223, 1951.
133. L. Pincherle, Proc. Phys. Soc., **A 64**, 648, 1951.
134. R. Ottmer, Zs. f. Phys., **46**, 798, 1928.
135. К. Друскина, ЖЭТФ, **12**, 54, 1942.
136. М. Н. Дьяченко, ЖЭТФ, **11**, 663, 1941.
137. S. Petroff, Zs. f. Phys., **127**, 443, 1950.
138. E. Burstein, J. Oberly, Phys. Rev., **76**, № 8, 1949.
139. E. Burstein, J. Oberly, Phys. Rev., **86**, № 5, 1952.
140. E. Burstein, J. Oberly, Phys. Rev., **79**, 217, 1950.
141. М. Ф. Дейген, ЖЭТФ, **21**, 992, 1951.
142. М. Ф. Дейген, ЖЭТФ, **23**, 631, 1953.
143. Н. П. Калабухов, ЖЭТФ, **26**, 242, 1954.
144. Л. М. Шамовский, М. И. Гостева, ЖФХ, **28**, 1266, 1954.
145. M. Veta, J. Phys. Soc., Japan, **7**, 107, 1952.
146. Inui, Venura, Toyosama, Prog. Theoret. Phys., Japan, **8**, 355, 1952.
147. E. Schneider, J. Alexander, Nature, **164**, 653, 1949.
148. E. Burstein, J. Oberly, Phys. Rev., **79**, 903, 1950.
149. R. Casler, P. Pringsheim, P. Yuster, J. Chem. Phys., **18**, 887, 1564, 1950.
150. H. Dorendorf, Zs. f. Phys., **129**, 317, 1951.
151. E. Mollwo, Ann. d. Phys., **29**, 394, 1937.
152. А. Н. Арсеньева, Zs. f. Phys., **57**, 163, 1929.

153. F. Seitz, Phys. Rev., **79**, 529, 1950.
154. T. Nagamiya, J. Phys. Soc. Japan, **7**, 358, 1952.
155. W. Duerig, J. Markham, Phys. Rev., **88**, 1043, 1952.
156. М. Л. Кац, ЖЭТФ, **20**, 166, 1950.
157. C. Boyd, J. Chem. Phys., **17**, 1221, 1949.
158. F. Morehead, F. Daniels, J. Phys. Chem., **56**, 546, 1952.
159. J. Ghromley, H. Levy, J. Phys. Chem., **56**, 548, 1952.
160. Ф. Даниэльс, Ч. Бойд, Д. Саундерс, УФН, **51**, 271, 1953.
161. P. Pringsheim, P. Yuster, Phys. Rev., **78**, 293, 1950.
162. Smoller, May, Freedman, Phys. Rev., **87**, № 3, 1952.
163. J. Bossanomi, J. Rossel, Physica, **18**, 486, 1952.
164. F. Williams, P. Johnson, J. Chem. Phys., **21**, 125, 1953.
165. B. Smoller, E. Avery, Phys. Rev., **92**, 232, 1953.
166. П. Степанов, Дипломная работа, ЛГУ, 1950.
167. J. Markham, W. Duerig, Phys. Rev., **88**, 1043, 1952.
168. Ч. Б. Лущик, Изв. АН СССР, сер. физ., **18**, 687, 1954.
169. Ч. Б. Лущик, ДАН СССР, **101**, 833, 1955.
170. H. Ivey, Phys. Rev., **72**, 341, 1947.
171. А. В. Степанов, Zs. f. Phys. **81**, 560, 1933.
172. F. Seitz, Phys. Rev., **80**, 239, 1950.
173. W. Leivo. R. Smolucowski, Phys. Rev., **93**, № 6, 1954.
174. Действие излучений на полупроводники и изоляторы. Сборник, ИЛ, 1954.
175. J. Markham, Phys. Rev., **88**, 500, 1952.
176. Н. П. Калабухов, ЖЭТФ, **27**, 347, 1954.
177. Ю. Бланк, Дипломная работа, ЛГУ, 1952.
178. A. Smacula, Gött. Nachr., **1**, 55, 1934.
179. А. И. Ансельм, ЖЭТФ, **21**, № 4, 1951.
180. Ф. Ф. Волькенштейн, ЖТФ, **21**, № 12, 1951.
181. С. И. Пекар, ЖЭТФ, **22**, 641, 1952.
182. C. Klick, Phys. Rev., **94**, № 5, 1954.
183. H. Pick, Zs. f. Phys., **114**, 127, 1939.
184. H. Pick, Ann. d. Phys., **35**, 73, 1939.
185. G. Heiland, H. Kelting, Zs. f. Phys. **126**, 689, 1949.
186. H. Etzel, Phys. Rev., **87**, 906, 1952.
187. F. Seitz, Phys. Rev., **83**, 134, 1951.
188. E. Koch, C. Wagner, Zs. f. Phys. Chem., **B 38**, 295, 1937.
189. Р. Поль, Полупроводниковые материалы. Сборник, ИЛ, 1954.
190. E. Burstein, V. Havkins, Phys. Rev., **92**, 845, 1953.
191. В. Л. Левшин, Изв. АН СССР, сер. физ., **9**, 355, 1945.
192. Ф. Д. Клемент, Тезисы 6-ой научной сессии ЛГУ, 1949.
193. G. Garlick, G. Gibson, Nature, **158**, 704, 1946.
194. П. Прингсгейм, Флуоресценция и фосфоресценция, ИЛ, 1951.

195. P. Lenard, Handbuch d. Experimentalphysik, 23, № 1, 1928.
196. В. Л. Левшин, Фотолюминесценция твердых и жидких тел, ГИТТЛ, 1951.
197. M. Schön, Zs. f. Phys. 119, 463, 1942.
198. H. Klassens, Nature, 158, 306, 1946.
199. В. В. Антонов-Романовский, В. Л. Левшин, З. Л. Моргенштерн, З. А. Трапезникова, Изв. АН СССР, сер. физ., 13, 75, 1951.
200. G. Garlik, H. Mason, Proc. Phys. Soc., A 62, 817, 1947.
201. Н. А. Горбачева, ЖЭТФ, 21, 305, 1951.
202. R. Bube, Phys. Rev., 81, 633, 1951.
203. J. Ewles, Proc. Roy. Soc., A 167, 34, 1938.
204. J. Saddy, N. Appriarian, C. R., 230, 1948, 1950.
205. M. Lord, M. Wise, A. Rees, Proc. Phys. Soc., 58, 473, 1947.
206. Г. Герцберг, Атомные спектры и строение атомов, ИЛ, 1948.
207. А. Н. Теренин, УФН, 17, 1, 1937.
208. М. А. Ельяшевич, Спектры редких земель, ГИТТЛ, 1953.
209. С. И. Вавилов, Примечания к [194].
210. Л. Паулинг, Природа химической связи, ГИТТЛ, 1947.
211. R. Ringman, E. Steford, Phys. Soc., A 66, № 401, 1953.
212. A. Smacula, Zs. f. Phys., 59, 603, 1930.
213. А. С. Топорец, ДАН СССР, 4, 25, 1935.
214. А. С. Топорец, ДАН СССР, 15, 245, 1937.
215. В. В. Антонов-Романовский, ДАН СССР, 68, 457, 1949.
216. J. Schulman, J. Chem. Phys., 57, 749, 1953.
217. E. Burstein, J. Oberly, Phys. Rev., 86, № 2, 1952.
218. J. Schulman, R. Ginther, C. Klick, J. Appl. Phys., 22, 1479, 1951.
219. H. Etzel, J. Schulman, E. Claffy, Phys. Rev., 85, 1063, 1952.
220. Л. М. Шамо́вский, ДАН СССР, 99, 381, 1954.
221. Ф. Д. Клемент, Изв. АН СССР, сер. физ., 15, 651, 1951.
222. G. Höller, Ann. d. Phys., 4, 371, 1949.
223. М. Ф. Дейген, ЖЭТФ, 22, 126, 1952.
224. R. Gnaidinger, J. Chem. Phys., 21, № 2, 1953.
225. S. Kondo, M. Matsumoto, J. Phys. Soc., Japan, 8, 279, 1953.
226. H. Pick, Zs. f. Phys., 134, 604, 1953.
227. Г. В. Бокий, Введение в кристаллохимию, Изд. МГУ, 1954.
228. G. Durham, J. Havkins, J. Chem. Phys., 19, 149, 1951.
229. С. С. Соломин, ДАН СССР, 31, 741, 1941.
230. П. Прингсгейм, М. Фогельс, Люминесценция жидких и твердых тел, ИЛ, 1948.
231. R. Bube, Phys. Rev., 90, 70, 1953.
232. Ф. Д. Клемент, А. Ф. Малышева, Труды Инст. физ. и астр. АН ЭССР, № 1, 1955.

233. Ф. Д. Клемент, Н. И. Иванова, Я. М. Зеликин, ДАН СССР, **75**, 181, 1950.
234. С. И. Вавилов, Вестник АН СССР, № 8, 26, 1933.
235. A. Butman, Phys. Rev., **1**, 154, 1913.
236. B. Gudden, R. Pohl, Zs. f. Phys., **3**, 98, 1920.
237. B. Gudden, R. Pohl, Zs. f. Phys., **5**, 176, 1921.
238. В. В. Антонов-Романовский, ДАН СССР, **2**, 93, 1936.
239. В. Л. Левшин, Е. Н. Рикман, ДАН СССР, **20**, 445, 1938.
240. M. Kato, Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res., Tokyo, **41**, 113, 135, 1943.
241. М. А. Константинова-Шлезингер, ЖЭТФ, **21**, 252, 1951.
242. М. А. Константинова-Шлезингер, Н. А. Горбачева, Е. Д. Теремецкая, З. А. Трапезникова, Изв. АН СССР, сер. физ., **15**, 730, 1951.
243. Ф. Д. Клемент, Диссертация, ЛГУ, 1942.
244. К. В. Шалимова, Диссертация, ФИАН, 1954.
245. H. Gecht, Diss. Göttingen, 1940.
246. W. Buenger, Zs. f. Phys., **66**, 311, 1930.
247. M. Kato, Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res., Tokyo, **42**, 35, 95, 1944.
248. Z. Rusiewicz, Roczn. Chem., **28**, 295, 1954.
249. W. Buenger, W. Flecsig, Zs. f. Phys., **69**, 637, 1931.
250. W. Hanle, H. Henriks, Zs. angew. Phys., **6**, 201, 1954.
251. Ф. Д. Клемент, А. Ф. Малышева, ДАН СССР, **96**, 465, 1954.
252. Д. И. Блохинцев, ДАН СССР, **2**, 76, 1934.
253. В. В. Антонов-Романовский, ДАН СССР, **85**, 517, 1952.
254. В. Л. Левшин, ЖЭТФ, **18**, 149, 1948.
255. H. Albrecht, C. Mandeville, J. Frank. Inst., **257**, 353, 1954.
256. A. Scott, L. Vurr, Phys. Rev., **79**, 341, 1950.
257. В. Л. Левшин, Изв. АН СССР, сер. физ., **9**, 355, 1945.
258. С. Ф. Бессонов, ЖЭТФ, **17**, 1011, 1947.
259. М. Л. Кац, ЖЭТФ, **18**, 900, 1948.
260. J. Vonanomi, J. Rossel, Helv. Phys. Acta, **24**, 310, 1951.
261. K. Birus, H. Zierold, Naturwiss., **30**, 63, 1942.
262. P. Pringsheim, H. Hutten, J. Chem. Phys., **16**, 240, 1948.
263. F. Seitz, Phys. Rev., **89**, 1299, 1953.
264. М. Н. Дьяченко, ЖЭТФ, **17**, 134, 1947.
265. Л. Уйбо, И. Яэк, ДАН СССР, 1955 (в печати).
266. H. Klassens, J. Electrochem. Soc., **100**, 70, 1953.
267. W. Hoogenstraaten, H. Klassens, J. Electrochem. Soc., **100**, 366, 1953.
268. W. Hoogenstraaten, J. Electrochem. Soc., **100**, 356, 1953.
269. M. Schön, Naturwiss., **38**, 235, 1951.
270. В. В. Антонов-Романовский, В. Л. Левшин, З. Л. Моргенштерн, З. А. Трапезникова, Изв. АН СССР, сер. физ., **13**, 75, 1949.
271. A. Jablonski, Zs. f. Phys., **94**, 38, 1935.

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение . . . . .	3
Часть I. Методы исследования центров захвата в кристаллофосфорах	
Глава 1. Основные инерционные характеристики кристаллофосфоров и методы их экспериментального исследования	
§ 1. Основные инерционные характеристики кристаллофосфоров . . . . .	7
§ 2. Основные характеристики центров захвата . . . . .	9
§ 3. Методы экспериментального исследования центров захвата . . . . .	14
Глава 2. Метод термического высвечивания	
§ 1. Общие замечания . . . . .	17
§ 2. Теория метода термовысвечивания для фосфоров с уровнями захвата одной глубины . . . . .	20
§ 3. Теория метода термовысвечивания для фосфоров со сложным спектром уровней захвата . . . . .	37
§ 4. Возможности метода термовысвечивания . . . . .	53
§ 5. Влияние температурного тушения на термовысвечивание кристаллофосфоров . . . . .	64
Глава 3. Метод термического обесцвечивания . . . . .	74
Часть II. Исследование центров захвата в щелочно-галогидных кристаллофосфорах	
Глава 4. Микродефекты ионных кристаллов	
§ 1. Общие замечания . . . . .	89
§ 2. Тепловые микродефекты ионных кристаллов . . . . .	91
§ 3. Примесные микродефекты ионных кристаллов . . . . .	98
Глава 5. Центры захвата, обусловленные тепловыми микродефектами кристаллической решетки	
§ 1. Добавочное поглощение в чистых щелочно-галогидных кристаллах и возможные модели центров захвата . . . . .	104
§ 2. Термовысвечивание щелочно-галогидных кристаллофосфоров . . . . .	113

§ 3.	Связь между полосами добавочного поглощения и пиками термовысвечивания в щелочно-галоидных кристаллофосфорах . . . . .	119
§ 4.	Энергии тепловой ионизации центров захвата в щелочно-галоидных кристаллофосфорах . . . . .	128
Глава 6. Примесные центры захвата		
§ 1.	Спектры поглощения и возможные модели центров захвата . . . . .	137
§ 2.	Термовысвечивание и термообесцвечивание кристаллов с примесными центрами захвата . . . . .	144
Глава 7. Активаторные центры захвата . . . . .		
Глава 8. Изменение характеристик центров захвата в гомологических рядах и смешанных кристаллах		
§ 1.	Изменение характеристик центров захвата в гомологических рядах . . . . .	170
§ 2.	Центры захвата в смешанных кристаллах . . . . .	173
§ 3.	Влияние концентрации активатора на термовысвечивание щелочно-галоидных фосфоров . . . . .	179
Глава 9. Рекомбинационный механизм и кинетика послесвечения щелочно-галоидных кристаллофосфоров		
§ 1.	Рекомбинационный механизм послесвечения кристаллофосфоров . . . . .	190
§ 2.	Повторные локализации электронов и кинетика послесвечения в щелочно-галоидных кристаллофосфорах . . . . .	200
Заключение . . . . .		218
Литература . . . . .		221

Содержание предыдущих выпусков «Трудов ИФА».

1. Исследования по люминесценции.
2. Исследования по теоретической физике.



Hinnata  
Бесплатно

3

TÜ RAAMATUKOGU



1 0300 00422345 1