

УДК 535.37

МЕХАНИЗМ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КРИСТАЛЛОВ БРОМИДА СЕРЕБРА И ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ИХ ОСНОВЕ

© 2003 А. Н. Латышев, О. В. Овчинников, М. С. Смирнов

Воронежский государственный университет

Разработана новая экспериментальная методика определения механизма фотолюминесценции ионно-ковалентных кристаллов. Она основана на возможности сканирования распределения интенсивности фотостимулированной вспышки люминесценции при наложении на кристалл постоянного электрического поля. Впервые получены прямые доказательства, что низкотемпературная люминесценция кристалла AgBr(I) в полосе с $\lambda_{\text{max}} = 540$ нм происходит по рекомбинационному механизму Шена-Класенса. Обнаружена фотостимулированная вспышка люминесценции в оранжевой полосе люминесценции с $\lambda_{\text{max}} = 630$ нм в твердых растворах AgBr(I) и AgBr(Cl). Показано, что люминесценция в этой полосе происходит по механизму Ламбе-Клика, в результате рекомбинации локализованных на центре свечения электронов со свободными дырками.

ВВЕДЕНИЕ

Люминесцентные методики исследования природы и механизмов уникальной светочувствительности галогенидов серебра оказались наиболее чувствительными и информативными [1—4]. В то же время анализ всех результатов, полученных этими методиками, всегда основывается на том или ином механизме свечения. Как правило, выводы о механизме делаются исходя из косвенных экспериментальных данных. Так, по кривым затухания свечения, а также по их зависимостям от степени возбуждения пытаются отличить рекомбинационное свечение от внутрицентрового. Но в работе [5] показано, что наличие гиперболического закона затухания еще не доказывает рекомбинационность свечения. Не доказывает ее и наличие фотопроводимости [5]. Еще более сложным оказывается доказательство одного из трех возможных рекомбинационных механизмов (Шена-Класенса [6, 7], Ламбе-Клика [8] или Вильямса-Пренера [9]). В работах В. М. Белоуса выводы о механизме рекомбинационного свечения делаются по наличию или отсутствию вспышки и оптического гашения в исследуемой полосе свечения [10—12]. В то же время, уравнения кинетики в случаях механизмов Шена-Класенса и Ламбе-Клика абсолютно симметричны [13]. Численное решение систем кинетических уравнений [14] показало принципиаль-

ную возможность наблюдать вспышку и гашение люминесценции при любом механизме свечения.

Ярким примером объектов, споры относительно механизма люминесценции которых не прекращаются до сих пор, являются кристаллы бромида серебра. Имеющиеся на сегодняшний день в научной литературе сведения относительно механизма свечения оказываются весьма противоречивыми. Можно встретить, по крайней мере, четыре механизма зеленой полосы люминесценции, обусловленной примесью йода в кристаллах AgBr. В работе [15], используя данные по зависимости вспышки люминесценции при различных энергиях возбуждения, а также из анализа спектров возбуждения люминесценции, температурного тушения и оптического гашения делается вывод о внутрицентровом механизме люминесценции. Рассматривая разрешенные во времени (время разрешения 10 нс) спектры люминесценции и кинетику ее затухания, авторы работы [16] указывают на донорно-акцепторный механизм свечения. В то же время есть предположение об экситонном характере люминесценции в этой полосе [17]. И, наконец, в работах [2, 18] по исследованиям температурных зависимостей люминесценции и фотопроводимости доказывается рекомбинационный механизм Шена-Класенса.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В данной работе предлагается метод определения механизма люминесценции, основанный на наблюдении фотостимулированной вспышки люминесценции кристалла (ФСВЛ) после создания в нем фотоэлектрических состояний [19, 20]. Возбуждение кристалла, помещенного в постоянное электрическое поле между обкладками конденсатора, УФ-излучением приведет к образованию вблизи обкладок измерительного конденсатора объемных зарядов, создающих обратное электрическое поле. Через некоторое темное время, после выключения возбуждения и поляризации, воздействие длинноволнового излучения вызовет, с одной стороны, фотодеполяризацию образца, а с другой — вспышку люминесценции [13]. Полная светосумма ФСВЛ — S пропорциональна концентрации зарядов, ионизованных с глубоких центров локализации [21]. Поляризация в электрическом поле при возбуждении люминесценции будет приводить к смещению свободных носителей заряда за время их жизни. Соответственно будут неодинаковыми заполнение центров люминесценции и распределение интенсивности

ФСВЛ. Определив место наиболее интенсивной вспышки люминесценции, и, зная знак локализованных при фотополяризации кристалла носителей заряда, можно определить механизм люминесценции.

Для исследований применялись монокристаллы AgBr высокой чистоты, выращенные по методу Бриджмена, а также плавные слои твердых растворов $\text{AgBr}_{0.95}\text{I}_{0.05}$ и $\text{AgBr}_{0.60}\text{Cl}_{0.40}$. Тщательно отполированные пластинки кристаллов плотно зажимались между обкладками конденсатора, через изолирующие тонкие слюдяные прокладки, препятствующие сквозному прохождению электрического тока. Измерительная ячейка располагалась в вакуумном оптическом криостате при давлении 10^{-6} мм рт.ст. и охлаждалась до температуры 77 К. На рис. 1 приведена блок-схема автоматического спектрально-люминесцентного комплекса, используемого в работе, а на вставке — принципиальная схема измерительной ячейки. Спектры стационарной фотолюминесценции и ее фотостимулированной вспышки регистрировались высокочувствительным фотометром на базе дифракционного монохроматора ДМР-4. Применявшийся в качестве фотоприемника

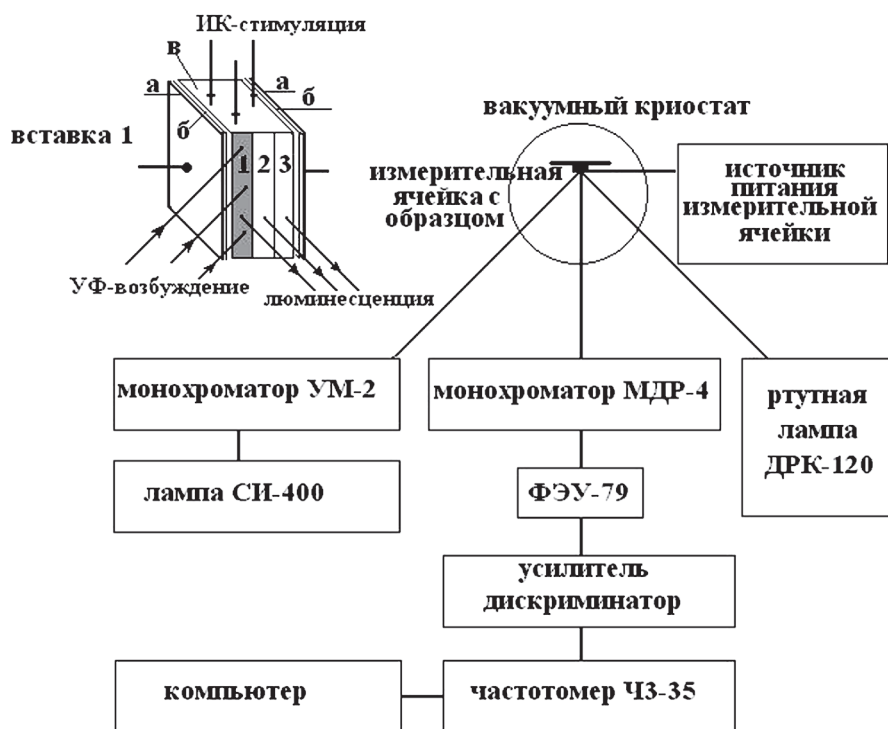


Рис. 1. Блок-схема экспериментального автоматического спектрального комплекса для исследования механизма люминесценции ионно-ковалентных кристаллов. На вставке 1 представлена принципиальная схема измерительной ячейки: а — высоковольтные электроды, б — слюдяные прокладки, в — исследуемый образец

ФЭУ-79, работающий в режиме счета фотонов, охлаждался до температуры 253 К.

На обкладки измерительного конденсатора подавалось напряжение 2.5 кВ. Толщина кристалла составляла 2.5 мм. Исходя из экспериментальных данных о подвижности носителей заряда и времени их жизни [2], можно считать что при напряженности электрического поля в 10 кВ/см возможен сдвиг электронов на всю толщину кристалла, а дырок — на меньшие расстояния. В торце кристалла выделялись три области шириной 0.08 см (на вст. 1 они пронумерованы как 1, 2, 3) с помощью щелевой диафрагмы, управляемой системой электрических реле. Стационарная люминесценция, возбуждалась излучением ртутной лампы ДРК-120 ($\lambda_{\max} = 365$ нм) всегда с торца одного и того же участка образца под номером 1. Источником длинноволнового излучения, стимулировавшего вспышку люминесценции, служила лампа СИ-400 в системе с монохроматором УМ-2. Стимуляция вспышки осуществлялась в перпендикулярном к потоку УФ-излучения направлении во всем объеме образца (рис. 1, вст. 1).

Стационарная люминесценция и светосумма вспышки люминесценции регистрировалась на участках под номерами 1, 2, 3 в случаях отсутствия поля и его наличия в двух противоположных направлениях. Таким образом, становилось возможным учесть при относительных измерениях возможные искажения за счет рассеяния возбуждающего света и дрейфого смещения носителей заряда.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. Люминесценция и вспышка люминесценции кристаллов AgBr и твердых растворов $\text{AgBr}_{0.95}\text{I}_{0.05}$ и $\text{AgBr}_{0.60}\text{Cl}_{0.40}$

Необходимым условием доказательства механизма люминесценции с помощью предложенной методики является наличие яркой фотостимулированной вспышки люминесценции в исследуемой полосе свечения. В случае чистого монокристалла AgBr хорошо наблюдается лишь оранжевая полоса с $\lambda_{\max} = 630$ нм (рис. 2, кр. 1), обусловленная серебром разной дисперсности [2]. Введение во время синтеза примеси йода в количестве 5 % от концентрации ионов галоида основного вещества приводило к появлению интенсивной зеленой

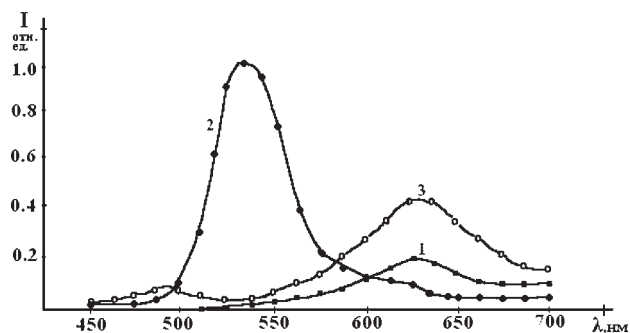


Рис. 2. Спектры стационарной фотолюминесценции монокристалла AgBr плавленных слоев твердых растворов $\text{AgBr}_{0.95}\text{I}_{0.05}$ и $\text{AgBr}_{0.60}\text{Cl}_{0.40}$

полосы люминесценции с $\lambda_{\max} = 540$ нм. Спектр люминесценции плавленного слоя $\text{AgBr}_{0.95}\text{I}_{0.05}$ представлен на рис. 2, кр. 2. В зеленой полосе люминесценции наблюдалась вспышка люминесценции при температуре 77 К. Вспышка нарастала практически мгновенно и быстро затухала. В спектре вспышки наблюдался максимум в области энергий стимуляции 1.6—1.7 эВ. Нами впервые наблюдалась и вспышка люминесценции в оранжевой полосе с $\lambda_{\max} = 630$ нм. Однако низкая интенсивность как самой полосы люминесценции, так и вспышки в ней сделала затруднительным проведение корректных исследований. Поэтому использовался твердый раствор $\text{AgBr}_{0.60}\text{Cl}_{0.40}$. В спектре стационарной люминесценции плавленного слоя $\text{AgBr}_{0.60}\text{Cl}_{0.40}$ наблюдается оранжевая полоса люминесценции с $\lambda_{\max} = 630$ нм и голубая с $\lambda_{\max} = 480$ нм (рис. 2, кр. 3). В данном случае наше предположение обнаружить более интенсивную вспышку люминесценции оправдалось. Таким образом, далее исследовался механизм люминесценции полос $\lambda_{\max} = 540$ нм $\text{AgBr}_{0.95}\text{I}_{0.05}$ и $\lambda_{\max} = 630$ нм для $\text{AgBr}_{0.60}\text{Cl}_{0.40}$.

2. Доказательство механизмов люминесценции

На рисунке 3 представлены диаграммы распределения яркости светосуммы вспышки люминесценции в полосе с $\lambda_{\max} = 540$ нм для плавленного слоя $\text{AgBr}_{0.95}\text{I}_{0.05}$ в торце образца для участков, выделяемых диафрагмой в положениях 1, 2, 3. Диаграмма а соответствует случаю отсутствия поля. Диаграммы б и в — наличия электрического поля в двух противоположных направлениях.

Сравнение этих трех диаграмм свидетельствует о том, что наложение электрическо-

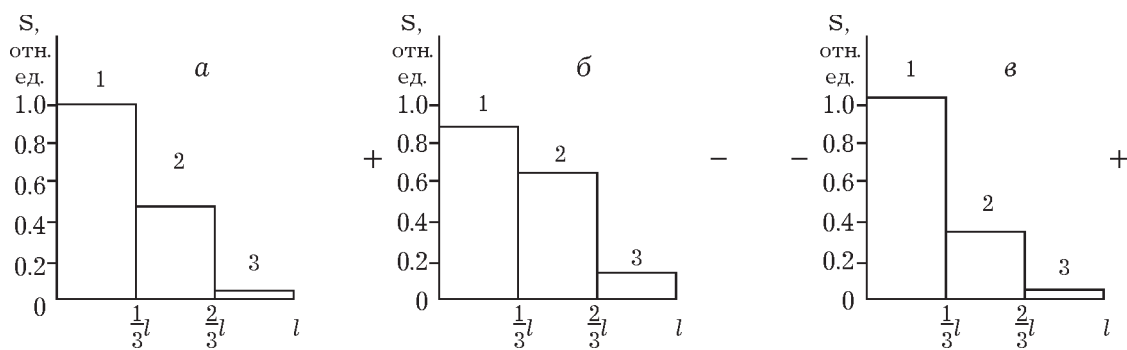


Рис. 3. Распределение полной высвеченной светосуммы ФСВЛ в полосе с $\lambda_{\max} = 540$ нм для $\text{AgBr}_{0.95}\text{I}_{0.05}$ в торце образца: а — без поля (заряды не смещаются); б — дырки смещают в направлении к области 3; в — дырки смещают к области 1. Кристалл возбуждают в положении 1

го поля влияет на интенсивность вспышки люминесценции. Причем диаграммы для случаев поляризации б и в отличаются друг от друга. Наложение электрического поля приводило к уменьшению светосуммы вспышки люминесценции в области 1, к значительному ее увеличению в области 2 и 3 (диагр. б). При изменении направления электрического поля на противоположное (см. диагр. в) наблюдались несущественные изменения яркости вспышки люминесценции в области 1, некоторое уменьшение в области 2 и отсутствие изменений в области 3. Поскольку в случае б дырки оттягиваются в сторону области 3, а электроны остаются в области 1, при стимуляции вспышки свободные электроны, имеющие большую подвижность, рекомбинируют в местах первоначального расположения дырок с теми из них, которые не успевают после снятия поля сместиться из-за малой подвижности [2]. Полученные результаты указывает на то, что свечение происходит по механизму Шена–Класенса. Это подтверждается и случаем в. Действительно, если дырки

остаются в области 1, а электроны смещаются в область 3, то из-за большой подвижности последних, они после стимуляции вспышки успевают вернуться и рекомбинировать с дырками.

Таким образом, свечение зеленой полосы люминесценции кристаллов $\text{AgBr}(\text{I})$ с $\lambda_{\max} = 540$ нм при температуре 77 К происходит вследствие рекомбинации локализованной на центре свечения дырки со свободным электроном (т.е. по механизму Шена–Класенса).

Другая ситуация складывается в случае исследования механизма люминесценции оранжевой полосы с $\lambda_{\max} = 630$ нм для плавленного слоя $\text{AgBr}_{0.60}\text{Cl}_{0.40}$. Как видно из рис. 4, диаграммы распределения светосуммы вспышки люминесценции различны во всех трех случаях.

Интенсивность вспышки люминесценции для случаев поляризации в двух противоположных направлениях (диаграммы б и в) значительно отличаются друг от друга. Наложение электрического поля в случае б приводило к незначительному уменьшению свето-

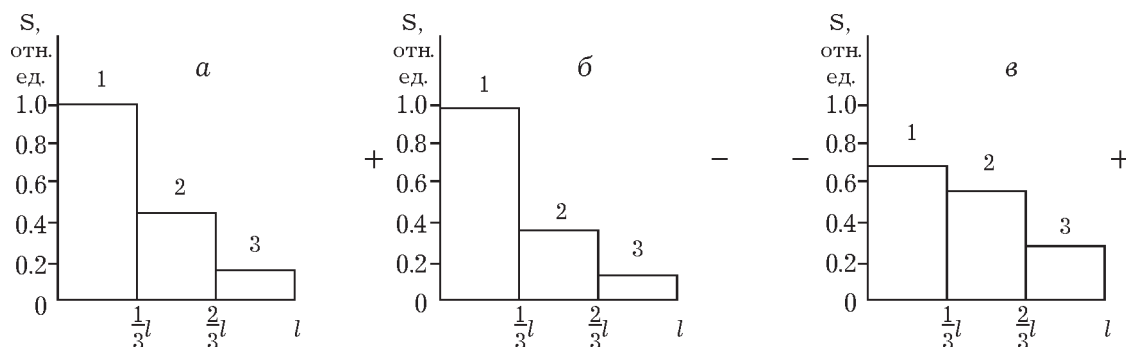


Рис. 4. Распределение полной высвеченной светосуммы ФСВЛ в полосе с $\lambda_{\max} = 630$ нм для $\text{AgBr}_{0.60}\text{Cl}_{0.40}$ в торце образца: а — без поля (заряды не смещаются); б — дырки смещают в направлении к области 3; в — дырки смещают к области 1. Кристалл возбуждают в положении 1

суммы ФСВЛ в области 1 и 2, а в области 3 значение светосуммы практически не изменялось (диагр. б). При изменении направления электрического поля на противоположное (см. диагр. в) яркость вспышки люминесценции меняется значительно во всех трех случаях. В области 1 она уменьшается на 30 %, и увеличивается в области 2 и 3.

Поскольку в случае в электроны оттягиваются в сторону области 3, а дырки остаются в области 1, то при стимуляции вспышки свободные дырки рекомбинируют в местах преимущественного расположения электронов. Вследствие того, что преимущественное количество электронов в случае б остается в области 1, в ней не наблюдается значительных изменений. Уменьшение величины светосуммы ФСВЛ в областях 2 и 3, (для случая б) вызвано уходом из них электронов. Вместе с тем, некоторое количество дырок может смещаться в противоположную сторону после снятия поля.

Полученные результаты указывает на то, что свечение в полосе люминесценции $\lambda_{\max} = 630$ нм для плавленого слоя $\text{AgBr}_{0.60}\text{Cl}_{0.40}$ происходит по механизму Ламбе-Клика [7], когда электрон, локализованный на центре свечения рекомбинирует со свободной дыркой. Полученный результат свидетельствует, по-видимому, в пользу аналогичного механизма люминесценции оранжевой полосы в чистом бромиде серебра, а также является примером принципиальной возможности наблюдать фотостимулированную вспышку люминесценции в полосе свечения, работающей по механизму Ламбе-Клика.

Работа выполнена при поддержке гранта Минобразования РФ на проведение молодыми учеными научных исследований в ведущих научно-педагогических коллективах вузов и научных организаций (№ PD02-1.2-310).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чибисов К.В. Природа фотографической чувствительности. М.: Наука, 1980. 404 с.
2. Мейкляр П.В. Физические процессы при образовании скрытого фотографического изображения. М.: Наука, 1972. 400 с.
3. Latyshev A.N. // J. Inf. Recording. 1996. V. 22. P. 339—345.
4. Belous V.M. // J. Imag. Sci. & Techn. 1999. V. 43. P. 1—14.
5. Антонов-Романовский В.В. Кинетика фотолюминесценции кристаллофосфоров. М.: Наука, 1966, 325 с.
6. Klasens H.A., Wise M.E. J. Opt. Soc. Amer., 1948. V. 38. P. 226—234.
7. Schon M. // Zs., f. Phys. 1942. V. 119. P. 463—371.
8. Lambe J., Klick C.C. // Phys. Rev. 1955. V. 98. P. 909—915.
9. Prener J.S., Williams F.E. // J. Phys. Chem. Solids. 1959. V. 8. P. 46—51.
10. Белоус В.М., Чибисов К.В. // ДАН СССР. 1969. Т. 187. № 3. С. 593—596.
11. Белоус В.М., Дьяченко Н.Г. // Оптика и спектроскопия. 1961. № 10. С. 649—652.
12. Белоус В.М. // В кн.: Оптика и спектроскопия. Сб. 1. Люминесценция. — Л.: Изд. АН СССР. — 1963. — С. 193—198.
13. Фок М.В. Введение в кинетику люминесценции кристаллофосфоров. М.: Наука, 1964. 284 с.
14. Латышев А.Н., Клюев В.Г., Кустов А.И., Ефимова М.А. // Журнал научн. и прикл. фотогр. 2001. Т. 46. № 5. С. 13—17.
15. Авдонина Е.Д., Картужанский А.Л., Кехва Т.Э., Плаченов Б.Т. // Оптика и спектроскопия. 1978. Т. 44. № 5. С. 947—951.
16. Пешкин А.Ф., Жуков В.В., Суворин В.В. // Докл. АН СССР. 1989. С. 141—145.
17. Tsudakoshi M., Kanzaki H. // J. Phys. Soc. Japan. 1971. V. 30. P. 1423—1427.
18. Козырева Е.Б., Власов В.Г., Мейкляр П.В. // Оптика и спектроскопия. 1969. Т. 36. № 5. С. 843—844.
19. Бугриенко В.И., Белоус В.М. // ФТТ. 1962. Т. 4. № 6. С. 1427—1429.
20. Бугриенко В.И. // ФТТ. 1964. Т. 6. № 5. С. 1314—1317.
21. Латышев А.Н., Кушнир М.А., Бокарев В.В. // Оптика и спектроскопия. 1982. Т. 31. № 2. С. 364—366.