

УДК: 548.0:535.37

СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕХАНИЗМА РЕКОМБИНАЦИИ В КРИСТАЛЛОФОСФОРАХ, ИСПОЛЬЗУЮЩИЙ РЕКОМБИНАЦИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЦЕНТРОВ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Н. А. Молева, В. Г. Ключев, Е. П. Козицкая

Воронежский государственный университет

При измерении люминесценции хлорида серебра в двух различных режимах: режиме стационарной люминесценции и режиме фотостимулированной вспышки люминесценции обнаружено отличие спектров люминесценции. Спектры люминесценции представляют собой сложную структуру. Спектр стационарной люминесценции чистого образца состоит из 4 полос с $\lambda_{\max 1} = 480$ нм, $\lambda_{\max 2} = 515$ нм, $\lambda_{\max 3} = 545$ нм и $\lambda_{\max 4} = 567$ нм. Спектры фотостимулированной вспышки люминесценции имеют только 3 полосы, в них отсутствует полоса с $\lambda_{\max 4} = 567$ нм. Относительные интенсивности элементарных составляющих спектров люминесценции имеют различные значения, полученные в различных режимах измерения. Наблюдаемые различия объяснены наличием рекомбинационного взаимодействия центров, ответственных за элементарные составляющие спектра. Результаты моделирования процесса рекомбинационного взаимодействия позволили определить механизм рекомбинации элементарных составляющих спектров люминесценции. Из сравнения теоретических зависимостей с экспериментальными установлено, что люминесценция в полосах 480 нм и 515 нм определяется механизмом Шена—Классенса, а в полосе 545 нм — Ламбе—Клика.

ВВЕДЕНИЕ

При применении методики фотостимулированной вспышки люминесценции (ФСВЛ) к изучению излучательных свойств хлорида серебра наблюдалось различие между спектрами люминесценции, измеренными в режиме стационарного возбуждения, и спектрами люминесценции, измеренными в режиме стимуляции вспышки люминесценции, в диапазоне 430—590 нм при температуре 77 К [1]. Эти отличия в полосах люминесценции подробно не исследовались, а лишь констатировались как экспериментально наблюдаемый факт.

Тот факт, что форма спектров люминесценции зависит от способа возбуждения и стимуляции, свидетельствует о том, что имеются дополнительные трудности в интерпретации спектров люминесценции твердого тела. На форму спектров люминесценции оказывают влияние много факторов, таких как: вероятности захвата неравновесных носителей заряда на примесные цент-

ры люминесценции, вероятности рекомбинации зарядов на этих центрах, вероятности освобождения носителей заряда с центров свечения и способ регистрации. Важно учитывать также рекомбинационное взаимодействие центров люминесценции различной природы, на которое оказывают влияние вышеперечисленные параметры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

Спектры люминесценции микрокристаллов хлорида серебра измерены при температуре 77 К как в режиме возбуждения стационарной люминесценции, так и в режиме стимуляции ФСВЛ.

Стационарная люминесценция хлорида серебра возбуждалась излучением с энергией квантов $h\nu = 3,4$ эВ $> \Delta E_g = 3,2$ эВ (ртутная линия с длиной волны $\lambda = 365$ нм, выделяемая из излучения лампы ДРК-120 с помощью фильтра УФС-6). Время возбуждения превышало 30 с (время выхода на стационарное свечение). Спектр стационарной люминесценции $I_{\text{стац}}(\lambda)$ микрокристаллов AgCl (рис. 1, кривая 1) представляет собой асим-

метричную полосу в области 430—590 нм с длиной волны в максимуме равной 480 нм.

Спектр люминесценции в режиме стимуляции ФСВЛ был измерен с помощью метода ФСВЛ [2]. Образец предварительно освещался излучением с энергией кванта $h\nu_{\text{вф}} = 3,4$ эВ в течение 30 с. Затем после выключения возбуждающего света через промежуток времени $t_{\text{ти}} = 5$ с, называемый «темновым интервалом», в течении которого затухает фосфоресценция, на микрокристаллы AgCl направлялось излучение, кванты которого имели энергию $E_{\text{ИК}} = 1,9$ эВ. При этом наблюдалось свечение $I(t)$ в виде кратковременной вспышки люминесценции в течение 10 с.

Высвеченная светосумма вспышки люминесценции $S_{\Delta t}(\lambda) = \int_0^{\Delta t} I(\lambda, t) dt$ регистрируется

для каждой длины волны за определённый интервал времени Δt . Время регистрации вспышки имело два значения $\Delta t = 1$ с, $\Delta t = 10$ с. Зависимости $S_{\Delta t}(\lambda)$, называемые спектром вспышки люминесценции, приведены на рис. 1 (кривые 2, 3). Обозначим S_0 — спектр начальной амплитуды вспышки люминесценции для $\Delta t = 1$ с, S_{∞} — спектр полной высвеченной светосуммы для $\Delta t = 10$ с.

Из рисунка 2 видно, что спектры ФСВЛ в области 430—590 нм имеют гораздо более выраженную структуру, чем спектр стационарной люминесценции. Более четко про-

являются локальные максимумы в областях 500—520 и 540—560 нм. Причем форма спектра ФСВЛ зависит от времени регистрации. Так в спектре полной высвеченной светосуммы максимум в области 500—520 нм по величине совпадает со значением в точке 480 нм, в то время как в спектре начальной амплитуды этот локальный максимум составляет только половину главного.

На рис. 2 изображены спектры мк AgCl, обработанного раствором, содержащим ионы серы (1 — спектр стационарной люминесценции, 2 — спектр начальной амплитуды вспышки люминесценции). При этом ионы серы осаждаются на поверхности хлорида серебра. Эти ионы адсорбируются над поверхностными ионами серебра с образованием кластеров $(\text{Ag}_2\text{S})_n$, где $n = 1, 2, 3, \dots$. В работе [3] показано, что такие кластеры являются глубокими ловушками с энергией ионизации 1,5—2,0 эВ.

При измерении спектра ФСВЛ энергия стимуляции $E_{\text{ИК}} = 1,9$ эВ. Видно, что спектр ФСВЛ в этом случае также имеет выраженную структуру в области 500—520 нм, а спектр стационарной люминесценции обработанного образца изменяется относительно чистого. Это изменение происходит из-за перераспределения интенсивностей свечения в составляющих спектра сложной полосы.

Спектры стационарной люминесценции измерены с относительной погрешностью рав-

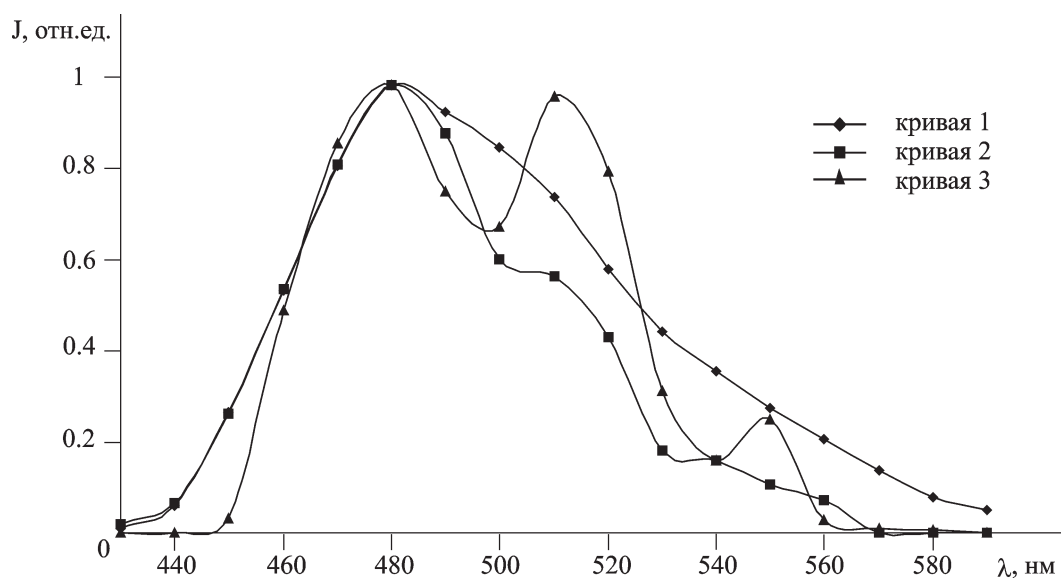


Рис. 1. Спектр стационарной люминесценции (1) и спектры вспышки люминесценции мк AgCl, полученные при $\Delta t = 1$ с (2), $\Delta t = 10$ с (3)

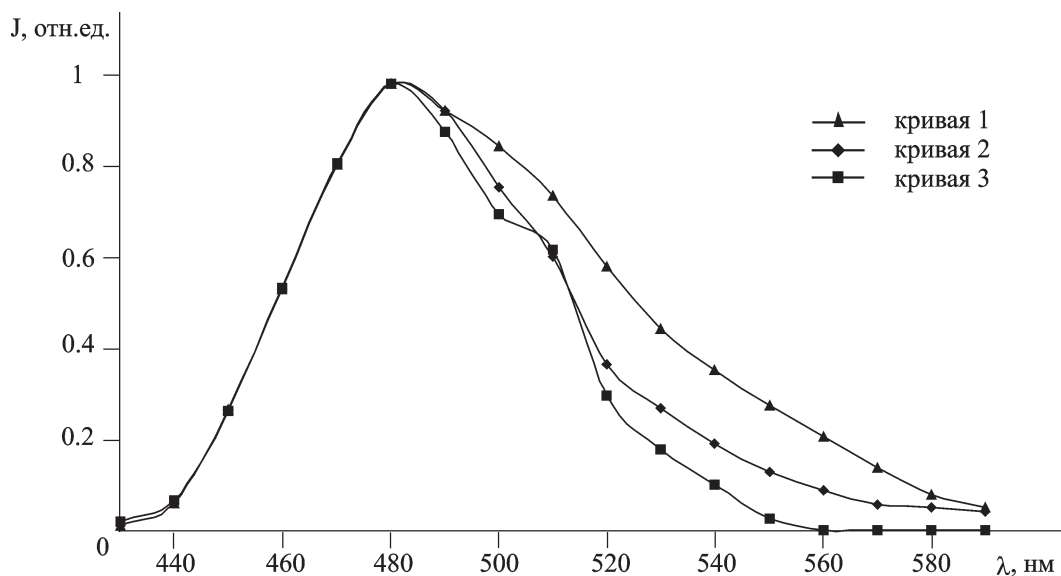


Рис. 2. Спектры стационарной люминесценции чистых мк AgCl (1) и с нанесением на поверхность ионами серы (2). Спектр начальной интенсивности вспышки люминесценции мк AgCl с ионами серы (3)

ной 1 %, а спектры ФСВЛ с относительной погрешностью — 5 %.

Спектры люминесценции микрокристаллов AgCl, полученные в разных режимах, были проанализированы с помощью программы «Спектральный анализатор» [4], позволяющей разложить сложную спектральную полосу на элементарные составляющие, имеющие Гауссову форму. Результаты такого разложения позволяют сделать вывод о том, что структура представленных спектров люминесценции является сложной и содержит полосы излучения нескольких центров люминесценции.

В результате оптимального выбора параметров разложения оказалось, что в спектрах ФСВЛ чистого и обработанного хлорида серебра содержится три полосы с $\lambda_{\max} = 480$ нм, 516 нм, 545 нм (рисунок 3). Спектр стационарной люминесценции обработанного AgCl содержит эти же полосы (рисунок 4), в спектре же чистого образца наблюдается дополнительная полоса с максимумом 567 нм (рисунок 5). Значения λ_{\max} всех полос люминесценции не зависят от внешних воздействий. Меняется только относительная интенсивность элементарных полос спектра как при смене режима изме-

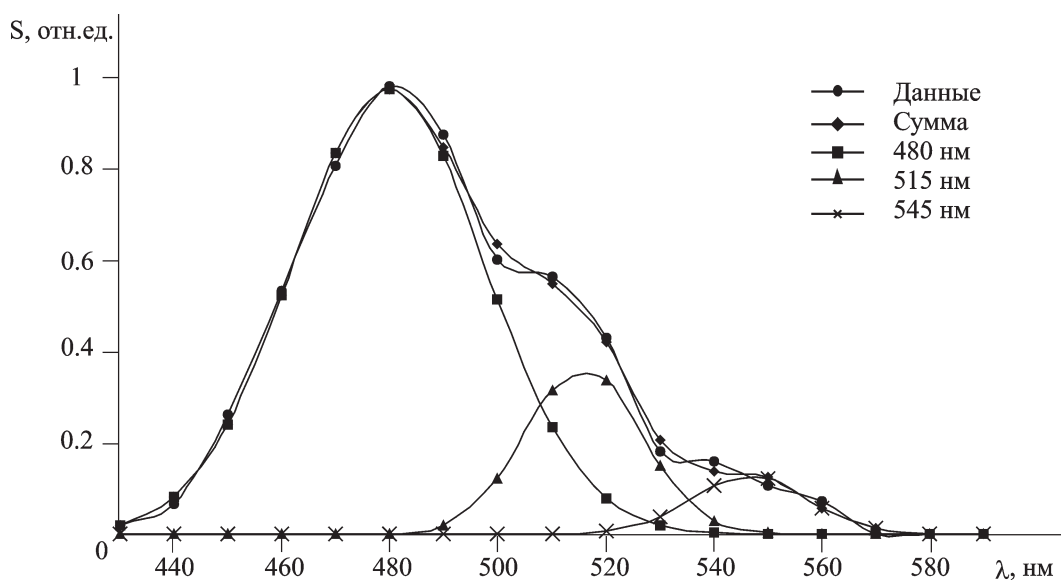


Рис. 3. Разложение спектра начальной интенсивности вспышки люминесценции чистого мк AgCl на элементарные полосы

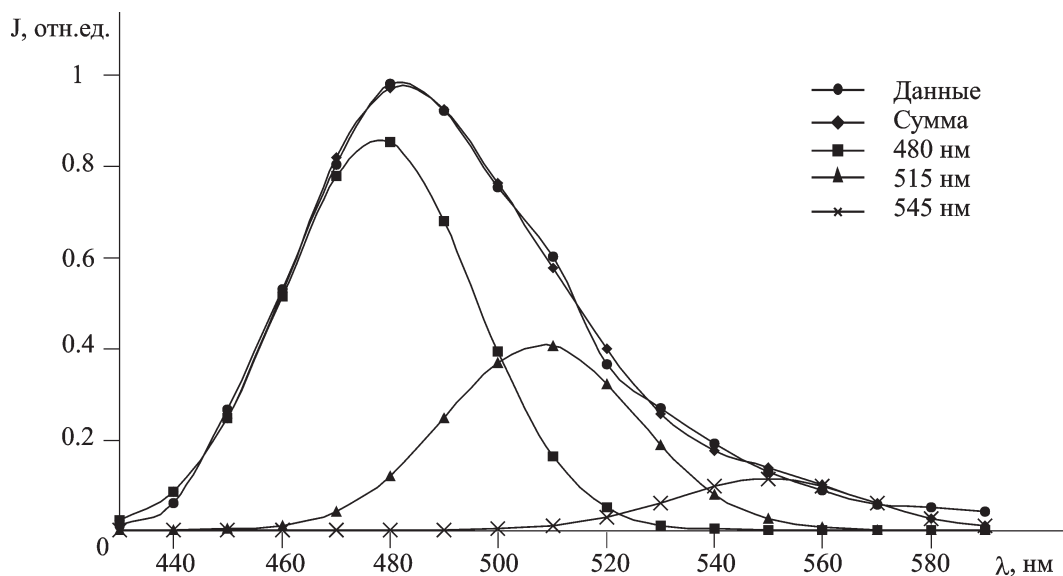


Рис. 4. Разложение спектра стационарной люминесценции мк AgCl с нанесенными на поверхность ионов серы

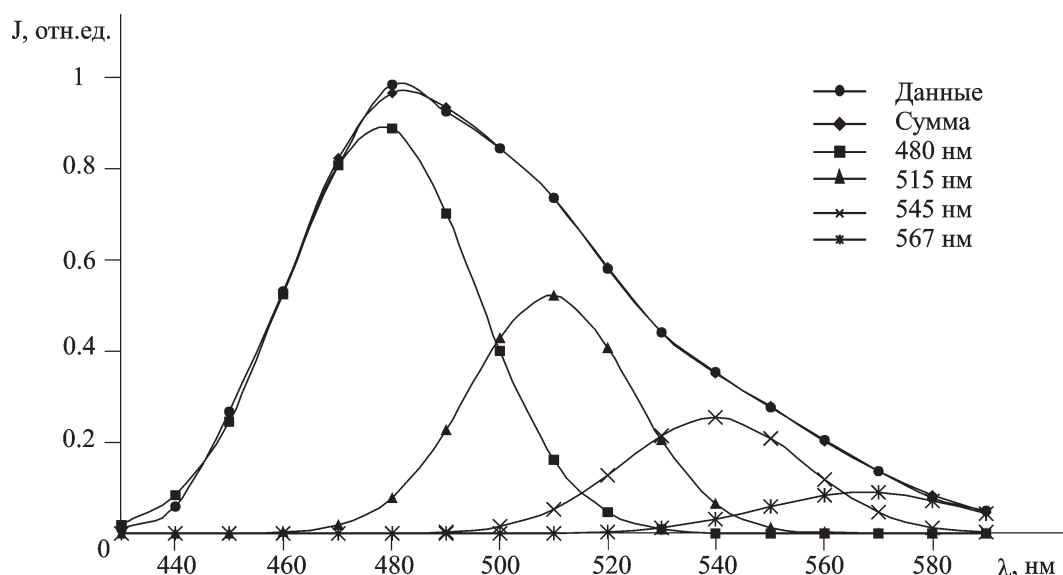


Рис. 5. Разложение спектра стационарной люминесценции чистого мк AgCl на элементарные полосы

рения, так и при и при изменении числа примесных центров — глубоких ловушек электронов. Полосу с $\lambda_{\max} = 480$ нм связывают рекомбинацией свободного электрона с дыркой локализованной на катионной вакансии (механизм Шена—Классенса) [5, 6, 7, 8]. Относительно механизмов рекомбинации полос в областях 500—520 нм и 540—560 нм единой точки зрения нет.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.

Для объяснения экспериментально наблюдаемых различий в полосах люминесценции микрокристаллов AgCl, измеренных при

разных режимах возбуждения и стимуляции, была рассмотрена физическая модель процесса рекомбинационного взаимодействия двух центров люминесценции разной природы. При этом трехуровневая зонная схема кристаллофосфора содержит два уровня, соответствующие двум центрам люминесценции, и один уровень, соответствующий глубокой электронной ловушке, с которой электроны переводятся в зону проводимости при облучении возбужденного кристалла стимулирующим ФСВЛ излучением, энергия квантов которого равна энергетической глубине этой ловушки ($\Delta E_1 = h\nu_{\text{ИК}}$).

В работах [9, 10] были получены аналитические выражения для отношений интенсивностей стационарной люминесценции, начальных амплитуд ФСВЛ и полных светосумм ФСВЛ для двух центров люминесценции. Зонные схемы приведены на рисунке 6.

1. Для случая рекомбинационного взаимодействия центров люминесценции, рекомбинации на которых происходит по одинаковому механизму (механизм Шена — Класенса) [9] эти отношения имеют вид:

$$\frac{I'_\infty}{I''_\infty} = \frac{(c+1)\delta'\sqrt{\alpha L} + bc(\delta' + \delta'')}{(c+1)\delta''\sqrt{\alpha L} + bc(\delta' + \delta'')},$$

$$\frac{S'_\infty}{S''_\infty} = \frac{(c+1)w_1n'_\infty + cn_{1\infty}b}{(c+1)w_1n''_\infty + n_{1\infty}b},$$

$$\frac{S'_0}{S''_0} = \frac{2(c+1)w_1n'_\infty + w_1\Delta t(bc n_{1\infty} - (b+w_1)(c+1)n'_\infty)}{2(c+1)w_1n''_\infty + w_1\Delta t(bc n_{1\infty} - (b+w_1)(c+1)n''_\infty)},$$

(1)

где $L = \beta w_1 \delta_1$, $b = \delta' w'' + \delta'' w' \delta' + \delta''$, $c = \delta' w'' \delta'' w'$.

Соответствующая зонная схема приведена на рисунке 6а). В рамках данной модели кристаллофосфора нами был введен коэффициент c , названный коэффициентом рекомбинационного взаимодействия. Отличие от 1 этого коэффициента ведет к различию между отношениями интенсивностей стационарной люминесценции и высвеченных светосумм ФСВЛ центров люминесценции, что должно проявиться в разной форме интегральных спектров люминесценции: стационарной и ФСВЛ.

2. На рисунке 6б) приведена зонная схема для случая взаимодействия центров лю-

минесценции, рекомбинации на которых происходит по разным механизмам: механизм Шена—Класенса и механизм Ламбе—Клика (рекомбинация свободной дырки с электроном, локализованным на центре люминесценции). Соответствующие отношения имеют вид [10]:

а) при условии, что процесс повторного захвата электрона на центр свечения более вероятен, чем рекомбинация свободного электрона с локализованной дыркой, то есть $\delta'' \gg \beta'n$:

$$\frac{I'_\infty}{I''_\infty} = \alpha \frac{\beta'\sigma_1 N_1}{w_1(\sigma'' N'')^2}, \quad \frac{S'_0}{S''_0} = \frac{\beta'w_1\sigma'N'n_\infty}{\beta''w'\sigma''N''n_\infty},$$

$$\frac{S'_\infty}{S''_\infty} = \frac{\beta'\sigma'N'n_\infty(w'' + w_1)}{\beta''\sigma''N''w'(n_\infty + 2n''_\infty)}.$$

(2)

б) при условии, что процесс повторного захвата электрона на центр свечения менее вероятен, чем рекомбинация свободного электрона с локализованной дыркой, $\delta'' \ll \beta'n$:

$$\frac{I'_\infty}{I''_\infty} = \frac{1}{\sigma'' N''} \sqrt{\frac{\alpha\beta'\sigma_1 N_1}{w_1}}, \quad \frac{S'_0}{S''_0} = \frac{w_1\sigma'N'}{\beta''w'n_\infty},$$

$$\frac{S'_\infty}{S''_\infty} = \frac{\beta'\sigma'N'(w'' + w_1)}{\beta''w'(\beta'n_\infty + \sigma'' N'')}.$$

(3)

Аналитические выражения для отношений параметров люминесценции для модели кристаллофосфора при наличии разных механизмов рекомбинации так же отличаются друг от друга. Однако в этой модели коэффициента, подобного коэффициенту c для первой модели, ввести не удалось.

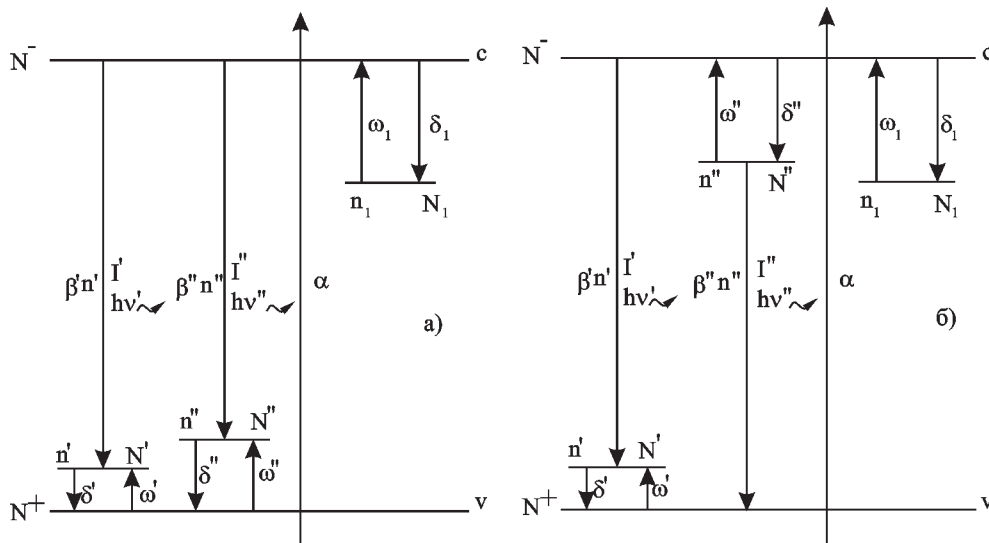


Рис. 6. Зонные схемы кристаллофосфора

Из сравнения представленных выше результатов рассмотрения моделей кристаллофосфоров с двумя центрами люминесценции и одной электронной ловушкой между собой видно, что отношения интенсивностей стационарной люминесценции, начальной интенсивности вспышки люминесценции и полной высвеченной светосуммы ФСВЛ зависят как от параметров самих центров свечения, так и от параметров электронной ловушки. Причем все выражения отличны друг от друга.

Следует отметить, что рассмотрение аналогичных моделей, но без рекомбинационного взаимодействия центров люминесценции, показало, что при этом отношения всех параметров одинаковы и, следовательно, формы спектров так же одинаковы независимо от способа измерения.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.

Все параметры, входящие в выражения (1), (2), (3), кроме интенсивности возбуждающего света α и N_1 концентрации глубоких электронных ловушек являются внутренними характеристиками кристалла. Рассмотрим полученные отношения как функции параметра, определяющих концентрацию глубоких состояний на поверхности — N_1 .

Концентрацию глубоких электронных ловушек можно менять в экспериментах, нанося на поверхность кристалла AgCl ионы $\text{Ag}^+ \text{S}^{2-}$. Это ведет к образованию на поверхности кластерных соединений типа $(\text{Ag}_2\text{S})_n$, где $n = 1, 2, 3, \dots$, которые дают в запрещен-

ной зоне глубокие уровни, определяющие электронные ловушки [3].

При измерении зависимостей $\frac{I'}{I''}(N_1)$,

$\frac{S'_0}{S''_0}(N_1)$ и $\frac{S'_\infty}{S''_\infty}(N_1)$ все внешние параметры:

интенсивность возбуждающего света, время возбуждения, темновой интервал, энергия стимуляции поддерживались строго постоянными.

На рис. 7 представлены зависимости отношений стационарной люминесценции а) и начальных амплитуд вспышки люминесценции б), от концентрации глубоких электронных ловушек для пар длин волн, выбранных в соответствии с анализом сложных полюсов люминесценции AgCl.

Для пары длин волн 480 и 515 нм экспериментально наблюдаемых величин зависимость отношений от N_1 хорошо аппроксимируется горизонтальной прямой (рис. 7 а), б) кривые 1), что соответствует качественному поведению зависимостей, полученным в рамках модели с одним механизмом рекомбинации [9].

Если рассматривать отношения экспериментально полученных величин для пары 480 и 545 нм, то получаем возрастающие функции близкие к линейным (рис. 7а, б кривые 2), что качественно совпадает с результатом моделирования процессов взаимодействия центров, рекомбинация на которых осуществляется по разным механизмам [10].

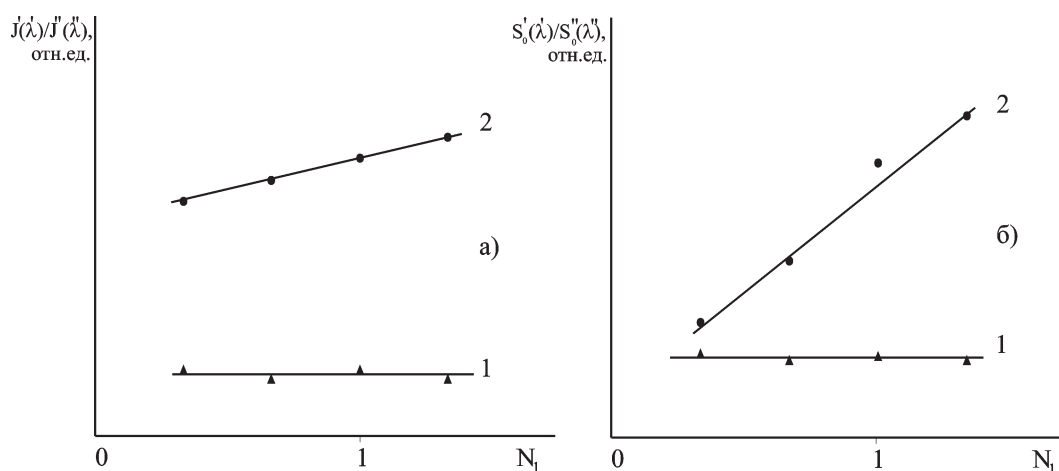


Рис. 7. Зависимости отношений интенсивностей стационарной люминесценции а) и начальных амплитуд ФСВЛ б) от концентрации дефектов, определяющих глубокие электронные ловушки, для элементарных составляющих сложного спектра люминесценции мк AgCl.

Так как считается, что механизм свечения в полосе 480 нм обусловлен рекомбинацией свободного электрона с дыркой, локализованной на катионной вакансии (механизм Шена—Класенса) [5,6,7,8], то следовательно, полоса люминесценции с максимумом 515 нм также обусловлена рекомбинацией по механизму Шена—Класенса, а полоса 545 нм по механизму Ламбе—Клика.

Таким образом в данной работе получены два основных результата:

1. Различия в форме спектров, измеренных в различных режимах, объяснено рекомбинационным взаимодействием центров люминесценции.

2. Предложен метод определения механизма рекомбинации в элементарных составляющих сложных полос спектров люминесценции кристаллофосфоров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Клюев В.Г. Рекомбинационное взаимодействие в хлориде серебра / В. Г. Клюев, Е. П. Козицкая. // Журн. науч. и прикл. фотографии. — 2003. — Т. 48, № 5. — С. 11—14.

2. Латышев А.Н. Спектры фотостимуляции вспышки люминесценции хлорида серебра / А. Н. Латышев, М. А. Кушнир, В. В. Бокарев // Оптика и спектроскопия. — 1982. — Т. 31, № 2. — С. 366—364.

3. Латышев А.Н. Адсорбция атомно-молекулярных частиц и фотографический процесс. / А. Н. Латышев, М. С. Смирнов, О. В. Овчинников

// Журнал научной и прикладной фотографии. — 2001. — Т. 46, № 5. — С. 30—34.

4. Смерек В.Г. Разложение сложных спектральных полос люминесценции на элементарные составляющие с помощью программы «Спектральный анализатор» / В. Г. Смерек, Н. А. Сеченых, Е. П. Козицкая // Труды молодых ученых. — 2002. — Выпуск 2. — С. 38—41.

5. Stulen R.N. Temperature dependence of the photoconductivity, fluorescence and the indirect adsorption edge in AgCl / R. N. Stulen, G. Ascarelli // Phot. Sci. Eng. — 1976. — V. 20, № 4. — P. 199—202.

6. Kansaki H. Transient optical adsorption of localised holes in silver halides / H. Kansaki, K. Sakamoto // Solid State Commun. — 1971. — V. 9, № 18. — P. 1667—1670.

7. Kansaki H. Excitons in $\text{AgBr}_{1-x}\text{Cl}_x$ -transitions of relaxed state between free and self-trapped exciton / H. Kansaki, K. Sakamoto, S. Sakuragi // Solid State Commun. — 1971. — V. 9, № 13 — P. 999—1002.

8. Мейкляр П.В. Физические процессы при образовании скрытого фотографического изображения / П. В. Мейкляр. — М.: Наука, 1972. — 400 с.

9. Клюев В.Г. Взаимодействие центров рекомбинации в трехуровневой модели кристаллофосфора / В. Г. Клюев, Е. П. Козицкая // Конденсированные среды и межфазные границы. — 2002. — Т. 4, № 3. — С. 210—214.

10. Клюев В.Г. Взаимодействие центров люминесценции в трехуровневой модели кристаллофосфора при наличии разных механизмов рекомбинации / В. Г. Клюев, Е. П. Козицкая, Н. А. Молева / Конденсированные среды и межфазные границы. — 2004. — Т.6, №2. — С. 156—161.