

Релаксация фотовозбужденного хлорида серебра

© В.Г. Ключев[¶], Ю.В. Герасименко, Н.И. Коробкина

Воронежский государственный университет,
394006 Воронеж, Россия

(Получена 27 декабря 2004 г. Принята к печати 28 февраля 2005 г.)

В процессе термической релаксации фотовозбужденного хлорида серебра наряду с процессом рекомбинации неравновесных носителей заряда наблюдается перелокализация их с мелких уровней на глубокие. Наблюдаемые экспериментальные зависимости параметров фотостимулированной вспышки люминесценции (высвеченной светосуммы и коэффициента кинетики) от времени релаксации и температуры объяснены в рамках трехуровневой модели, содержащей уровень рекомбинации (люминесценции), глубокий уровень с энергией $\Delta E \approx 1.8$ эВ и мелкий уровень с энергией $\Delta E \approx 0.03$ эВ относительно дна зоны проводимости. Показано, что адсорбция ионов Ag^+ приводит к уменьшению энергии активации перелокализации с 0.17 до 0.03 эВ, что связано с поверхностной природой центров, ответственных за начальную стадию процесса релаксации.

PACS: 72.20.Jv, 78.55.Nx

1. Введение

Галогениды серебра, обладая уникальными светочувствительными свойствами, широко используются для регистрации, хранения и воспроизведения оптической информации. Из галогенидов серебра хлорид серебра имеет самую большую запрещенную зону ($E_g = 3.2$ эВ), а также достаточно высокую плотность электронных состояний в запрещенной зоне на глубине 1.2–2.0 эВ от дна зоны проводимости [1,2]. Центры, которым соответствуют глубокие уровни, играют важную роль в процессах фотостимулированного преобразования примесных дефектов при захвате ими неравновесных зарядов, в частности на начальных стадиях фотографического процесса [3]. Такие центры также рассматриваются в качестве основы для создания ячеек оптической памяти. При этом битом информации является электрон (дырка), локализованный на таком центре [4,5]. В последнем случае особенно важно, чтобы время жизни такого электрона (дырки) было достаточно велико.

При оптической генерации неравновесных носителей заряда альтернативой упомянутым процессам является рекомбинация электронов и дырок. В результате после возбуждения кристалла концентрация неравновесных носителей заряда, локализованных на глубоких уровнях, самопроизвольно уменьшается (термическая релаксация). Изучение механизмов релаксации, особенно безызлучательных, и разработка способов воздействия на них с целью изменения времени жизни локализованных неравновесных носителей заряда имеет не только фундаментальное значение, но и важно в прикладном аспекте.

Хлорид серебра при температуре $T = 77$ К имеет канал излучательной рекомбинации — люминесценцию с высоким квантовым выходом [6]. Это позволяет использовать оптические методы для изучения процесса релаксации электронных возбуждений. Одним из

наиболее чувствительных и информативных является метод фотостимулированной вспышки люминесценции (ФСВЛ) [2,7]. Этот метод позволяет, в частности, измерять концентрацию зарядов, локализованных на глубоких уровнях, (запасенная светосумма) в относительных единицах.

В данной работе при помощи метода ФСВЛ проведено исследование процесса термической релаксации фотовозбужденного хлорида серебра, как чистого, так и обработанного в растворах AgNO_3 различной концентрации.

2. Эксперимент

2.1. Метод фотостимулированной вспышки люминесценции

Процесс измерения в методе ФСВЛ состоял из трех этапов.

На первом этапе (этап возбуждения) на образец воздействовали излучением, генерирующим свободные носители заряда. В данной работе AgCl возбуждался излучением ртутной лампы ДРК-120, прошедшим через светофильтр УФС-6, при этом выделялось излучение с энергией фотонов $h\nu = 3.6$ эВ, т.е. больше ширины запрещенной зоны AgCl . Время возбуждения составляло 30 с, что соответствует стационарному значению интенсивности люминесценции и квазиравновесному заполнению уровней в запрещенной зоне неравновесными электронами и дырками.

После выключения возбуждения следует так называемый темновой интервал τ_d . Длительность темнового интервала изменялась от 2 до 120 с.

После окончания τ_d на образец направлялось стимулирующее вспышку излучение с энергией фотонов $h\nu_f = E_f$. При этом заряды, локализованные на уровнях, энергия которых относительно края зоны $\Delta E \approx E_f$, переходят в свободные зоны и, рекомбинируя на центрах люминесценции, создают кратковременное свечение, которое и называется фотостимулированной вспышкой

[¶] E-mail: vgklyuev@rambler.ru
vgklyuev@phys.vsu.ru

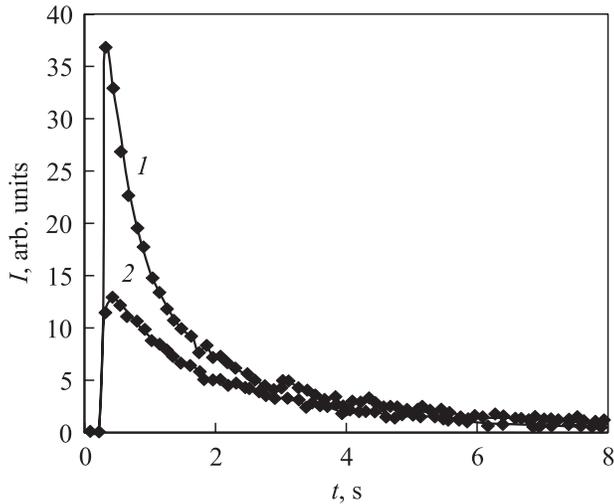


Рис. 1. Зависимость интенсивности люминесценции от времени действия излучения, стимулирующего вспышку, для $\tau_d = 2$ (1) и 60 с (2).

люминесценции. Зависимости интенсивности люминесценции от времени $I(t)$ имеют вид, приведенный на рис. 1.

Основным параметром, который измеряется методом ФСВЛ, является полная высвеченная светосумма, равная

$$S = \int_0^{\infty} I(t) dt. \quad (1)$$

Эта величина пропорциональна числу освобожденных локализованных зарядов и при некоторых условиях пропорциональна концентрации дефектов, имеющих уровни на глубине $\Delta E \approx E_f$ [7–9].

Зависимость $S(E_f)$ характеризует распределение плотности состояний в запрещенной зоне [2].

Другим важным параметром является так называемый коэффициент кинетики ФСВЛ $k = I_0/S$, где I_0 есть $I(t)$ при $t = 0$ — начальная интенсивность вспышки. В работе [7] показано, что, если можно пренебречь повторным захватом электронов на глубокие уровни, с которых происходит их переход в зону проводимости в процессе ФСВЛ, то параметр k характеризует эффективное сечение захвата фотонов соответствующим примесным центром.

2.2. Условия эксперимента

В качестве образцов использовали чистые микрокристаллы AgCl, синтезированные по методу Бриджмена, описанному в [6].

Влияние состояния поверхности на релаксацию электронных возбуждений изучалось на микрокристаллах AgCl, обработанных в растворах AgNO₃ марки ЧДА в бидистиллированной воде с концентрациями 10^{-7} , 10^{-6}

и 10^{-4} моль/л. При этом концентрации 10^{-4} моль/л соответствовало количество адсорбированных ионов Ag⁺, способных образовать ~ 0.1 монослоя.

Излучение ФСВЛ регистрировалось фотометром с использованием фотоумножителя ФЭУ-79, работающего в режиме счета фотонов. Спектр люминесценции имел вид полосы с максимумом на длине волны $\lambda_{\max} = 480$ нм ($h\nu_{\max} = 2.58$ эВ) при 77 К. Возбуждение ФСВЛ осуществлялось излучением лампы СИ-400, прошедшим через монохроматор УМ-2. В данной работе энергия фотонов, стимулирующих вспышку, была равна $h\nu_f = 1.8$ эВ.

Полная высвеченная светосумма измерялась в течение 8 с, так как за это время интенсивность люминесценции уменьшалась до фона ФЭУ, и вычислялась по формуле

$$S_8 = \int_0^8 I(t) dt. \quad (2)$$

За начальную интенсивность ФСВЛ I_0 принималась величина

$$I_0 \equiv S_{0.4} = \int_0^{0.4} I(t) dt, \quad (3)$$

измеренная за 0.4 с.

Коэффициент кинетики ФСВЛ рассчитывался согласно выражению

$$k = S_{0.4}/S_8. \quad (4)$$

Результаты измерений при разных температурах нормировались на температурное гашение стационарной люминесценции. При измерении интенсивности люминесценции относительная погрешность была не выше 1%, при измерении светосуммы не больше 5%. Значения энергии активации процесса перелокализации зарядов E_{ar1} измерены с погрешностью $\sim 20\%$.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Релаксация и ее моделирование в чистом AgCl

На рис. 2 приведены зависимости параметров ФСВЛ S и k от времени темнового интервала, вычисленные из экспериментальных данных по формулам (2)–(4). Видно, что при $T = 110$ К уже при $\tau_d = 120$ с интенсивность излучательной рекомбинации практически становится равной нулю (кривая 2). Вместе со светосуммой S уменьшается и коэффициент кинетики k , причем до $\tau_d = 30$ с он уменьшается быстро, а далее остается постоянным в пределах ошибки измерения.

Зависимости параметров ФСВЛ S и k от температуры определялись для $\tau_d = 2, 5, 10, 15, 20, 30, 60, 120$ с. На рис. 3 приведены кривые только для $\tau_d = 2$ с. Все зависимости $S(T)$ для других τ_d аналогичны приведенным на рис. 3. Они также немонотонны и все имеют максимум при $T = 100$ К.

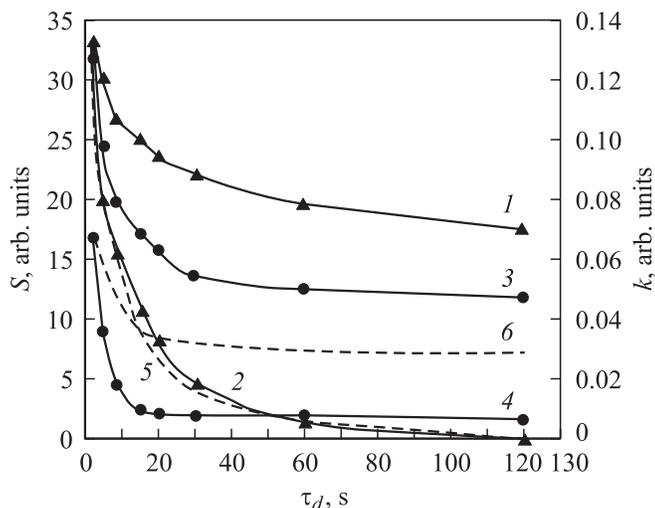


Рис. 2. Зависимости параметров ФСВЛ S (1, 2, 5) и k (3, 4, 6) от времени темного интервала: (1-4) — эксперимент при $T = 77$ (1, 3), 110 К (2, 4); 5, 6 — расчет согласно (7) для $T = 100$ К и $\Delta E_2 = 0.17$ эВ.

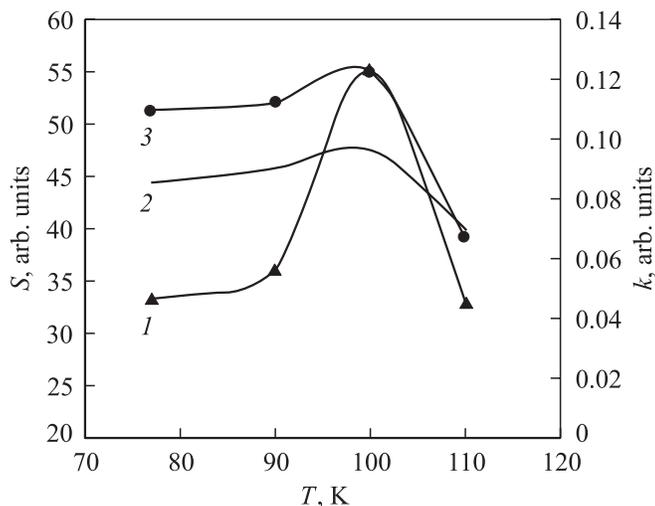


Рис. 3. Зависимости параметров ФСВЛ S (1, 3) и k (2) от температуры: 1, 2 — эксперимент при $\tau_d = 2$ с, 3 — расчет согласно (7).

Рекомбинация в полосе люминесценции AgCl с $\lambda_{\max} = 480$ нм происходит по механизму Шена–Класенса, который достаточно надежно обоснован [6,10]. Согласно этому механизму, свободный электрон рекомбинирует с дыркой, захваченной на центр люминесценции, уровень которого расположен на глубине 2.58 эВ от дна зоны проводимости.

Изменение коэффициента кинетики k в процессе релаксации свидетельствует о том, что в этом процессе кроме центра рекомбинации (люминесценции) и глубокого центра локализации электрона, с которого электрон при измерении S переводится в зону проводимости, принимают участие и другие уровни захвата электрона.

Увеличение светосуммы при росте температуры можно объяснить перелокализацией зарядов с других уровней на глубокие уровни, релаксация зарядов на которых измеряется методом ФСВЛ.

В нашей работе [11] представлены результаты обработки экспериментальных данных, которые показали, что процесс релаксации в AgCl в быстрой стадии до 20 с протекает с энергией активации $E_{a1} = 0.03$ эВ, а в медленной стадии при $\tau_d > 40$ с — с энергией активации $E_{a2} = 0.06$ эВ. При этом энергия активации процесса перелокализации зарядов для $\tau_d = 2$ с равна $E_{ar1} = 0.17$ эВ.

Процесс уменьшения интенсивности вспышки люминесценции в AgCl при увеличении времени темного интервала был замечен еще в [12]. Однако подробно это явление изучено не было.

В работе [13] анализировалась модель кристалла с двумя уровнями локализации зарядов. Один — уровень локализации дырок (центр люминесценции), а другой — уровень локализации электронов. Решения соответствующих систем дифференциальных уравнений для всех возможных комбинаций электронных переходов показало, что в такой модели коэффициент кинетики не зависит ни от величины темного интервала, ни от температуры.

Качественное согласие расчетных зависимостей S и k от τ_d и T с экспериментальными получено нами в рамках трехуровневой модели кристалла.

Соответствующая зонная диаграмма кристаллофосфора с одним типом центров люминесценции, концентрация которых N , и двумя типами центров локализации электронов с концентрациями N_1 и N_2 приведена на рис. 4. Один из этих уровней локализации электронов (N_1) — глубокий, с него происходит перевод электронов в зону проводимости (N_c) излучением, стимулирующим вспышку люминесценции. Другой уровень локализации электронов (N_2) является мелким, его глубина относительно дна зоны проводимости $\Delta E_2 \sim k_B T$ (k_B — постоянная Больцмана).

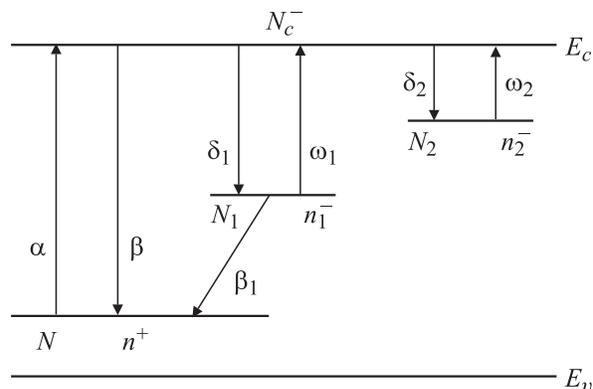


Рис. 4. Зонная диаграмма полупроводника с одним центром рекомбинации — центром локализации дырок N и двумя центрами локализации электронов N_1 и N_2 .

Обозначения на зонной диаграмме и их смысл соответствуют [14,15]. Здесь n_1^- , n_2^- — концентрации электронов, локализованных на уровнях захвата; n^+ — концентрация дырок, локализованных на центрах люминесценции; α — коэффициент ионизации центров люминесценции, пропорциональный интенсивности возбуждающего излучения; β , β_1 — коэффициенты рекомбинации зарядов; δ_1 , δ_2 — вероятности захвата свободных электронов; ω_1 , ω_2 — вероятности освобождения локализованных электронов.

В данной схеме по каналу $\omega_2 \rightarrow N_c^- \rightarrow \delta_1$ происходит термическая перелокализация электронов с мелких уровней с концентрацией N_2 на глубокие с концентрацией N_1 .

Термическая релаксация осуществляется по двум каналам. Первый канал $\omega_2 \rightarrow N_c^- \rightarrow \beta$ — излучательный. Второй канал β_1 , по-видимому, безызлучательный, так как излучение в соответствующей области энергий (от ~ 0.7 эВ) обнаружено не было. Рекомбинация локализованных электронов n_1^- и дырок n^+ с вероятностью β_1 может происходить по механизму типа донорно-акцепторного.

Система уравнений, описывающих изменение концентраций локализованных и свободных зарядов в процессе релаксации имеет вид

$$\left. \begin{aligned} \frac{dn^+}{dt} &= -\beta N_c^- n^+ - \beta_1 n_1^- n^+ \\ \frac{dn_1^-}{dt} &= \delta_1 N_c^- (N_1 - n_1^-) - \omega_1 n_1^- - \beta_1 n_1^- n^+ \\ \frac{dn_2^-}{dt} &= \delta_2 N_c^- (N_2 - n_2^-) - \omega_2 n_2^- \\ \frac{dN_c^-}{dt} &= \omega_1 n_1^- + \omega_2 n_2^- - \delta_1 N_c^- (N_1 - n_1^-) \\ &\quad - \delta_2 N_c^- (N_2 - n_2^-) - \beta N_c^- n^+ \end{aligned} \right\}, \quad (5)$$

$$n^+ = n_1^- + n_2^- + N_c^- \quad (6)$$

— закон сохранения заряда.

Кроме стандартных упрощающих предположений, которые используются при решении подобных систем уравнений [15], при решении системы (5) нами были введены следующие упрощения.

1) Предполагалось, что при измерении ФСВЛ мы наблюдаем только начальные стадии релаксации. Аргументом в пользу такого вывода является наличие более слабой ФСВЛ, которую удается зафиксировать повторно без дополнительного возбуждения после окончания регистрации первой вспышки спустя определенное время. Этот эффект усиливается при понижении температуры.

2) Интенсивность возбуждающего ультрафиолетового излучения выбиралась достаточно низкой, чтобы избежать высвечивающего действия возбуждающего излучения.

3) Полагалось, что концентрация центров люминесценции меньше концентрации дефектов центров локализации электронов. Упрощенная систем уравнений

имеет вид

$$\left. \begin{aligned} \frac{dn^+}{dt} &= -\beta N_c^- n^+ - \beta_1 n_1^- n^+ \\ \frac{dn_1^-}{dt} &= \delta_1 N_c^- N_1 - \omega_1 n_1^- - \beta_1 n_1^- N \\ \frac{dn_2^-}{dt} &= \delta_2 N_c^- N_2 - \omega_2 n_2^- \\ \frac{dN_c^-}{dt} &= \omega_1 n_1^- + \omega_2 n_2^- - \delta_1 N_c^- N_1 \\ &\quad - \delta_2 N_c^- N_2 - \beta N_c^- n^+ \\ n^+ &= n_1^- + n_2^- + N_c^- \end{aligned} \right\}. \quad (7)$$

Следуя (7), удалось получить аналитическое решение в предположении, что вероятность рекомбинации много меньше вероятности повторного захвата: $\beta n^+ \ll \delta_1 N_1 + \delta_2 N_2$.

Очень громоздкие аналитические выражения анализировались с помощью программы Mathematica 4.

На рис. 2 кривые 5 и 6 иллюстрируют теоретические зависимости $S(\tau_d)$ и $k(\tau_d)$ при $T = 100$ К в случае, когда глубина мелкой электронной ловушки равна $\Delta E_2 = 0.17$ эВ.

Экспериментальная зависимость $k(\tau_d)$ при увеличении времени τ_d практически выходит на постоянное значение для медленного процесса релаксации, свидетельствуя о том, что быстрый процесс релаксации с $E_{a1} = 0.03$ эВ связан с термическим освобождением электронов с мелких ловушек с концентрацией N_2 . В модели без N_2 , рассмотренной в [13], $k(\tau_d) = \text{const}$. Тогда второй процесс с $E_{a2} = 0.06$ эВ с точки зрения рассмотренной модели связан с прямой рекомбинацией донорно-акцепторного типа с вероятностью β_1 . В этом случае энергия 0.06 эВ соответствует высоте потенциального барьера для донорно-акцепторной рекомбинации.

Теоретическая зависимость $S(T)$ для энергии мелкой электронной ловушки $\Delta E_2 = 0.17$ эВ представлена на рис. 3 кривой 3, которая имеет максимум при $T = 100$ К, как и экспериментальная кривая 1. Таким образом, в рамках рассматриваемой модели уровню с концентрацией N_2 в случае быстрой компоненты релаксации соответствует энергетическая глубина 0.03 эВ, а в процессе перелокализации 0.17 эВ, откуда следует, что реальная система уровней в хлориде серебра еще сложнее, чем в данной модели. При этом глубина уровня, соответствующего процессу перелокализации, например, может быть достаточно большой, а перелокализация может осуществляться при переходе электрона на уровень с концентрацией N_2 также по механизму типа донорно-акцепторного.

3.2. Влияние состояния поверхности на релаксацию хлорида серебра

Обработка микрокристаллов AgCl в растворе, содержащем ионы Ag^+ и NO_3^- , влияет в основном на процесс перелокализации зарядов. С увеличением концентрации

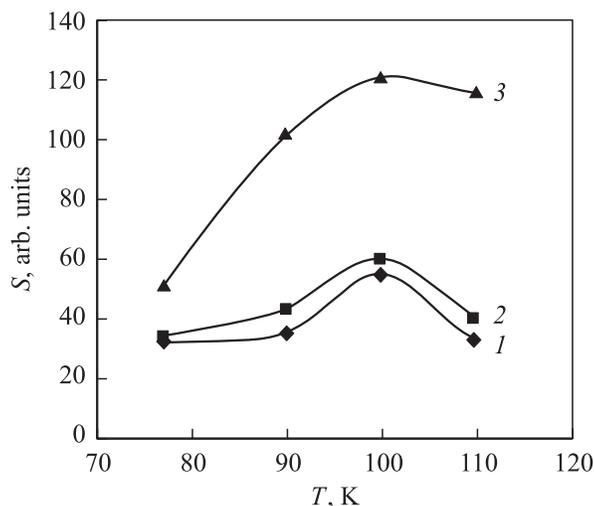


Рис. 5. Зависимости высвеченных светосумм от температуры для чистых микрокристаллов AgCl (1) и обработанных в растворах AgNO_3 с концентрациями 10^{-6} (2) и 10^{-4} (3) моль/л для $\tau_d = 2$ с.

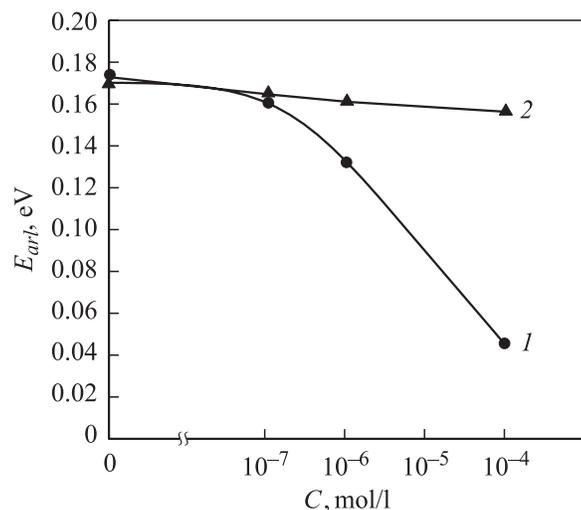


Рис. 6. Зависимость энергии активации процесса перелокализации зарядов от концентрации AgNO_3 в растворе при обработке микрокристаллов AgCl для $\tau_d = 2$ (1) и 60 с (2).

ионов в растворе наблюдается увеличение высвеченных светосумм (рис. 5). В работе [16] показано, что на глубине 1.8 эВ от дна зоны проводимости расположен уровень адсорбированного иона Ag^+ , захватившего электрон. Поэтому увеличение светосуммы ФСВЛ вызвано увеличением количества адсорбированных ионов серебра при обработке. Заметим, что 1.8 эВ — это энергия оптического перехода.

Оценка энергии активации процесса перелокализации зарядов во время релаксации E_{act} , как и в работе [12], проводилась по методу Урбаха, описанному в [14]. На рис. 6 приведены зависимости энергии активации процесса перелокализации зарядов от концентрации (C)

ионов Ag^+ и NO_3^- в растворе при обработке микрокристаллов AgCl. Оказалось, что для быстрого процесса релаксации при $\tau_d = 2$ с с увеличением концентрации C до 10^{-4} моль/л энергия активации E_{act} уменьшается почти в 5 раз, достигая величины $E_{act} \approx 0.03$ эВ, сравнимой с $k_B T$ (рис. 6, кривая 1). Для более поздних стадий релаксации ($\tau_d = 60$ с), когда ее скорость значительно меньше, влияние обработки на значения энергии активации E_{act} незначительно (рис. 6, кривая 2).

Слабое влияние обработки на энергию активации медленного процесса релаксации свидетельствует в пользу предположения о существовании канала рекомбинации локализованных зарядов по донорно-акцепторному механизму с вероятностью β_1 . В этом случае энергия активации $E_{a2} = 0.06$ эВ определяет величину потенциального барьера, окружающего адсорбированный ион Ag^+ , и от концентрации этих ионов не зависит до тех пор, пока число этих ионов далеко от их числа в монослое и не происходит кластерообразования.

Снижение энергии активации E_{act} при $\tau_d = 2$ с свидетельствует об уменьшении потенциального барьера для термической перелокализации зарядов в результате обработки. Это может означать, что центры, участвующие в перелокализации электронов, расположены вблизи поверхности и адсорбция положительно заряженных ионов серебра около них уменьшает потенциальный барьер для электронов, локализованных на этих центрах.

Авторы благодарны С.С. Охотникову за помощь в проведении измерений.

Список литературы

- [1] И.А. Акимов, Ю.А. Черкасов, М.И. Черкашин. *Сенсибилизированный фотоэффект* (М., Наука, 1980).
- [2] А.Н. Латышев, М.А. Кушнир, В.В. Бокарев. *Опт. и спектр.*, **53** (2), 364 (1982).
- [3] А.Н. Латышев. Автореф. докт. дис. (Воронеж, 1985).
- [4] В.Г. Клюев, А.Н. Латышев, Л.Я. Малая, Л.Ю. Леонова, А.И. Кустов. *ЖПС*, **62** (3), 232 (1995).
- [5] В.Г. Клюев, Л.Я. Малая, Л.Ю. Леонова. *ЖПС*, **63** (1), 111 (1996).
- [6] П.В. Мейкляр. *Физические процессы при образовании скрытого фотографического изображения* (М., Наука, 1972).
- [7] В.Г. Клюев. Автореф. докт. дис. (Воронеж, 1998).
- [8] М.В. Фок. *ФТП*, **4** (4), 1009 (1970).
- [9] М.А. Кушнир, А.Н. Латышев, К.В. Чибисов. *Докл. АН СССР*, **263**, 364 (1982).
- [10] Джеймс. *Теория фотографического процесса* (Л., Химия, 1980).
- [11] В.Г. Клюев, Н.И. Коробкина, Ю.В. Герасименко. *ЖПС*, **71** (5), 633 (2004).
- [12] В.М. Белоус. *Опт. и спектр.*, **11**, 431 (1961).
- [13] Н.И. Коробкина, О.В. Овчинников, С.С. Охотников. *Тр. молодых ученых*, **2**, 77 (Воронеж, ВГУ, 2000).
- [14] В.В. Антонов-Романовский. *Кинетика фотолуминесценции кристаллофосфоров* (М., Наука, 1966).

- [15] М.В. Фок. *Введение в кинетику люминесценции кристаллофосфоров* (М., Наука, 1964).
- [16] А.Н. Латышев, О.В. Овчинников, С.С. Охотников. ЖПС, **70** (6), 721 (2003).

Редактор Л.В. Шаронова

Relaxation of photoexcited silver chloride

V.G. Klyuev, Y.V. Gerasimenko, N.I. Korobkina

Voronezh State University,
394006 Voronezh, Russia

Abstract The relocalization of nonequilibrium charges has been observed from shallow traps to deep ones at the same time with the recombination of these charges due to thermal relaxation of the photoexcited silver chloride. The experimental dependences of parameters of the photostimulated flash of the luminescence (shone lightsum and coefficient of kinetics) on the relaxation time and on the temperature have been explained by a three levels model of the semiconductor, which holds a level of recombination, a deep level ($\Delta E \approx 1.8 \text{ eV}$) and a shallow level ($\Delta E \approx 0.03 \text{ eV}$) of the electron localization. It has been shown that the adsorbtion of ions Ag^+ is the reason for the drop of the activation energy of relocation from 0.17 eV down to 0.03 eV. This is associated with the surface nature of centers, which are responsible for the first stage of the relaxation process.