

Влияние примеси йода на релаксацию фотовозбужденного хлорида серебра

© Ю.В. Вострикова[¶], В.Г. Ключев^{¶¶}

Воронежский государственный университет,
394006 Воронеж, Россия

(Получена 28 июня 2007 г. Принята к печати 6 июля 2007 г.)

Проведено экспериментальное исследование временных и температурных зависимостей процесса релаксации возбужденных кристаллов AgCl и AgCl(I) методом фотостимулированной вспышки люминесценции. Присутствие йодной примеси в хлориде серебра обуславливает появление дырочных центров рекомбинации (люминесценции) и дырочных ловушек в его запрещенной зоне. Показано, что основной вклад в уменьшение концентрации электронов, локализованных на глубоких ловушках, вносит их рекомбинация с дырками, термически освобожденными с мелких уровней локализации — йодных центров. Оценка энергии активации процесса релаксации показала, что эти энергии для исследуемых образцов AgCl и AgCl(I) в пределах ошибки одинаковы и составили $E_{rel1} = 0.01 \pm 0.0005$ эВ для начального и $E_{rel2} = 0.09 \pm 0.005$ эВ для конечного этапа. Это свидетельствует в пользу того, что большая часть дырочных ловушек, участвующих в процессе релаксации в AgCl, обусловлена примесью йода. В процессе термической релаксации в AgCl наблюдается перелокализация неравновесных носителей заряда с мелких уровней на глубокие. Глубина соответствующей ловушки составляет $E_{ar1} = 0.174 \pm 0.03$ эВ.

PACS: 78.60.-b, 77.22.Gm

1. Введение

Кристаллы галогенидов серебра, обладая уникальными светочувствительными свойствами, широко применяются для регистрации, хранения и воспроизведения оптической информации [1].

В плане исследования возможностей создания ячеек памяти с оптическим считыванием большой интерес представляет идея разработки такого элемента на основе глубокого уровня в достаточно широкозонном полупроводнике. Модельным кристаллом может служить, например, хлорид серебра с шириной запрещенной зоны ~ 3.2 эВ, а центром, которому соответствует глубокий уровень, будет являться поверхностный ион серебра. Его уровень лежит на глубине $\sim 1.7-1.9$ эВ от дна зоны проводимости. В отсутствие захваченного электрона (этому может соответствовать, например, логический „0“) такое состояние центра стабильно. Однако при наличии такого электрона (этому может соответствовать, например, логическая „1“) [2,3] возникает вопрос о времени жизни электрона в этом состоянии.

Процессом, препятствующим бесконечному нахождению электрона в локализованном состоянии, является рекомбинация его с дыркой. Исследование низкотемпературной люминесценции и релаксации электронных возбуждений в кристаллофосфорах дает возможность определить механизмы электронно-дырочной рекомбинации. Зная их, можно контролировать соотношение между захватом и рекомбинацией и влиять на конкурирующие захвату электрона процессы электронно-дырочной рекомбинации, влияющие на время жизни

электрона в локализованном состоянии на глубоком уровне как ячейке памяти.

Для галогенидов серебра известно [4–8], что с течением времени после прекращения возбуждения кристалла наблюдается уменьшение концентрации носителей заряда на глубоких уровнях локализации.

В результате предыдущих наших исследований процесса термической релаксации фотовозбужденного хлорида серебра [9,10] было показано, что основным механизмом релаксации в этом кристалле является механизм, когда дырки, освобожденные с мелких ловушек, рекомбинируют с электронами, локализованными на глубоких уровнях. Наличие дырочных ловушек в AgCl обусловлено примесями. Примесь, которая всегда присутствует в хлориде серебра, — это йод. Поэтому цель данной работы заключается в выяснении влияния примеси йода на процесс релаксации электронных возбуждений в AgCl, когда йод вводится в хлорид серебра уже с определенной концентрацией.

2. Эксперимент

2.1. Метод фотостимулированной вспышки люминесценции

Хлорид серебра при 77 К имеет канал излучательной рекомбинации (люминесценция) с высоким квантовым выходом [11], что позволяет использовать для изучения процесса релаксации электронных возбуждений оптические методы. Метод фотостимулированной вспышки люминесценции (ФСВЛ) является одним из наиболее чувствительных и информативных [12,13], он позволяет, в частности, измерять концентрацию зарядов, локализованных на глубоких уровнях (запасенная светосумма), в

[¶] E-mail: vostrikova-y-v@yandex.ru

^{¶¶} E-mail: vgklyuev@rambler.ru

относительных единицах. Этот метод подробно описан в работе [8].

Процесс измерения в методе ФСВЛ состоит из трех этапов.

На первом этапе (этап возбуждения) образец освещается излучением, генерирующим свободные носители заряда обоих знаков. В данной работе AgCl возбуждался излучением ртутной лампы ДРК-120 через светофильтры УФС-6 и СЗС-7. Выделялось излучение, энергия квантов которого $h\nu = 3.6$ эВ больше ширины запрещенной зоны AgCl . Время возбуждения устанавливалось из соображений достижения люминесцентным свечением стационарного значения и квазиравновесного заполнения уровней в запрещенной зоне неравновесными электронами и дырками.

После выключения возбуждения следует так называемый темновой интервал τ_d . Длительность темнового интервала изменялась от 1 до 120 с.

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

Основным параметром, который измеряется методом ФСВЛ, является полная высвеченная светосумма S . Эта величина пропорциональна числу освобожденных локализованных зарядов, а при некоторых условиях — и концентрации дефектов, имеющих уровни на глубине $\Delta E \approx E_f$ [13–15]. Зависимость $S(E_f)$ характеризует распределение плотности состояний в запрещенной зоне [12]. Зависимость светосуммы ФСВД S при данной энергии стимуляции от времени темнового интервала (время релаксации) τ_d отражает зависимость числа локализованных электронов на глубине E_f от времени после окончания возбуждения кристалла.

2.2. Образцы и условия эксперимента

В качестве образцов использовали микрокристаллы (МК) AgCl и AgCl(I) с содержанием йода 5 мол%, синтезированные по методу Бриджмена, описанному в [11], и пресованные таблетки AgCl и AgCl(I) с содержанием йода 5 мол%.

Проведен сравнительный анализ спектров стационарной люминесценции, спектров фотостимулированной вспышки люминесценции (ФСВЛ), временных и температурных зависимостей процесса релаксации для образцов с наличием йода и без него. Измерения параметров ФСВЛ и спектров стационарной люминесценции проводились с помощью автоматического спектрально-люминесцентного комплекса в вакууме, температура варьировалась от 77 до 120 К.

Регистрация спектров осуществлялась высокочувствительным фотометром, созданным на базе монохроматора

ИСП-51 и фотоэлектронного умножителя ФЭУ-79, работающего в режиме счета фотонов.

Стимуляция ФСВЛ осуществлялась излучением лампы накаливания СИ-200У со светофильтрами КС-14, КС-12, проходящим через монохроматор ИКС-12.

Результаты измерений при разных температурах нормировались на температурное тушение 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_{arl} измерены с погрешностью около 20%.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Стационарная фотолюминесценция и ФСВЛ AgCl и AgCl(I) с содержанием йода 5 мол%

Спектр стационарной люминесценции микрокристаллов AgCl имеет максимум на длине волны $\lambda_{\text{max}} = 480$ нм, и эта полоса, согласно [16], связана с катионными вакансиями, а для AgCl(I) с концентрацией йода 5 мол% максимум спектра расположен на длине волны $\lambda_{\text{max}} = 520$ нм.

Подобное смещение положения максимума может происходить либо из-за образования новых центров люминесценции, связанных с йодом, либо из-за изменения ширины запрещенной зоны при внесении йода.

Спектры стимуляции ФСВЛ для микрокристаллов AgCl (рис. 1, кривая 1) и AgCl(I) с концентрацией $C = 5$ мол% (рис. 1, кривая 2) имеют максимумы при одной и той же энергии стимуляции 1.8 эВ, т. е. энергетическая глубина центра захвата не изменяется. Поскольку за глубокие уровни захвата отвечают поверхностные ионы серебра [15], и эти уровни никак не связаны с примесями йода, неизменность положения максимума спектра стимуляции вспышки свидетельствует о том, что ширина запрещенной зоны осталась прежней.

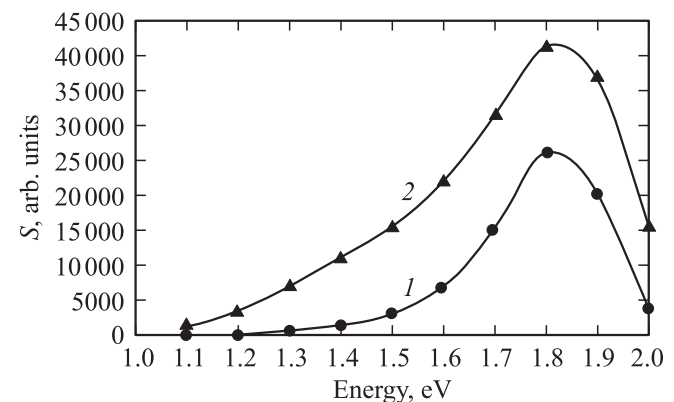


Рис. 1. Спектры стимуляции вспышки люминесценции AgCl (1) и AgCl(I) с концентрацией йода 5% (2).

По данным Тимошенко [17], которые получены из квантово-механических расчетов из первых принципов, при достаточно высокой плотности краевых дислокаций в AgCl и малой концентрации йодных примесей замещения („одиночные йодные центры“) могут возникать достаточно глубокие локальные уровни, расположенные в интервале 0.12–1.05 эВ выше потолка валентной зоны. А для AgCl(I) $\lambda_{\max} = 520$ нм (уровень этого центра люминесценции расположен на глубине 2.38 эВ от дна зоны проводимости) — это соответствует 0.89 эВ выше потолка валентной зоны, что входит в указанный выше диапазон.

Белоус [18] связывает зеленое свечение AgCl(I) с ионами йода, расположенными в регулярных узлах решетки, однако конкретными фактами это не подтверждается. Это предположение противоречит расчетам Тимошенко [19], согласно которым ион йода в качестве примеси замещения (в узле решетки) приводит к образованию локального состояния, отщепленного от потолка валентной зоны на 0.08 эВ (мелкая дырочная ловушка).

Таким образом, за излучение с $\lambda_{\max} = 520$ нм ответственны йодные центры, расположенные в ядре краевой дислокации AgCl.

3.2. Релаксация в AgCl и AgCl(I) с содержанием йода 5 мол%

На рис. 2 приведены зависимости светосуммы от времени темного интервала при энергии стимуляции 1.8 эВ, что соответствует максимуму спектра стимуляции ФСВЛ обоих кристаллофосфоров. Оказалось, что при внесении примеси йода в хлорид серебра величина спада светосуммы за 120 с возросла в 2 раза (от ~ 40 до 83%) (рис. 2, кривые 1, 2).

Свечение в основной полосе люминесценции для кристаллов хлористого серебра происходит по механизму Шёна–Класенса [11], т.е. вследствие рекомбинации свободных электронов с дырками, локализованными на центрах люминесценции. Это значит, что во вспышке люминесценции, измеряемой в основной полосе свечения, участвуют электроны, локализованные на глубоких электронных уровнях. Поэтому уменьшение светосуммы вспышки люминесценции с увеличением времени темного интервала происходит за счет уменьшения концентрации неравновесных электронов, локализованных на глубоких электронных ловушках, в отсутствие фотовозбуждения и фотостимуляции кристалла.

Для выяснения механизма уменьшения концентрации локализованных на глубоких уровнях неравновесных носителей заряда в кристаллах AgCl и AgCl(I) исследовалось влияние дополнительной инфракрасной подсветки (ИК-подсветки) с энергией кванта в интервале 0.1–0.4 эВ, которая осуществлялась во время темного интервала.

На рис. 2 приведены зависимости светосуммы от времени темного интервала для прессованных таблеток AgCl (кривые 3, 4) и AgCl(I) (кривые 5, 6) под

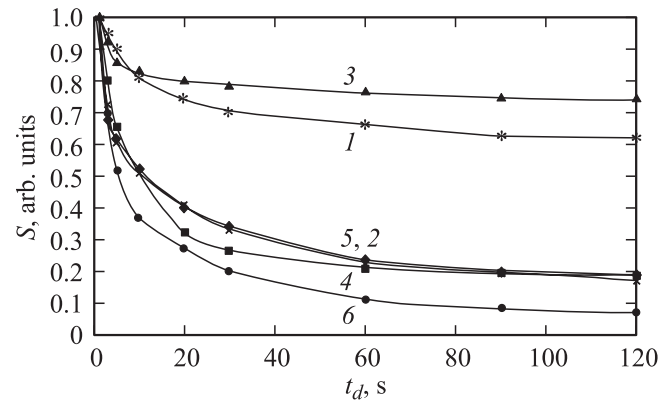


Рис. 2. Зависимость светосуммы от времени темного интервала для микрокристаллов AgCl (1) и AgCl(I) (2) и для прессованных таблеток AgCl (3, 4) и AgCl(I) (5, 6) при воздействии дополнительной ИК-подсветки с энергией кванта 0.1–0.4 эВ (4, 6) и без нее (3, 5).

действием дополнительной ИК-подсветки с энергией кванта 0.1–0.4 эВ (кривые 4, 6) и без нее (кривые 3, 5). Для AgCl величина спада светосуммы за 120 с составила 25% без подсветки и 80% с подсветкой, а для AgCl(I) величина спада светосуммы за 120 с составила 80% без подсветки и 93% с подсветкой. Таким образом, действие дополнительной подсветки 0.1–0.4 эВ приводит для обоих образцов к усилению процесса уменьшения светосуммы вспышки люминесценции.

Анализ этих результатов позволяет сделать заключение в пользу такого механизма релаксации, когда дырки, освобожденные с мелких ловушек, рекомбинируют с электронами, локализованными на глубоких уровнях. Этот процесс приводит к уменьшению концентрации электронов на глубоких ловушках, которые участвуют в ФСВЛ, а следовательно, и к падению светосуммы вспышки люминесценции. Также возможен процесс рекомбинации электронов, локализованных на глубоких ловушках, с локализованными на центрах свечения дырками по донорно-акцепторному механизму, но в данной работе он нами пока не изучался.

Согласно расчетам Тимошенко [19], йод, замещающий хлор в решетке, создает уровень, отщепленный на 0.08 эВ от потолка валентной зоны. Также им рассматривалась электронная структура йодных примесей замещения на поверхности нанокристаллов хлорида серебра, содержащих ступеньки и изломы, и были получены следующие значения для различных случаев [20]: 0.187 эВ — поверхность, 0.204 эВ — ступенька на поверхности, 0.509 эВ — выступ на поверхности.

Рассчитанные Ю.К. Тимошенко глубины уровней, образуемые йодом на поверхности кристалла AgCl (0.187 эВ) и вблизи ступеньки на поверхности кристалла AgCl (0.204 эВ), входят в диапазон 0.1–0.4 эВ излучения применяемой в эксперименте ИК-подсветки. Поэтому можно заключить, что примеси такого типа принимают участие в релаксации запасенных светосумм, если имеет

место воздействие излучения с указанным выше диапазоном энергий квантов.

Энергия активации процесса релаксации была оценена из кривых релаксации при различных температурах. Оценка проводилась для двух этапов релаксации, начального и конечного. Оказалось, что эти энергии для исследуемых образцов AgCl и AgCl(I) в пределах ошибки одинаковы и составили $E_{rel1} = 0.01 \pm 0.0005$ эВ для начального этапа и $E_{rel2} = 0.09 \pm 0.005$ эВ для конечного этапа релаксации. Это может свидетельствовать в пользу того, что большая часть дырочных ловушек, участвующих в процессе релаксации в AgCl, обусловлена примесью йода. А в AgCl(I) с содержанием йода 5 мол% концентрация этих мелких дырочных ловушек уже достаточно велика, чтобы оказывать существенное влияние на релаксацию и приводить к значительному увеличению спада светосуммы по сравнению со спадом в AgCl.

Значение энергии активации для конечного этапа процесса релаксации совпадает с рассчитанным Ю.К. Тимошенко значением глубины уровня 0.08 эВ от потолка валентной зоны, образуемым йодом, замещающим хлор в решетке. Следовательно, примеси этого типа принимают участие в термической релаксации запасенных светосумм.

3.3. Перелокализация в AgCl

Температурные исследования параметров ФСВЛ для микрокристаллов AgCl и AgCl(I) с концентрацией йода $C = 5$ мол% показали, что в интервале температур $T = 77-120$ К зависимости светосуммы от температуры для исследуемых образцов существенно отличаются друг от друга. Для AgCl(I) (рис. 3, кривая 2) светосумма только уменьшается с ростом температуры, а для AgCl (рис. 3, кривая 1) эта зависимость немонотонна и имеет локальный максимум при 110 К. Более высокие значения светосуммы при 110 К для AgCl могут свидетельствовать о термической перелокализации зарядов с мелких ловушек на более глубокие в процессе релаксации кристалла.

Если бы происходила перелокализация дырок с мелких дырочных ловушек на центры люминесценции, то этот процесс должен был наблюдаться и в AgCl(I), потому что йод обуславливает появление мелких дырочных ловушек и в AgCl.

Следовательно, в AgCl происходит перелокализация электронов с мелких электронных ловушек на глубокие уровни локализации во время релаксации. А в AgCl(I) процесс релаксации, обусловленный уменьшением концентрации электронов на глубоких уровнях за счет их рекомбинации с освободившимися с мелких ловушек дырками, настолько сильный, что перелокализация электронов на эти глубокие уровни на его фоне просто не заметна.

Для оценки энергии активации процесса перелокализации зарядов во время релаксации из кривой 1 на рис. 3

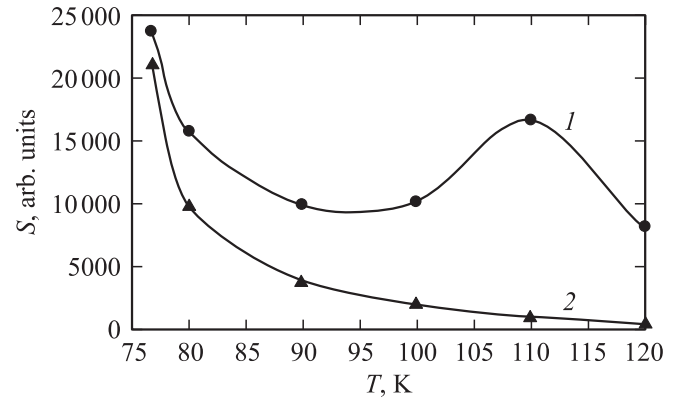


Рис. 3. Зависимость светосуммы от температуры для микрокристаллов AgCl (1) и AgCl(I) с концентрацией йода 5% (2).

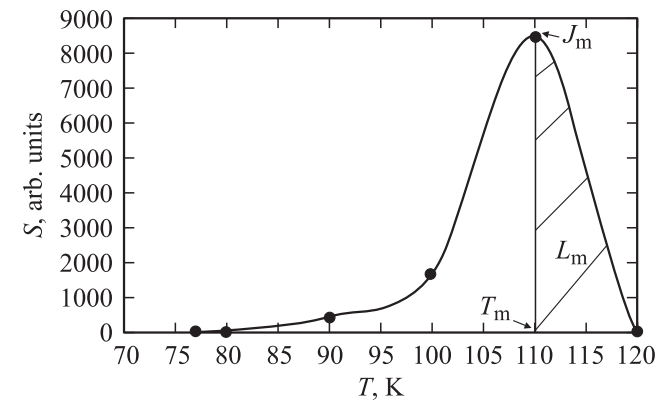


Рис. 4. Зависимость светосуммы от температуры для микрокристаллов AgCl, преобразованная для расчета энергии перелокализации по формуле Урбаха.

выделялась кривая, связанная только с процессом перелокализации (рис. 4). Энергия активации вычислялась по методу Урбаха, описанному в работе [21], по формуле $E = kT_m^2 J_m / L_m$, где T_m — температура максимума пика термовысвечивания, J_m — интенсивность в максимуме пика термовысвечивания, а L_m — площадь (светосумма) под участком пика термовысвечивания, лежащая в сторону более высоких температур (вправо) от T_m . Энергия активации составила $E_{ar1} = 0.174 \pm 0.03$ эВ.

Проведенные исследования позволили предложить зонную диаграмму кристалла и электронных переходов релаксации, которая приведена на рис. 5. Данная схема отражает расположение уровней в запрещенной зоне и электронные переходы релаксации, характерные для номинально чистого хлорида серебра, в котором присутствует неконтролируемая примесь йода, и для хлорида серебра с существенной примесью йода, которая оказывает заметное влияние на люминесцентные и релаксационные свойства хлорида серебра.

В запрещенной зоне номинально чистого хлорида серебра имеется центр люминесценции, обусловленный наличием катионной вакансии, глубокий уровень

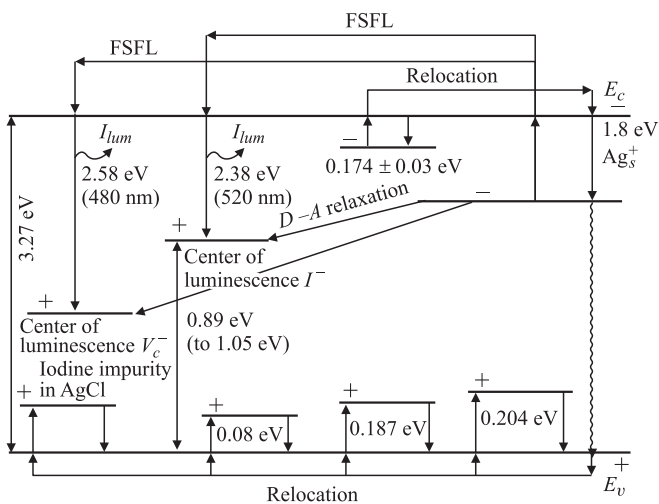


Рис. 5. Зонная диаграмма кристалла и электронных переходов релаксации.

локализации электронов, мелкий уровень локализации электронов и мелкий уровень локализации дырок, предположительно связанный с наличием в кристалле неконтролируемой примеси йода. При внесении йода в достаточно большой концентрации в кристалл хлорида серебра (в случае нашего исследования в количестве 5 мол%) предполагается, что происходит образование нового центра люминесценции, связанного именно с присутствием йода и представляющего собой, согласно расчетам Тимошенко [17], ион йода вблизи ядра краевой дислокации. Также образуется целый ряд мелких уровней локализации дырок различной глубины.

Релаксация осуществляется путем рекомбинации дырок, освобожденных с мелких уровней локализации, с электронами, локализованными на глубоких уровнях. Также не исключается и донорно-акцепторный механизм релаксации, когда происходит рекомбинация электронов, локализованных на глубоких ловушках, с локализованными на центрах свечения дырками.

В этой модели имеет место и процесс перелокализации электронов с мелких электронных ловушек на глубокие уровни локализации во время релаксации.

Список литературы

- [1] Б.И. Шапиро. *Теоретические начала фотографического процесса* (М., Эдитореал, УРСС, 2000).
- [2] В.Г. Клюев, А.Н. Латышев, Л.Я. Малая, Л.Ю. Леонова, А.И. Кустов. *ЖПС*, **62** (3), 232 (1995).
- [3] В.Г. Клюев, Л.Я. Малая, Л.Ю. Леонова. *ЖПС*, **63** (1), 111 (1996).
- [4] В.М. Белоус. *Опт. и спектр.*, **11**, 431 (1961).
- [5] В.М. Белоус. *Опт. и спектр.*, **13**, 412 (1962).
- [6] В.М. Белоус. *ЖПС*, **5**, 210 (1966).
- [7] В.Г. Клюев, Н.И. Коробкина, Ю.В. Герасименко. *ЖПС*, **71** (5), 631 (2004).

- [8] В.Г. Клюев, Ю.В. Герасименко, Н.И. Коробкина. *ФТП*, **40** (1), 23 (2006).
- [9] А.Н. Латышев, О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, В.Г. Клюев, Ю.В. Герасименко. *Изв. РАН. Сер. физ.*, **69** (8), 1196 (2005).
- [10] А.Н. Латышев, О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, В.Г. Клюев, Ю.В. Герасименко. *ЖПС*, **72** (2), 213 (2005).
- [11] П.В. Мейкляр. *Физические процессы при образовании скрытого фотографического изображения* (М., Наука, 1972).
- [12] А.Н. Латышев, М.А. Кушнир, В.В. Бокарев. *Опт. и спектр.*, **53** (2), 364 (1982).
- [13] В.Г. Клюев. Автореф. докт. дис. (Воронеж, ВГУ, 1998).
- [14] М.В. Фок. *ФТП*, **4** (4), 1009 (1970).
- [15] М.А. Кушнир, А.Н. Латышев, К.В. Чибилов. *ДАН СССР*, **263**, 364 (1982).
- [16] Т. Джеймс. *Теория фотографического процесса* (Л., Химия, 1980).
- [17] Ю.К. Тимошенко, В.А. Шунина. *Вестн. ВГУ. Сер. Физика, математика*, **2**, 85 (2004).
- [18] В.М. Белоус, К.В. Чибилов. *ДАН СССР*, **187** (3), 593 (1969).
- [19] Ю.К. Тимошенко, Э.П. Домашевская, А.Н. Латышев. *ФТТ*, **28** (7), 2191 (1986).
- [20] Ю.К. Тимошенко, В.А. Шунина. *Матер. VI Межд. конф. „Действие электромагнитных полей на пластичность и прочность материалов“* (Воронеж, Россия, 2005) ч. 2, с. 86.
- [21] В.В. Антонов-Романовский. *Кинетика фотолуминесценции кристаллофосфоров* (М., Наука, 1966).

Редактор Л.В. Беляков

Iodine impurity influence on relaxation of photoexcited silver chloride

Y.V. Vostrikova, V.G. Klyuev

Voronezh State University,
394006 Voronezh, Russia

Abstract Experimental study of temporal and temperature dependencies of relaxation process in excited AgCl and AgCl(I) has been carried out by method of photostimulated flash of luminescence. The presence of iodine impurity in silver chloride stimulates the generation of hole centers of recombination (luminescence) and shallow hole traps in AgCl band gap. It is shown that the main contribution to the decrease in the concentration of the electrons localized at deep traps is made by their recombination with the holes thermally released from the shallow localization levels. The results of the experimental data processing showed that relaxation in AgCl and AgCl(I) occurs with activation energies $E_{rel1} = 0.01 \pm 0.0005$ eV, $E_{rel2} = 0.09 \pm 0.005$ eV. Values of energies for both crystals were similar within the limits of experimental error. It can mean that shallow hole traps responsible of relaxation process in AgCl mainly determine by iodine impurity. The process of thermally activated relocalization of charges from shallow traps to deep ones has been revealed for the relaxation process in AgCl. The depth of a corresponding trap proved to equal $E_{art} = 0.174 \pm 0.03$ eV.