

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

**ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ
ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРИМЕСНЫХ ЦЕНТРОВ
КРИСТАЛЛОВ:
ФОТОСТИМУЛИРОВАННАЯ ВСПЫШКА
ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ**

Учебно-методическое пособие для вузов

Составители:
О.В. Овчинников,
М.С. Смирнов,
А.Н. Латышев

Издательско-полиграфический центр
Воронежского государственного университета
2011

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1 Теоретическая часть	9
1.1. Фотостимулированная вспышка люминесценции, как высокочувствительный метод исследования оптических свойств материалов с наноструктурированной поверхностью	9
1.1.1. Основные признаки рекомбинационного свечения кристаллофосфора.....	10
1.1.2 Кинетика фотостимулированной вспышки люминесценции	14
1.2. Элементарная теория поглощения света электроном в локализованном состоянии	21
1.3 Экспериментальная аппаратура для исследования люминесцентных свойств кристаллов с наноструктурированной поверхностью	29
1.4 Особенности применения метода фотостимулированной вспышки люминесценции для исследования оптических свойств адсорбированных на поверхности ионно-ковалентных кристаллов кластеров.....	44
1.4.1 Разрешающая способность метода фотостимулированной вспышки люминесценции	45
1.4.2. О выборе условий измерения параметров фотостимулированной вспышки люминесценции	48
1.4.3. Механизм уменьшения запасённых светосумм в кристаллах с наноструктурированной поверхностью	49
1.4.4. Основные пути исследования механизмов фотолюминесценции кристаллофосфоров	51
2 Экспериментальные задания.....	59
Контрольные вопросы.....	60
Список цитированой литературы	60

центным методам. Путем создания и распада фотоэлектретных состояний удастся исследовать спектры глубоких электронных ловушек в ионно-ковалентных кристаллах, в том числе, галогенидах серебра, уровни которых лежат значительно ниже квазиуровня Ферми.

Однако фотоэлектрические методы, наряду с их безусловными достоинствами, необходимыми при решении целого ряда специфических задач фотофизики и фотохимии ионно-ковалентных кристаллов с наноструктурированной поверхностью, вследствие своей недостаточной чувствительности, имеют ограниченные возможности в исследованиях свойств низких концентраций адсорбированных на их поверхности атомов и кластеров. Заметим, что требование к высокой концентрационной чувствительности метода еще более усиливается в связи с тем, что реальная поверхность кристалла, взаимодействуя с воздухом, может быть покрыта довольно высоким количеством окисных соединений, а концентрация адсорбционно-способных мест поверхности снижена.

Люминесцентные методы исследования отличает высокая концентрационная чувствительность и информативность. Одной из наиболее простых и распространенных методик люминесцентной спектроскопии являются спектры фотолюминесценции (СФЛ). Этот метод при условии знания механизма свечения позволяет получать информацию о параметрах центров люминесценции. Вместе с тем фотофизические процессы с участием локализованных состояний, возникающих при наноструктурировании поверхности кристаллов и центров излучательной рекомбинации часто рассматривают как альтернативные [3, 5, 7, 8].

Возникающие под действием актиничного излучения (в том числе используемого при измерениях) электронные возбуждения кристаллов распадаются как излучательно, так и безызлучательно. Безызлучательная рекомбинация является одним из путей фотостимулированного формирования новых дефектов кристалла, в результате его фотолиза [3, 5, 40], а также перестройки уже имеющихся, за счет, например, фотостимулированной диффузии и агрегации в энергетически выгодных местах кристалла. Значительная доля таких фотопроцессов локализована на поверхности кристалла или вблизи нее. При этом известно, что дефекты, участвующие в них представлены в виде адсорбированных атомов, малоатомных кластеров, наноструктур различной природы и строения [2, 11, 12]. Но исследование их оптических свойств требует искусственного создания условий для образования преимущественно центров одного типа в необходимой концентрации.

Если дефекты, сформированные в результате синтеза, легирования объема и адсорбции примеси, а также под действием оптического излучения в результате фотохимических реакций, непосредственно являются центрами люминесценции, то извлекаемая из ее спектров информация может

быть использована для получения данных об их оптических и спектральных свойствах. При этом требуется однозначное установление механизмов и природы центров свечения. Но чаще всего уровни поверхностных примесных центров выступают в роли ловушек неравновесных носителей заряда и центров их безызлучательной рекомбинации [5, 7, 11, 12]. Для люминесцирующих кристаллов очень перспективными являются методики стимулированной люминесценции [41–53], и особенно высокочувствительный метод, основанный на измерении фотостимулированной вспышки люминесценции (ФСВЛ), регистрируемой после затухания стационарного свечения [11, 12, 54]. Его концентрационная чувствительность уникальна и позволяет исследовать свойства отдельных атомов и кластеров, а также механизмы фотопроцессов с их участием. Ниже рассматривается его описание, возможности и особенности применения для решения основных задач данной работы.

Поэтому заранее неизвестно, могут ли поверхностные центры выступать одновременно в роли центров излучательной рекомбинации. Чаще всего центрами люминесценции выступают объемные дефекты, например, примесные атомы, анионные и катионные вакансии, сложные комплексы на их основе и т.п. Это означает, что всегда существует вероятность того, что исследуются центры, которые проявляют себя в спектрах люминесценции и которых много больше по сравнению с объемными, тогда как адсорбированные атомы и кластеры влияют на СФЛ косвенно [11, 12]. В то же время методы стимулированной люминесценции лишены этого недостатка.

Метод термостимулированной люминесценции (ТСЛ) является очень чувствительным способом получения информации о параметрах достаточно мелких ловушек [5, 7, 43, 44]. В процессе нагрева возбужденного кристалла происходит опустошение заполненных уровней и излучательной рекомбинации с ионизованными центрами свечения. С помощью ТСЛ получено большое количество интересных результатов. Вместе с тем при помощи термовысвечивания нельзя исследовать глубокие ловушки, максимум которых лежит в области температурного тушения люминесценции. Кроме того, для надежного определения энергетических глубин ловушек необходимо, чтобы они сильно различались между собой. В противном случае пики термовысвечивания перекрываются, и глубина соответствующих ловушек определяется очень грубо. Метод ТСЛ оказывается абсолютно неподходящим для исследования параметров термически неустойчивых центров и центров большой глубины.

Практически в одно и то же время рядом авторов [41, 42, 45–53] использовалось действие ИК-света на возбужденный кристалл. Метод ФСВЛ избавлен от недостатков, имеющих в случае ТСЛ. При наличии хорошей регистрирующей аппаратуры с помощью ФСВЛ возможно регистрировать сигналы от единичных глубоких примесных состояний [54]. Этим методом был обнаружен широкий спектр глубоких уровней локализации электронов

и дырок в различных кристаллах, за которые ответственны дефекты, прежде всего, поверхностной природы [11, 12, 54–56]. Рассмотрим метод ФСВЛ более подробно. При этом основное внимание будет обращено на физические основы механизмов рекомбинации и примесного поглощения света, определяющих эффект ФСВЛ в кристаллофосфорах. Изложение приводится с учетом обязательного использования студентами и магистрантами фундаментальных трудов в этой области, ссылки на которые приведены в конце текста учебно-методического пособия.