ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ

УДК 535.37

-2

## ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННО-ДЫРОЧНЫХ КОРРЕЛЯЦИЙ На люминесценцию кристаллофосфора с ловушками

#### А. Н. Васильев, В. В. Михайлин, И. В. Овчинникова

(кафедра теоретической физики)

Спектры возбуждения люминесценции в области фундаментального поглощения многих кристаллофосфоров зависят от энергии падающих на образец фотонов. Определенную часть этой зависимости можно объяснить на основе модели диффузионной гибели возбуждений на поверхности [1, 2]. Однако этим эффектом не объяснить наблюдаемый



Рис. 1. Возможные процессы в рассматриваемой модели кристаллофосфора

будет рассмотрено влияние таких описываемом следующей моделью.

ния. В рамках простой зонной схекристаллофосфора [3] такого ΜЫ рода зависимости интенсивности люминесценции от энергии фотона возбуждающего света быть не должно, поскольку в уравнения входят лищь концентрации электронов и дырок, зависящие не от энергии рождающих их фотонов, а толькоот интенсивности потока фотонов на образец. В ряде работ ([4, 5, 6] и др.) предложено объяснение подобных зависимостей на основе идеи «генетической» рекомбинации, т. е. на основе учета корреляции электронов и дырок, рожденных в одном акте поглощения фотона. Здеськорреляций в кристаллофосфоре,

часто монотонный ход спектра возбуждения, не скоррелированный соструктурой коэффициента поглоще-

х корреляции в кристаллофосфоре,

Фотон возбуждающего света  $hv_{воз6}$  поглощается с рождением электрона е в зоне проводнмости с и дырки h в валентной зоне v (рис. 1, процесс I), которые затем термализуются, разбегаясь на некоторое расстояние l, зависящее от энергии падающего фотона. При этом они рассеиваются с испусканием преимущественно оптических фононов (предполагается, что энергии электрона и дырки недостаточно для рождения новых возбуждений электронного типа в кристалле). Рассматриваемая модель предполагает три возможности для дальнейшей судьбы электрона и дырки:

1) непосредственное связывание электрона и дырки в экситон:

$$e + h \rightarrow ex$$

с возможным дальнейшим высвечиванием в полосе свечения свободного или автолокализованного экситона  $h_{vex}$  либо с передачей энергии: экситона центру свечения;

and the second second second second

(процесс II).

50

2) последовательная рекомбинация на положительном центре по схеме

 $e + p \rightarrow n$ 

(процесс III) (процесс IV)

$$h+n \rightarrow p^*$$

с последующим высвечиванием возбужденного состояния центра р\* в соответствующей полосе свечения hvc либо с безызлучательной релаксацией центра;

3) захват электрона на ловушку b и термическое освобождение с этой ловушки:

$$e+b \rightarrow b^{-}$$
. (m

 $b^{-\frac{kT}{k}} \rightarrow b + e$ .

В простой зонной схеме предполагается, что вероятности процессов захвата и рекомбинации определяются только концентрациями реагирующих партнеров. Это предположение справедливо лишь при большой интенсивности поглощенного единицей объема возбуждающего света I, когда радиус взаимодействия между партнерами больше среднего расстояния между ними. Если же интенсивность возбуждения мала и разбег частиц во время «горячего» этапа релаксации 1 тоже мал, рекомбинация по схеме II будет существенно более вероятной, поскольку расстояние между электроном и дыркой, рожденными в одном акте поглощения фотона, меньше расстояния до центров b- и р-типа. Это требует более последовательного рассмотрения кинетики реагирующих частиц.

В однородном стационарном случае система уравнений для концентраций принимает вид

$$\frac{dn_{e}}{dt} = 0 = I - n_{e}n_{h} \int d\mathbf{r}K_{eh} (1 + G_{eh}) - n_{e}n_{p} \int d\mathbf{r}K_{ep} (1 + G_{ep}) - n_{e}n_{p} \int d\mathbf{r}K_{ep} (1 + G_{ep}) - n_{e}n_{b} \int d\mathbf{r}K_{eb} (1 + G_{eb}) + \widetilde{W}_{T}n_{b} -;$$

$$\frac{dn_{h}}{dt} = 0 = I - n_{e}n_{h} \int d\mathbf{r}K_{eh} (1 + G_{eh}) - n_{h}n_{n} \int d\mathbf{r}K_{hn} (1 + G_{hn});$$

$$\frac{dn_{p}}{dt} = 0 = -n_{e}n_{p} \int d\mathbf{r}K_{ep} (1 + G_{ep}) + n_{h}n_{n} \int d\mathbf{r}K_{hn} (1 + G_{hn});$$

$$\frac{dn_{b}}{dt} = -n_{e}n_{b} \int d\mathbf{r}K_{eb} (1 + G_{eb}) + \widetilde{W}_{T}n_{b} - 0;$$

$$n_{b} + n_{h} - \widetilde{n}; \quad n_{p} + n_{n} = n_{0}; \quad n_{h} = n_{e} + n_{h} - n_{n}.$$
(1)

Последние три уравнения — законы сохранения числа центров и зарядов. Здесь  $K_{\alpha\beta}(\mathbf{r})$  — зависящая от **r** вероятность захвата,  $G_{\alpha\beta}(\mathbf{r})$  корреляционная функция частиц  $\alpha$  и  $\beta$ ,  $W_T = \int d\mathbf{r} W_T(\mathbf{r})$ , где  $W_T(\mathbf{r})$  вероятность того, что вылетевший из ловушки электрон окажется на расстоянии г от нее;  $n_{\alpha}$  — концентрация соответствующих частиц. Для корреляторов  $G_{\alpha\beta}$  можно записать уравнения через трехчастичные корреляторы; однако, воспользовавшись аппроксимацией Кирквуда и системой (1), эти уравнения можно привести к виду

4\*

(процесс V) (процесс VI)

$$D_{eh}\Delta G_{eh} - K_{eh} (1 + G_{eh}) - (I/n_e + I/n_h + \tilde{W}_T n_b - /n_e) G_{eh} + Ig(\mathbf{r})/n_e n_h = 0;$$
  

$$D_e \Delta G_{ep} - K_{ep} (1 + G_{ep}) - [I/n_e + I(1 - \eta)/n_p + \tilde{W}_T n_b - /n_e] G_{ep} + n_h n_n/n_p \cdot \int d\mathbf{r}_1 K_{hn} (\mathbf{r}_1) [1 + G_{hn} (\mathbf{r}_1)] G_{eh} (\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) = 0;$$
  

$$D_h \Delta G_{hn} - K_{hn} (1 + G_{hn}) - [I/n_h + I(1 - \eta)/n_n] G_{hn} + n_e n_p/n_n \cdot \int d\mathbf{r}_1 K_{ep} (\mathbf{r}_1) [1 + G_{ep} (\mathbf{r}_1)] G_{eh} (\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) = 0;$$
  

$$D_e \Delta G_{eb} - K_{eb} (1 + G_{eb}) - [I/n_e + \tilde{W}_T n_b - (1/n_e + 1/n_b)] G_{eb} + W_T (\mathbf{r}) n_b - /n_e n_b = 0.$$
  
(2)

При выводе системы (2) предполагалось, что корреляторы частиц, между которыми нет прямого взаимодействия, равны нулю:  $D_e$ ,  $D_h$ ,  $D_{eh} = D_e + D_h$  — коэффициенты диффузии;  $g(\mathbf{r})$  — функция распределения электрона и дырки, приходящих на тепловой этап релаксации. Вся зависимость от энергии падающих фотонов hv как раз и заключена в зависимости  $g(\mathbf{r})$  от hv. В уравнения (2) входит

$$\eta = n_e n_k I^{-1} \int d\mathbf{r} \, K_{eh} \left( 1 + G_{eh} \right)$$

— квантовый выход «экситонного» канала II. Введение η и концентраций как параметров, определяемых затем самосогласованно из решений уравнений (1), (2), позволяет решать систему (2) как систему ликейных интегродифференциальных уравнений. В случае малых интенсивностей можно пренебречь трехчастичными столкновениями и система уравнений резко упрощается:

$$\eta = A (l) + B_{eh} n_e n_h I^{-1};$$
  

$$n_0 = (n_h - n_e - n_{b^{-1}}) (1 + n_h B_{hn} / n_e B_{ep});$$
  

$$1 - \eta = (n_h - n_e - n_{b^{-1}}) n_h B_{hn} I^{-1};$$
  

$$n_{h^{-1}} (W_T / K_{eb} + n_e) = n_e \tilde{n}.$$

(3)

При выводе системы (3) использовалась модель сферы захвата, когда  $K_{\alpha\beta}$  и  $W_T$  отличны от нуля только внутри сферы радиуса  $a_{\alpha\beta}$ , а внутри нее постоянны и велики. Поскольку система (3) получена в результате серьезных упрощений, она должна (за исключением члена A(l)) получаться и из зонной схемы кристаллофосфора, в которой скорости стохастических рекомбинаций  $B_{\alpha\beta}$  определяются с помощью уравнения, описывающего диффузию и захват на изолированном центре [5]:  $B_{\alpha\beta} = 4\pi D_{\alpha\beta} a_{\alpha\beta}$ . Однако в рамках этой схемы нельзя получить «генетическую» добавку к квантовому выходу A(l), определяемую «экситонной» рекомбинацией электрона и дырки, рожденных в одном акте поглощения фотона:

$$A(l) = 4\pi \int_{0}^{a_{eh}} r^2 g(r) dr + 4\pi a_{eh} \int_{a_{eh}}^{\infty} rg(r) dr.$$

Именно эта добавка и приводит к зависимости квантового выхода от энергии падающего фотона. Если длина «горячего» разлета е и h,  $l \ll a_{eh}$ , то  $A \approx 1$ , если  $l \gg a_{eh}$ , то  $A(l) \sim a_{eh}/l$  и падает с ростом l до нуля. После ряда упрощений получаем выражение для квантового выхода экситонного канала рекомбинации:

$$\eta = A(l) + z$$
,

где z определяется из уравнения

$$\begin{bmatrix} (1-A(l))^3 - \frac{4\pi D_e^2 D_h a_{ep}^2 a_{hn}}{D_{eh}^2 a_{eh}^2} \frac{n_0^2}{I} z^2 \end{bmatrix} \left( 1-A(l) - z + \frac{4\pi D_e a_{ep} n_0 W_T}{I K_{eb}} \right) + \frac{4\pi D_e D_h a_{ep} a_{hn}}{D_{eh} a_{eh}} \frac{n_0 \widetilde{n}}{I} z (1-A(l)-z)^2 = 0.$$

При отсутствии ловушек получаем результат работы [6]:

 $\eta = A(l) + \frac{D_{eh}a_{eh}}{D_{e}a_{ep}} \left[\frac{l}{4\pi D_{h}a_{hn}n_{0}^{2}}\right]^{1/2} (1 - A(l))^{3/2}.$ 

На рис. 2 приведены зависимости квантового выхода  $\eta$  от энергии падающих фотонов hv, интенсивности возбуждения I и концентрации центров p, а также температуры образца (предполагается, что зависи-



Рис. 2. Зависимость квантового выхода экситонного канала люминесценции от энергии падающих фотонов hv, интенсивности возбуждающего света I и температуры образца T:  $a - n = n_0$ ,  $kT = 0.08\varepsilon_b$ ;  $\delta - n = n_0$ ,  $hv - E_g = 4E_0$ ;  $\delta - n = 5n_0$ ,  $\rho I/n_0^2 = 10^{-3}$ 

мость от температуры входит лишь в вероятность термического высвечивания ловушки  $W_T \sim e^{-e_b/kT}$ , где  $\varepsilon_b$  — энергетическая глубина ловушки). Здесь  $\rho = D_{eh}^2 d_{eh}^2 / (4\pi D_e^2 d_{ep}^2 D_h d_{hn})$ , а  $E_0$  определяется из того, что при  $h_V - E_g = E_0$  разлет l равен радиусу связывания электрона и дырки в экситон. Если предполагать, что процессы испускания оптических фононов определяются поляризационным взаимодействием, электронная зона — параболическая, а валентная зона — узкая, то  $E_0 \approx \hbar \Omega (\text{Ry}/\tilde{\epsilon}^2 kT)^{2/3}$ , где Ry — ридберговская энергия экситона,  $\hbar \Omega$  — энергия оптического фонона, а  $\tilde{\epsilon}$  — эффективная диэлектрическая проницаемость. Для широкозонных кристаллов  $E_0 = 1 \div 3$  эВ.

В рамках рассмотренной модели квантовый выход рекомбинации на центре равен 1— η и увеличивается с ростом энергии падающего фотона.

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Эланго М. А. и др.//Изв. АН СССР, сер. физ. 1977. 41. С. 1314—1317. [2] Асherman Ch. et al.//Phys. Stat. Sol. (b). 1976. 74. Р. 579—590. [3] Фок М. В. Введение в кинетику люминесценции кристаллофосфоров. М., 1964. [4] Алукер Э.Д., Лусис Д. Ю., Чернов С. А. Электронные возбуждения и радиолюминесценция щелочногалоидных кристаллов. Рига, 1979. [5] Антонов-Романовский В. В. Кинетика фотолюминесценции кристаллофосфоров. М., 1966. [6] Васильев А. Н., Михайлин В. В.//Тез. докл. VI Всесоюз. конф. по физике вакуумного ультрафиолетового излучения и взаимодействию излучения с веществом. М., 1982. С. 146.

Поступила в редакцию 25.02.86

ВЕСТН. МОСК, УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1987. Т. 28, № 3

#### УДК 535.37

### ОЦЕНКА ВЕЛИЧИНЫ НЕОДНОРОДНОГО УШИРЕНИЯ СПЕКТРА ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ РОДАМИНА 6Ж В ГЛИЦЕРИНЕ

#### И. А. Струганова

(кафедра общей физики для физического факультета)

Органические красители широко используются в физике, химии, биологии, медицине, а также на производстве. Своим широким применением красители обязаны, в частности, большой ширине спектров поглощения и флуоресценции их растворов. Считается, что эта ширина определяется как квазинепрерывным расположением колебательных подуровней молекул красителей в растворах, так и различиями в структуре и составе их сольватных оболочек, приводящими к конфигурационному неоднородному уширению (КНУ) электронных уровней флуоресцирующих молекул [1—8]. КНУ электронных спектров растворов красителей исследуется достаточно давно [1, 2], однако в литературе до сих пор практически отсутствуют работы, позволяющие на основе экспериментальных данных оценить, какой вклад дает КНУ в спектры жидких растворов.

Отличительной особенностью КНУ в жидкостях является ero динамический характер: в результате тепловых движений молекул сольватные оболочки могут со временем изменять свои конфигурации, что вызывает изменение частоты 0-0 перехода флуоресцирующего центра. Однако как в основном, так и в возбужденном электронных состояниях существуют определенные равновесные распределения сольватов по конфигурациям и, следовательно, определенные равновесные распределения флуоресцирующих центров по частотам испускания, что и приводит к КНУ электронных спектров. Экспериментально оценить величину КНУ можно следующим образом. В условиях КНУ электронных уровней флуоресцирующих молекул монохроматическим импульсом достаточно короткой длительности будут возбуждаться преимущественно молекулы с частотами электронных переходов, близкими к частоте возбуждения (т. е. молекулы с близкими конфигурациями сольватных оболочек). За счет этого сразу после окончания возбуждения спектр флуоресценции будет уширен преимущественно за счет переходов на различные колебательные подуровни основного состояния. Через определенное время релаксации  $\tau_R$  в возбужденном состоянии установится определенное равновесное распределение сольватных оболочек по конфигурациям (а флуоресцирующих центров — по частотам 0-0 переходов), что вызовет установление КНУ спектра флуоресценции. Отличие полуширин спектров флуоресценции сразу после окончания возбуждения и через определенное время t характеризует величину КНУ спектра флуоресценции