

## ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ ДИСПРОЗИЕМ НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ ХЛОРИСТОГО СЕРЕБРА

© 2010 К. В. Бочаров<sup>1,2</sup>, Е. В. Рабенюк<sup>1</sup>, Г. Ф. Новиков<sup>1,2</sup>, О. В. Овчинников<sup>2</sup>,  
Н. В. Личкова<sup>3</sup>, Н. А. Тихонина<sup>1</sup>, А. Н. Латышев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем химической физики РАН, пр-т Н. Н. Семенова 1, 142432 Черноголовка, Россия

<sup>2</sup>Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

<sup>3</sup>Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН,  
ул. Институтская 6, 142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 17.07.2010 г.

**Аннотация.** Исследовано влияние легирования хлоридом диспрозия (до концентраций  $10^{-1}$  мас.%) на СВЧ-фотопроводимость, фотолюминесценцию и фотостимулированную вспышку люминесценции (ФСВЛ) плавленых образцов хлорида серебра. Обнаружено, что легирование уже при концентрациях  $5 \cdot 10^{-7}$  мас.% приводит к заметному изменению кинетики гибели фотогенерированных электронов (300 К) и спектров люминесценции, а также параметров ФСВЛ (77 К). При концентрациях легирующей добавки  $> 10^{-6}$  мас.% наблюдается полоса люминесценции  $\lambda_{\max} = 470$  нм. Показано, что эта полоса обусловлена заряженными  $[\text{Dy}_{\text{Ag}}^{\bullet\bullet} \cdot V'_{\text{Ag}}]$  или нейтральными  $[\text{Dy}_{\text{Ag}}^{\bullet\bullet} \cdot 2V'_{\text{Ag}}]^{\times}$  ассоциатами. Длинноволновое плечо (570 нм) в спектрах люминесценции отнесено к внутрицентровым переходам в ионах  $\text{Dy}^{3+}$ . Обнаружено влияние легирования образцов на скорость спада высвечиваемой светосуммы ФСВЛ при выдерживании образцов в темноте. Анализ показал, что это влияние обусловлено преобразованием дырочных ловушек в сторону увеличения доли глубоких. Оценена константа скорости реакции захвата электрона в ловушки, образующиеся при введении легирующей добавки:  $k_{\text{захв}} = (3\text{—}5) \cdot 10^{-8} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ . Предполагается, что ловушками являются ионы диспрозия  $\text{Dy}^{3+}$ .

**Ключевые слова:** галогениды серебра, хлорид диспрозия, СВЧ-фотопроводимость, фотолюминесценция.

### ВВЕДЕНИЕ

Ионно-ковалентные кристаллы галогенидов серебра в силу своих уникальных свойств заняли особое место в разработках широкого спектра элементов оптических систем: для создания на их основе ячеек памяти с оптическим способом считывания информации [1], в качестве элементов пассивных лазерных сред [2], легированные ионами редкоземельных элементов галогениды серебра оказались перспективными для создания нового поколения также активных лазерных сред [3, 4]. Например, перспективным для создания активных лазерных сред оказался  $\text{AgCl}$ , легированный  $\text{DyCl}_3$ . Трехзарядный ион диспрозия имеет поглощение в области 0.9—1 мкм [5] и свечение в средней ИК-области [6, 7].

Для эффективной работы большинства устройств важным оказывается энергетическое распреде-

ление электронных и дырочных ловушек, природа дефектов структуры, положение уровней, создаваемых легированием в запрещенной зоне полупроводника. Эти данные не только характеризуют свойства полупроводника, но и важны для понимания механизма деградации свойств материала в процессе эксплуатации и при хранении [8]. Подходом для получения таких данных может быть изучение кинетики и механизма процессов гибели фотогенерированных носителей тока в данных материалах. При этом могут быть использованы бесконтактные методы СВЧ-фотопроводимости и фотолюминесценции, обладающие высокой чувствительностью к донорно-акцепторным примесям. В данной работе проведено исследование влияния легирования диспрозием в диапазоне концентраций ( $10^{-1}$ — $5 \cdot 10^{-7}$  мас. %) на оптические и фотоэлектрические свойства кристаллов  $\text{AgCl}$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Высокоочищенный исходный хлорид серебра получали комплексным методом [9], включающим:

- очистку исходного азотнокислого серебра на неорганических сорбентах,
- зонную плавку азотнокислого серебра,
- получение галогенидов серебра осаждением из раствора  $\text{AgNO}_3$  соответствующим галоидводородом,
- термообработку галогенидов серебра в атмосфере галоидагентов,
- зонную плавку галогенидов серебра.

Хлорид диспрозия получали из оксидов. Оксид растворяли в хлористоводородной кислоте, добавляли хлорид аммония и вводили в осажденный хлорид серебра. Полученную смесь высушивали под ИК лампой и затем в вакууме, постепенно повышая температуру для удаления хлорида аммония из смеси. Так готовили исходные смеси для разбавления. Уровень концентрации примеси хлорида диспрозия в таких образцах был 1 мас. %. Исходную смесь разбавляли высокоочищенным хлоридом серебра до соответствующей концентрации. Для получения разбавленной смеси гомогенного состава на каждом этапе разбавления через расплав барботировали инертный газ в течении 2—4 часов и закачивали до комнатной температуры в атмосфере инертного газа. Однородность состава полученных кристаллов по длине слитка определяли по данным ДТА с помощью дериватографа Q-1500 D.

Методика СВЧ-фотопроводимости (диапазон частот 9 ГГц, временное разрешение 50—100 нс) основана на регистрации изменений коэффициента отражения электромагнитных волн от резонатора  $\text{TE}_{101}$ -типа с образцом малого объема, помещенном в пучность электрического поля в центре резонатора, вызываемых воздействием на образец короткого импульса света, и детально описана в [10, 11]. Для возбуждения фотопроводимости использовали азотный лазер ЛГИ-505 (длина волны  $\lambda = 337$  нм, длительность импульса  $\tau_{\text{имп}} = 8$  нс). Интенсивность света изменяли в экспериментах светофильтрами. Измерения проводили при комнатной температуре.

Спектры стационарной фотолюминесценции измеряли на автоматической спектральной установке [12] в спектральном диапазоне 400—850 нм при температуре 77 К. Для возбуждения фотолюминесценции использовали лампу ДРК-120 с выделенной длиной волны 365 нм и интенсивностью  $\sim 10^{15}$  квант·с<sup>-1</sup>·см<sup>-2</sup>. Первичное возбуждение фото-

стимулированной вспышки люминесценции (ФСВЛ) проводили светом той же длины волны, который использовался для возбуждения фотолюминесценции. Для измерений спектров ФСВЛ использовали освещение в диапазоне энергий от 0.6 до 2.0 эВ. ФСВЛ регистрировали либо в синезеленой полосе ( $\lambda = 490$  нм) либо в диапазоне 450—560 нм при температуре 77 К.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### СВЧ-ФОТОПРОВОДИМОСТЬ

#### Измерения на резонансной частоте

При включении света фотоотклик сначала резко нарастал, затем после окончания импульса света спадал до нуля. В чистом плавном хлориде серебра спад фотоотклика состоял из двух достаточно различимых экспоненциальных компонент: «быстрой» и «медленной» с временами полуспада  $\tau_{1/2} \sim 1$  мкс и 3.5 мкс, соответственно (рис. 1, кривая 1).

Легирование хлорида серебра хлоридом диспрозия существенно изменяло форму, амплитуду и время спада фотоотклика. Для примера на рис. 1 представлен спад фотоотклика для  $\text{AgCl}$ , легированного диспрозием в концентрации  $5 \cdot 10^{-7}$  мас. % (кривая 2). Практически всегда спады фотоотклика в легированных образцах состояли из одной экспоненциальной компоненты. В табл. 1 приведены значения времен  $\tau_{1/2}$ . Зависимость амплитуды фото-

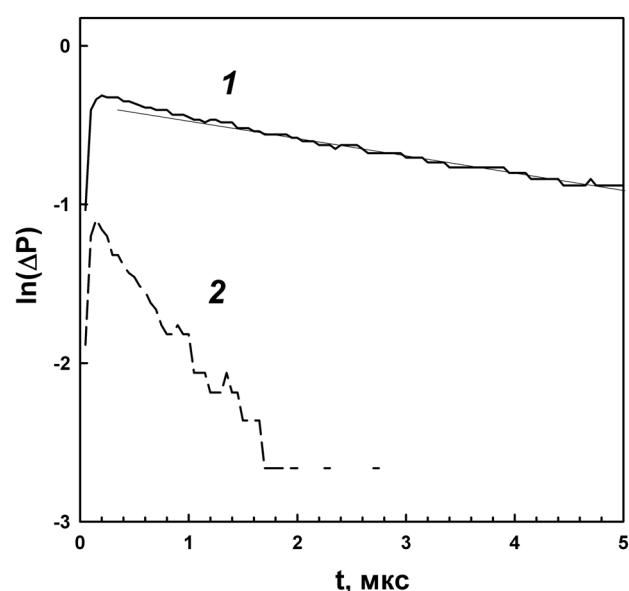


Рис. 1. Спады СВЧ фотопроводимости для плавных образцов  $\text{AgCl}$ , чистого (1) и легированного  $\text{DyCl}_3$  в концентрации  $5 \cdot 10^{-7}$  мас. % (2).  $I_0 \sim 10^{14}$  квант·см<sup>-2</sup> за импульс

**Таблица 1.** Времена полуспада и экспоненциальные времена спада<sup>1</sup> в плавленых образцах AgCl в чистом и легированном DyCl<sub>3</sub>

№	Образец	Время полуспада $\tau_{1/2}$	Экспоненциальное время спада $\tau$
1	AgCl	1.85 мкс	1 мкс/5 мкс
2	AgCl — 5·10 <sup>-7</sup> мас.% DyCl <sub>3</sub>	250 нс	200нс/550 нс
3	AgCl — 10 <sup>-6</sup> мас.% DyCl <sub>3</sub>	250 нс	150 нс
4	AgCl — 10 <sup>-5</sup> мас.% DyCl <sub>3</sub>	400 нс	800 нс
5	AgCl — 10 <sup>-4</sup> мас.% DyCl <sub>3</sub>	300 нс	450 нс
6	AgCl — 10 <sup>-3</sup> мас.% DyCl <sub>3</sub>	200 нс	300 нс
7	AgCl — 10 <sup>-2</sup> мас.% DyCl <sub>3</sub>	450 нс	600 нс
8	AgCl — 10 <sup>-1</sup> мас.% DyCl <sub>3</sub>	300 нс	400 нс

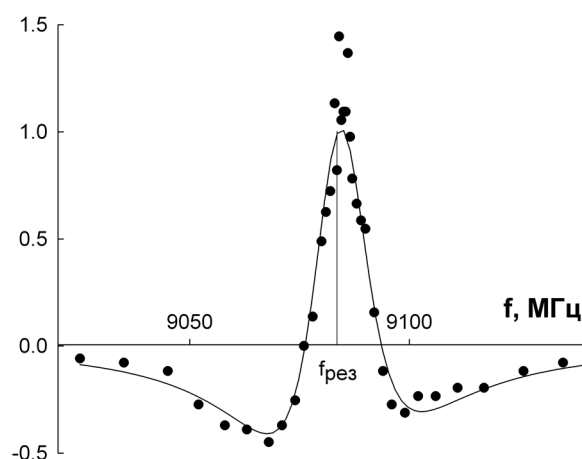
отклика от интенсивности падающего света для всех исследуемых образцов была линейна. При этом, характеристическое время не зависело от интенсивности падающего света. Эти данные свидетельствуют о том, что за спад ответственны процессы первого порядка кинетики (характеристические времена экспоненциальных спадов также приведены в табл. 1). В принципе, такими процессами могут быть как первичный захват свободного электрона, так и реакции локализованного электрона, испытавшего повторный перезахват и термическое освобождение из ловушек.

**Частотная зависимость фотоотклика**

Для того, чтобы выяснить, какой электрон вносит вклад в СВЧ-фотоотклик — свободный (ни разу не захваченный в ловушку) или повторно вышедший из ловушки — анализировали зависимость фотоотклика от частоты СВЧ-генератора в разные моменты времени [11, 13]. Форма зависимостей  $\Delta P(f, t)$  менялась при изменении концентрации DyCl<sub>3</sub>. Для примера на рис. 2 представлена зависимость фотоотклика от частоты СВЧ-генератора в момент времени 200 нс после начала импульса для нелегированного образца AgCl. Из рисунка видно, что форма частотной зависимости несимметрична, что свидетельствует о вкладе в фотоотклик  $\Delta P = \Delta P_Q + \Delta P_{f_0}$  не только изменения нагруженной добротности резонатора,  $Q_L$ , но и сдвига резонансной частоты,  $\delta f_0$ .

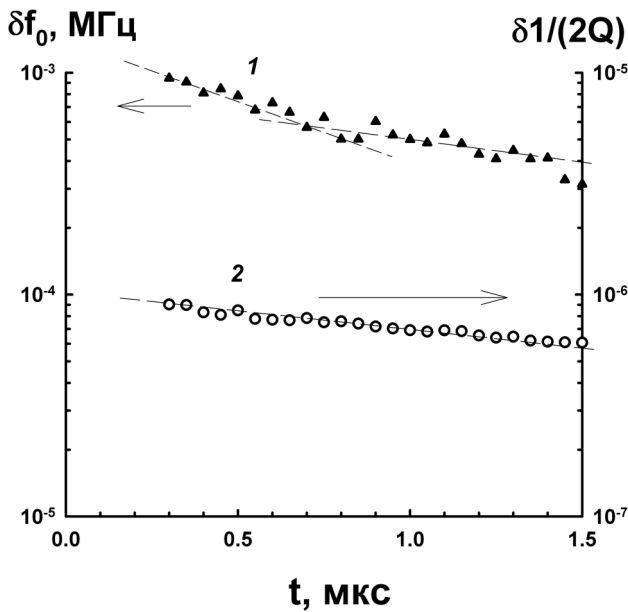
Сплошной линией на рис. 2 показан результат приближения экспериментальной зависимости разностью двух функций Лоренца, соответствующих случаю хорошего согласования резонатора с волноводом. Такие расчеты, будучи проведенными для разных моментов времени, позволяют сравнить скорости спадов изменения добротности и сдвига резонансной частоты. Для примера на рис. 3 показан результат такого расчета для чистого AgCl. Чтобы избежать ошибок, вызванных влиянием сдвига резонансной частоты на величину отраженной мощности на резонансной частоте

**ΔP, произ. ед.**



**Рис. 2.** Зависимость фотоотклика от частоты СВЧ генератора для момента времени 200 нс после начала импульса в плавленом образце AgCl.  $I_0 = 7.7 \cdot 10^{13}$  квант·см<sup>-2</sup> за импульс. Резонансная частота  $f_{рез} = 9084$  МГц. Сплошная линия — численный расчет

<sup>1</sup> Для образцов AgCl и AgCl 5·10<sup>-7</sup> мас.% DyCl<sub>3</sub> приведены времена спадов «быстрой» и «медленной» компонент.



**Рис. 3.** Спады сдвига резонансной частоты  $\delta f_0$  (1) и изменения добротности  $\delta(1/2Q)$  (2) для поликристаллического AgCl

[14], в качестве характеристики концентрации электронов, вместо  $\Delta P_Q$ , показана величина  $\delta(1/2Q)$ . Можно видеть из рис. 3, что скорости спадов  $\delta f_0$  и  $\delta(1/2Q)$  до момента времени  $\Delta t \sim 750$  нс различаются приблизительно в два раза, а на больших временах практически совпадают. Можно предположить две причины такого различия. Первая — это дополнительный вклад в фотоотклик носителя тока другого знака. Такая ситуация обсуждалась в [15] для СВЧ-фотопроводимости бромида серебра, но не нашла убедительной поддержки.

Вторая, более вероятная версия — отсутствие равновесия по электронам между ловушками и зоной проводимости до момента времени  $\Delta t$  и установление равновесия при больших временах. Такой вывод следует из соотношения [14]:

$$-\frac{\delta f_0}{f_0} \propto \delta \epsilon' + \frac{(\delta \epsilon'')^2}{\epsilon' + 2}, \quad (1)$$

принимая, что при не сильном возмущении резонатора внешним воздействием мнимая часть комплексной диэлектрической проницаемости,  $\epsilon''$ , пропорциональна  $\delta(1/2Q)$ . Так как в области более 750 нс  $\delta f_0$  и  $\delta(1/2Q)$  спадают с одинаковой скоростью (см. рис. 3), то, согласно (1), за  $\delta f_0$  ответственно изменение действительной части диэлектрической проницаемости  $\delta \epsilon'$ . Симбатность изменений сдвига частоты и добротности в этом случае, вероятно, свидетельствует об установившемся равно-

весии по электронам между зоной проводимости и ловушками ко времени 750 нс [15].

Аналогичный анализ для легированных образцов показал, что первичный захват свободного электрона наблюдается только при малых концентрациях примеси. При концентрациях больших  $10^{-5}$  мас.%  $\text{DyCl}_3$  наблюдаются лишь «вторичные» процессы. Таким образом, быструю компоненту спада следует считать отражением процесса гибели свободного электрона по реакции:



Здесь  $e^-$  — свободный электрон,  $tr$  — электронная ловушка,  $e_{tr}^-$  — захваченный электрон.

### ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ

Для получения сведений о природе образующихся при легировании дефектов в работе были проведены исследования фотолюминесценции и фотостимулированной вспышки люминесценции (ФСВЛ) образцов  $\text{AgCl} - \text{DyCl}_3$ .

#### Зависимость формы спектров фотолюминесценции кристаллов AgCl от концентрации $\text{DyCl}_3$

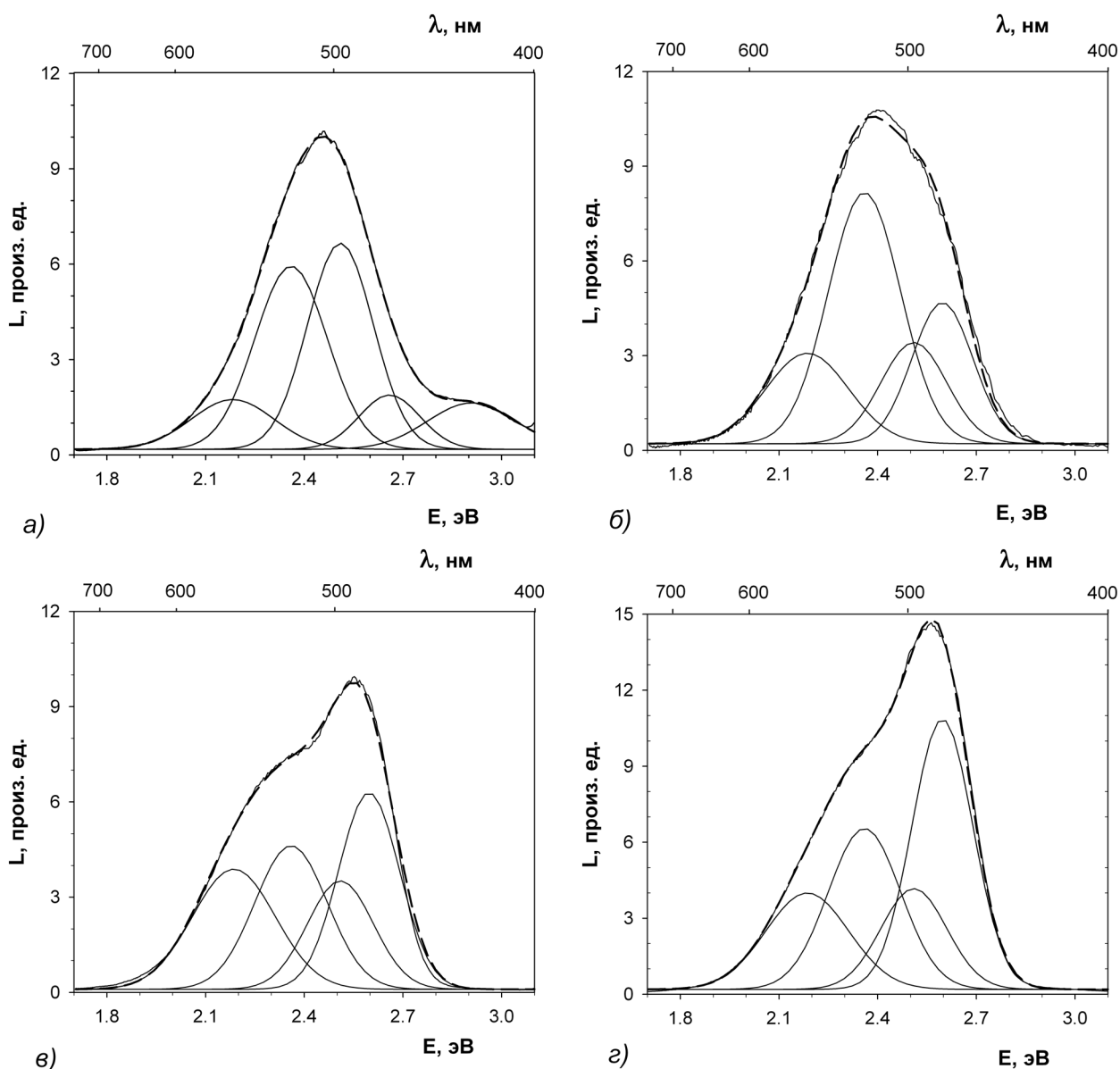
Легирование хлорида серебра, уже начиная с минимальных концентраций хлорида диспрозия, изменяло спектр фотолюминесценции. Но значительные изменения происходили, начиная с концентрации  $10^{-4}$  мас.%  $\text{DyCl}_3$  и выше. На рис. 4 а—г показаны спектры люминесценции образцов при разных уровнях легирования. В спектре чистого хлорида серебра наблюдалась несимметричная полоса люминесценции с  $\lambda_{\text{max}} = 505$  нм (рис. 4 а) и коротковолновая полоса с максимумом менее 425 нм. На рис. 4 б—г приведены спектры люминесценции образцов, легированных диспрозием. Форма спектров зависела от уровня легирования, и это позволило выделить в спектрах повторяющиеся полосы 570 нм, 530 нм, 496 нм, 470 нм. На рис. 4 а—г показаны разложения спектров на полосы гауссовой формы [16]. Согласно литературным данным полосу с  $\lambda_{\text{max}} = 496$  нм можно связать с вакансиями серебра [17], а полосу с  $\lambda_{\text{max}} = 530$  нм — с йодными центрами [18, 19].

Сразу заметим, что интенсивности этих полос слабо зависели ( $\lambda_{\text{max}} = 470$  нм (рис. 5),  $\lambda_{\text{max}} = 496$  и 570 нм) или вообще не зависели ( $\lambda_{\text{max}} = 530$  нм см. рис. 5) от концентрации вводимого  $\text{DyCl}_3$ . Независимость интенсивности «йодной» полосы от уровня легирования вполне соответствует методу приготовления образцов путем разбавления. Коротковолновую полосу в чистом хлориде серебра

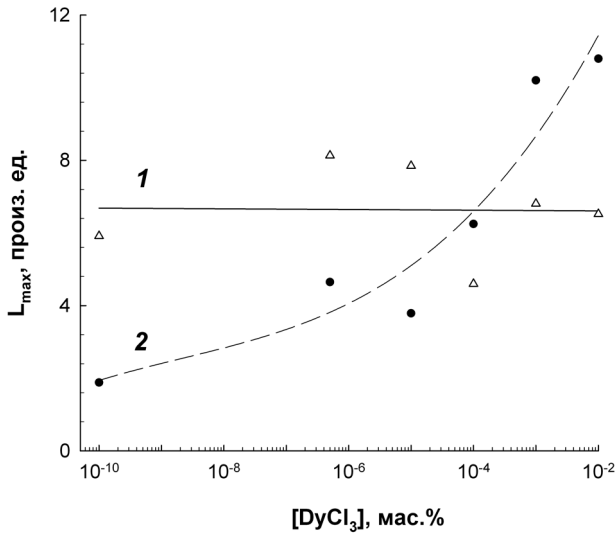
с  $\lambda_{\max} < 425$  нм, вероятно, следует отнести к собственной люминесценции. В спектрах легированных образцов эта полоса не проявляется.

Полосу с  $\lambda_{\max} = 570$  нм, по-видимому, можно интерпретировать как проявление излучательного внутрицентрового перехода в ионе диспрозия. Для иона  $Dy^{3+}$  наблюдали свечение с максимумами в области 490—502, 550 нм в различных кристаллических матрицах (что соответствует переходу между термами  ${}^4F_{9/2}$  и  ${}^6H_{15/2}$ ) [7, 20]. Известно, что влияние кристаллического поля основы на переходы  $5d-4f$  достаточно сильное [7], величина энергетического зазора между уровнями  $5d$  и  $4f$

может изменяться в зависимости от матрицы. Кроме того, может изменяться вероятность излучательного перехода под влиянием поля кристаллической решетки: могут возникать либо сниматься запреты на тот или иной переход. Можно предположить, что полоса  $\lambda_{\max} = 570$  нм обусловлена излучательными переходами между уровнями  $5d$  и  $4f$  иона диспрозия, возможно, близкими к  ${}^4F_{9/2}$  и  ${}^6H_{15/2}$  (являющимися верхним и нижним энергетическими уровнями, соответственно), для которых в матрице хлорида серебра имеется сравнительно высокая вероятность излучательной релаксации возбуждения. Сравнительно большая (0.25 эВ) энергетиче-



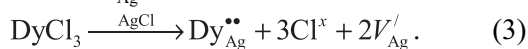
**Рис. 4.** Спектры фотолюминесценции и разложение спектров на полосы гауссовой формы: чистого  $AgCl$  (а) и легированного различными концентрациями  $DyCl_3$  (б—з). Концентрации  $DyCl_3$ , мас. %: б —  $5 \cdot 10^{-7}$ , в —  $10^{-4}$ , з —  $10^{-2}$ . Длина волны возбуждения фотолюминесценции 365 нм, интенсивность  $\sim 10^{15}$  квант $\cdot$ с $^{-1}$ см $^{-2}$



**Рис. 5.** Зависимость амплитуды максимума пика люминесценции с  $\lambda_{\max} = 530$  нм (1) и  $\lambda_{\max} = 470$  нм (2) от концентрации легирующей добавки

ская полуширина полосы  $\lambda_{\max} = 570$  нм может быть связана с неодинаковым окружением ионов диспрозия, распределенных по объему исследуемого образца. Причиной этого мог послужить тот факт, что использованные образцы являлись плавленными, и кристаллиты, составляющие образец, в таком случае ориентированы друг относительно друга произвольным образом. При таких условиях следует ожидать, что влияние окружения на ионы  $Dy^{3+}$  в разных областях матрицы основы будет различным. То есть, происходит усиление квазистатического уширения спектральных линий по сравнению со случаем строго упорядоченной кристаллической решетки. Предположению о природе свечения с  $\lambda_{\max} = 570$  нм вполне соответствует наблюдаемое небольшое увеличение интенсивности полосы с ростом уровня легирования.

Полоса с  $\lambda_{\max} = 470$  нм, по-видимому, связана с образующимися ассоциатами вакансий серебра и ионов диспрозия. Предположительный механизм образования ассоциатов следующий. Замещение иона  $Ag^+$  ионом  $Dy^{3+}$  в решетке  $AgCl$  приводит к образованию дефекта  $Dy_{Ag}^{\bullet\bullet}$ . Поскольку кристалл должен быть электронейтральным, для компенсации положительного заряда данного дефекта образуются две вакансии серебра, имеющие отрицательный заряд ( $V_{Ag}^{\prime}$ ):



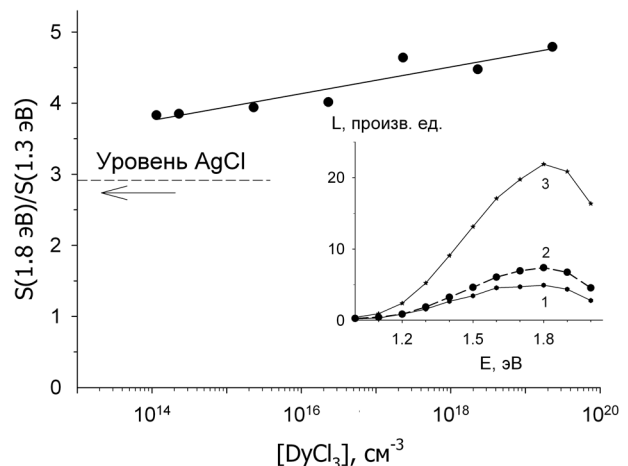
Чем выше концентрация легирующей добавки, тем больше вероятность, что дефекты  $Dy_{Ag}^{\bullet\bullet}$  и  $V_{Ag}^{\prime}$  окажутся близко расположенными, благодаря чему

образуются их ассоциаты — либо заряженные вида  $[Dy_{Ag}^{\bullet\bullet} \cdot V_{Ag}^{\prime}]^{\times}$ ; либо нейтральные вида  $[Dy_{Ag}^{\bullet\bullet} \cdot 2V_{Ag}^{\prime}]^{\times}$ . В литературе имеются данные экспериментов, подтверждающих образование подобных ассоциатов в хлориде серебра при введении в его объем ионов  $Cd^{2+}$  [21]. Сделанному предположению соответствует рост интенсивности полосы с  $\lambda_{\max} = 470$  нм с увеличением уровня легирования (рис. 5).

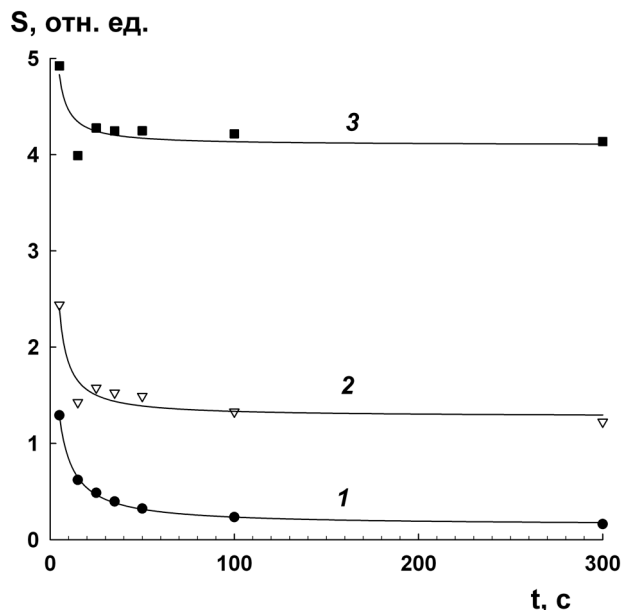
**Зависимость ФСВЛ от концентрации вводимой примеси  $DyCl_3$  и времени выдерживания образцов в темноте**

Спектры стимуляции фотостимулированной вспышки люминесценции имели максимум возбуждения при 1.8—1.9 эВ как для амплитуды светосуммы ФСВЛ, так и для полной светосуммы. Во вставке рис. 6 для примера приведены спектры стимуляции ФСВЛ исходного  $AgCl$  (кривая 1) и легированного  $Dy^{3+}$  в концентрациях  $10^{-5}$  (кривая 2) и  $10^{-4}$  мас.% (кривая 3) для полной высвеченной светосуммы. На основном рис. 6 приведено отношение полной светосуммы  $S$ , при энергии стимуляции 1.8 эВ,  $S(1.8)$ , к светосумме при 1.3 эВ,  $S(1.3)$ , в зависимости от концентрации добавки (такой же вид имели зависимости отношения полной светосуммы при энергии стимуляции 1.8 эВ к светосумме при 1.4—1.7 эВ). Видно, что при увеличении концентрации диспрозия происходит постепенное уменьшение количества электронных ловушек с энергией возбуждения 1.3 эВ (то же относится к ловушкам с энергиями 1.4—1.7 эВ).

Выдерживание образцов в темноте уменьшало светосумму ФСВЛ,  $S$ . На рис. 7 показаны зависи-



**Рис. 6.** Зависимость отношения светосумм ФСВЛ  $S(1.8)/S(1.3)$  от концентрации легирующей добавки. Во вставке показаны спектры полной светосуммы ФСВЛ для чистого  $AgCl$  (1) и легированного  $DyCl_3$  в концентрациях  $10^{-5}$  (2) и  $10^{-4}$  (3) мас.%



**Рис. 7.** Зависимость полной светосумм ФСВЛ при возбуждении светом с  $E=1.8$  эВ от времени темнового интервала для чистого AgCl (1) и легированного  $DyCl_3$  в концентрациях  $10^{-5}$  (2) и  $10^{-4}$  (3) мас.%

мости полной светосумм ФСВЛ при энергии стимуляции  $E=1.8$  эВ от времени темнового интервала для чистого AgCl и легированного  $DyCl_3$  в концентрациях  $10^{-5}$  и  $10^{-4}$  мас.%. Из рисунка видно, что скорость спада  $S$  в темноте в легированных образцах была более чем в 10 раз меньше, чем в нелегированном. Темновые изменения могут происходить в результате того, что один из зарядов локализован в мелких ловушках. Оценка показывает, что глубина этих ловушек должна быть не больше 0.23 эВ. В литературе нет указаний на присутствие в значительном количестве таких мелких электронных ловушек в хлориде серебра. Можно было бы предположить что такие ловушки создаются серебряными кластерами, формирующимися в процессе экспозиции светом [22]. Однако в [22] формирование таких кластеров происходило при значительных экспозициях, больших  $4 \cdot 10^6$  эрг/см<sup>2</sup>, что не соответствовало условиям наших экспериментов. С другой стороны, величины глубин ловушки меньше 0.23 эВ обнаруживались другими авторами для дырок [1, 23]. Поэтому естественно связать темновые изменения с термическим освобождением дырок из ловушек [1].

Неожиданным является зарегистрированное увеличение времени спада в легированных образцах по сравнению с чистым. Действительно, в работе [1] наблюдался противоположный эффект:

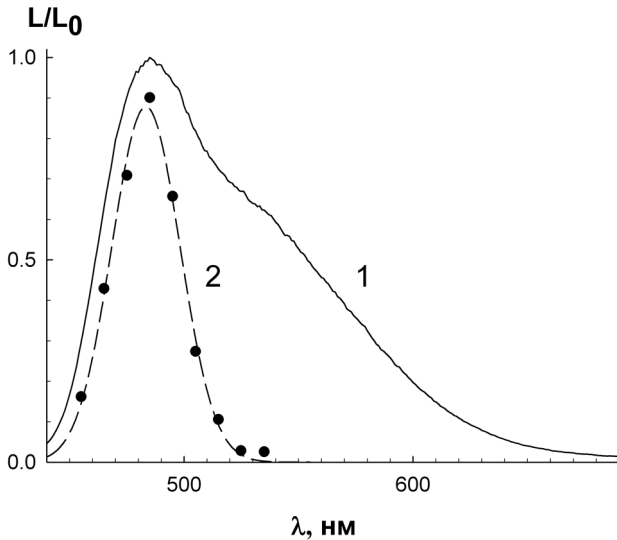
при легировании йодом время спада уменьшалось. Это связывалось с тем, что при легировании йодом возникали мелкие дырочные ловушки. Однако концентрации вводимых примесей в этой работе были на 2 порядка больше чем в нашем случае ( $\sim 10^{21}$  см<sup>-3</sup>). Такая концентрация действительно могла конкурировать со старыми ловушками в исходном хлориде серебра. В нашем случае конкуренция между ловушками возможна только в области больших концентраций легирующей примеси. При более низких концентрациях единственным возможным вариантом может быть процесс преобразования «старых» дырочных ловушек в «новые» с глубиной более 0.23 эВ.

Существенные изменения в скорости спадов (с учетом точности измерений) начинаются с концентрации  $10^{-2}$  мас.%  $DyCl_3$  (рис. 7). При этом, в легированных образцах возникают существенные изменения концентрации ассоциатов ионов диспрозия и серебряных вакансий, которые могут служить глубокими дырочными ловушками. Учитывая, что примесь йода присутствует в исследованных кристаллах в концентрации 0.5—1 мас.% (это следует из положения максимума люминесценции чистого хлорида серебра) [19], новые ловушки-ассоциаты могут составить конкуренцию йодным мелким дырочным ловушкам. Захваченная на такой центр дырка во время темновой паузы не сможет освободиться и прорекомбинировать с электроном, локализованным на глубокой электронной ловушке. В результате скорость темнового спада должна уменьшиться.

На рис. 8 приведен спектр ФСВЛ образца AgCl  $10^{-2}$  мас.%  $DyCl_3$  в диапазоне от 450 до 560 нм при энергии возбуждения в максимуме (1.8 эВ) (кривая 2). В отличие от ФСВЛ, спектр люминесценции данного образца (рис. 8, кривая 1) имеет как пик при  $\lambda_{\max} = 485\text{—}490$  нм, так и плечо в области при  $\lambda = 520\text{—}530$  нм. Таким образом, в полосе с максимумом при 485 нм (неразложенный спектр) наблюдается вспышка люминесценции, то есть, свечение в этой области носит рекомбинационный характер. В области же, где кривая 1 имеет плечо, вспышка отсутствует. Этот факт указывает на то, что здесь люминесценция является внутрицентральной.

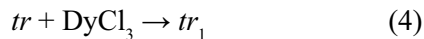
#### *Преобразование дефектов при легировании*

Результаты исследования люминесценции и ФСВЛ указывают на имеющий место процесс преобразования дефектов в хлориде серебра при легировании диспрозием. Естественно ожидать, что



**Рис. 8.** Спектры фотолуминесценции (1) и ФСВЛ, снятый на фиксированных длинах волн в диапазоне от 450 до 560 нм при энергии возбуждения 1.8 эВ (2) для образца AgCl 10<sup>-2</sup> мас.% DyCl<sub>3</sub>

преобразование дефектов должно приводить к изменению распределения электронных и дырочных ловушек по энергиям и сечениям захвата. В то же время, проявление отдельных компонент в спадах СВЧ фотопроводимости явно свидетельствует о том, что распределение дефектов имеет дискретный характер. Для одного из типов дефектов преобразование «старых» электронных ловушек, содержащихся в исходном хлориде серебра, в «новые» можно записать:



(здесь  $tr_1$  — новая ловушка). Уменьшение времени жизни свободного электрона (рис. 1 и рис. 3) при легировании свидетельствует об увеличении скорости захвата электрона в результате преобразования ловушек. По влиянию легирования на время жизни свободного электрона можно определить константу скорости захвата электрона на центры, образующиеся при легировании в хлориде серебра:

$$k_{\text{захв.}} = \frac{\Delta(1/\tau)}{\Delta(A)} \approx (3-5) \cdot 10^{-8} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1} \quad (5)$$

(использованы данные для чистого AgCl и AgCl, легированного DyCl<sub>3</sub> в концентрации 5·10<sup>-7</sup> мас.%).

Для того, чтобы выяснить природу центров захвата электронов, образующихся при легировании, заметим следующее. Трудно себе представить высокую вероятность формирования ассоциатов при низких уровнях легирования. В то же время уже при концентрациях меньше 10<sup>-6</sup> мас.% наблюдается влияние легирования на время жизни свободного

электрона. Поэтому естественно предположить, что при низких уровнях легирования захват осуществляется на ионы диспрозия в узлах решетки, не связанные в ассоциаты. Этому предположению соответствует величина полученной константы скорости, которая оказалась близкой к константе скорости реакции захвата электрона на трехзарядном ионе In<sup>3+</sup> в монокристаллическом AgBr, оцененной в [24].

Авторы выражают благодарность М.В. Гапановичу за помощь в обсуждении результатов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вострикова Ю.В., Клюев В.Г. // ФТП. 2008. Т. 42. Вып. 3. С. 277—281.
2. Личкова Н.В., Загороднев В.Н., Бутвина Л.Н. и др. // Квант. Электроника. 2009. Т. 39. № 3. С. 283.
3. Nagli L., Gayer O. and Katzir A. // Opt. Lett. 2005. V. 30. P. 1831.
4. Shafir I., Nagli L. and Katzir A. // Appl. Phys. Lett. 2009. V. 94. № 23. P. 1907.
5. Seki Y., Furukawa Y. // Jap. J. Appl. Phys. 1971. V. 10. P. 529—530.
6. Каминский А.А., Курбанов К., Уварова Т.В. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1987. Т. 23. С. 1049.
7. Каминский А.А., Аминов Л.К., Ермолаев В.Л. и др. Физика и спектроскопия лазерных кристаллов. М.: Наука, 1986. 121 с.
8. Грибковский В.П. Полупроводниковые лазеры. Учеб. пособие по спец. «Радиофизика и электроника». Мн.: Университетское. 1988. 304 с.
9. Личкова Н.В., Загороднев В.Н. // Высокочистые вещества. 1991. № 3. С. 19—38.
10. Метелева Ю.В., Новиков Г.Ф. // ФТП. 2006. Т. 40. Вып. 10. С. 1167.
11. Новиков Г.Ф., Маринин А.А., Рабенек Е.В. // ПТЭ. 2010. № 2. С. 83.
12. Латышев А.Н., Овчинников О.В., Смирнов М.С. // ЖНиПФ. 2003. Т. 48. № 5. С. 47.
13. Рабенек Е.В., Гапанович М.В., Новиков Г.Ф., Один И.Н. // ФТП. 2009. Т. 43. № 7. С. 878.
14. Deri R.J., Spoonhower J.P. // Phys. Rev. B. 1982. V. 25. № 4. P. 2821—2827.
15. Грабчак С.Ю., Новиков Г.Ф., Моисеева Л.С., Любовский М.Р., Алфимов М.В. // ЖНиПФик. 1990. Т. 35. № 2. С. 134.
16. Матвеев А.Н. Оптика. М.: Высшая школа, 1985. 351 с.
17. Мейкляр П.В. Физические процессы при образовании скрытого изображения. М.: Наука, 1972. 399 с.
18. Чибисов К.В. Природа фотографической чувствительности. М.: Наука, 1980. 404 с.
19. Белоус В.М., Чибисов К.В. // ДАН СССР. 1969. Т. 187. № 3. С. 593—596.
20. Феофилов П.П. // Изв. АН СССР, сер. физич. 1962. Т. 26. С. 435.



21. *Шapiro Б.И.* Теоретические начала фотографического процесса. М.: Эдиториал УРСС. 2000. 288 с.

22. *Рабенок Е.В., Голованов Б.И., Новиков Г.Ф.* // Журн. Научн.и прикл. Фотогр. 2003. Т. 48. № 4. С. 22—26.

23. *Латышев А.Н., Овчинников О.В., Смирнов М.С.* // Жур. прикл. спектроскопии. 2004. Т. 71. № 2. С. 223—226.

24. *Deri R.J., Spoonhower J.P.* // Appl. Phys. Lett. 1983. V. 43. № 1. P. 65—67.

*Бочаров Константин Викторович* — с.н.с., Институт проблем химической физики РАН (ИПХФ РАН); тел.: (496) 5221842, e-mail: kostya55b@rambler.ru

*Рабенок Евгения Витальевна* — с.н.с., Институт проблем химической физики РАН (ИПХФ РАН); тел.: (496) 5221842, e-mail: rabenok@icp.ac.ru

*Новиков Геннадий Федорович* — зав. лаб., Институт проблем химической физики РАН (ИПХФ РАН); тел.: (496) 5221842; e-mail: ngf@icp.ac.ru

*Овчинников Олег Владимирович* — зав. каф., Воронежский государственный университет; тел.: (4732) 208780; e-mail: ovchinnikov\_o\_v@rambler.ru

*Личкова Нинель Васильевна* — зав. лаб., Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН; тел.: (496) 5244185; e-mail: lichkova@iptm-hpm.ac.ru

*Тихонина Наталья Александровна* — инженер-исследователь, Институт проблем химической физики РАН (ИПХФ РАН); тел.: (496) 5221842; e-mail: ngf@icp.ac.ru

*Латышев Анатолий Николаевич* — проф., Воронежский государственный университет; тел.: (4732) 208780; e-mail: anlat@rambler.ru

*Bocharov Konstantin* — Institute of problems of chemical physics of Russian academy of science; tel.: (496) 5221842, e-mail: kostya55b@rambler.ru

*Rabenok Evgeniya* — Institute of problems of chemical physics of Russian academy of science; tel.: (496) 5221842, e-mail: rabenok@icp.ac.ru

*Novikov Gennady* — Institute of problems of chemical physics of Russian academy of science; tel.: (496) 5221842; e-mail: ngf@icp.ac.ru

*Ovchinnikov Oleg* — Voronezh State University, head of department; e-mail: ovchinnikov\_o\_v@rambler.ru, tel.: (4732) 208780

*Lichkova Ninel* — Institute of microelectronics technology and high purity materials of Russian academy of science; tel.: (496) 5244185; e-mail: lichkova@iptm-hpm.ac.ru

*Tikhonina Nataliya* — Institute of problems of chemical physics of Russian academy of science; e-mail: ngf@icp.ac.ru

*Latyshev Anatoly* — Voronezh State University, professor; tel.: (4732) 208780; e-mail: anlat@rambler.ru