

ОСОБЛИВОСТІ ГІПЕРБОЛІЧНОГО ЗАКОНУ ЗАГАСАННЯ ФОСФОРЕСЦЕНЦІЇ

В. Я. Дегода, А. Ф. Гуменюк, І. В. Захарченко, О. С. Свечнікова
*Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет
просп. Акад. Глушкова, 4, Київ, 03022, Україна*

(Отримано 9 березня 2011 р.; в остаточному вигляді — 13 травня 2011 р.)

В експериментальних дослідженнях широкозонних кристалофосфорів часто спостерігають загасання фосфоресценції (Φ), яке добре апроксимується гіперболою з показником степеня, меншим за одиницю ($\alpha < 1$). Тому в статті зроблено нетрадиційну спробу проаналізувати процес загасання, відштовхуючись від експерименту до моделі фосфору. Встановлено, що загасання Φ при тривалому рентгенівському збудженні, яке перевищує тривалість максимально можливої реєстрації Φ , повинне описуватися гіперболою з $\alpha < 1$, що дає функціональну залежність спаду накопиченої світлосуми. А спостереження Φ при короткочасному X-збудженні за гіперболою з $\alpha < 1$ свідчить, що Φ , яка реєструється, зумовлена делокалізацією носіїв, як мінімум, з двох типів пасток.

Ключові слова: фосфоресценція, пастки для носіїв заряду, делокалізація носіїв із пасток, рекомбінаційна люмінісценція.

PACS number(s): 32.50.+d

I. ВСТУП

Фосфоресценція (Φ) є класичним методом дослідження оптичних властивостей кристалофосфорів. На жаль, цей метод не надає прямої інформації щодо параметрів локальних центрів. Основною причиною низької популярності методу фосфоресценції є відсутність теорії, яка б адекватно описувала експериментальні дані. Наявна теорія кінетики фосфоресценції [1–4] ґрунтується на найпростішій дворівневій моделі напівпровідника й дає асимптотичний розв'язок у вигляді квадратичної гіперболи. Реальна фосфоресценція здебільшого досить задовільно в широкому діапазоні зміни інтенсивності (декілька порядків) описується феноменологічною формулою Беккереля

$$I(t) = \frac{I_0}{(1 + W \cdot t)^\alpha}, \quad (1)$$

з показником гіперболи $0 < \alpha < 2$, I_0 — початкова інтенсивність Φ , а W — імовірність делокалізації носіїв заряду з пасток.

Експериментальні дослідження фосфоресценції, як правило, ставлять багато запитань, на які теоретичні моделі Φ не мають відповідей. Так, у різних зразках, вирощених при практично однакових умовах, може спостерігатися неоднакова Φ (рис. 1,а) і вона може принципово змінюватися зі зміною температури (рис. 1,б) та (рис. 2). У багатьох випадках для різних кристалофосфорів спостерігається затухання Φ , яке добре апроксимується гіперболічною залежністю (1), але з показником $\alpha < 1$ (рис. 3–5). Звичайно, що такі явища потребують пояснення.

Розбіжність теорії з практикою дослідження фосфоресценції зумовлена введенням у теоретичну модель ряду спрощуючих припущень. Одним із найважливіших у сенсі невідповідності практиці є припущення щодо однорідності розподілу концентрації перезаряджених центрів у зразку та високої рухливості носіїв заряду, що дозволяє нехтувати вплив дифузійних процесів на кінетику фосфоресценції. Проте досить однорідне збудження можливе лише в разі незначних коефіцієнтів поглинання збуджувального випромінювання матеріалом, наприклад, при збудженні в домішкову область. Рентгенівському опромінюванню притаманна значна проникальна здатність, однак високоенергетичний рентгенівський квант при його поглинанні створює в малому об'ємі зразка значну густину перезаряджених пасток та йонізованих центрів рекомбінації. У результаті X-збудження у зразку створюється велика кількість локальних ділянок із високим рівнем збудження, які перебувають на значній відстані між собою. У зв'язку з наявністю цієї неоднорідності релаксація збудження неминуче повинна супроводжуватися дифузійними процесами.

Дифузійна теорія фосфоресценції, яку запропонував Антонов-Романовський [4], ґрунтується на початково однорідному розподілі збудження, але враховує електричне притягання між вільними носіями та йонізованими центрами рекомбінації. Близькі пари швидко рекомбінують, унаслідок чого розподіл зарядів стає неоднорідним і в релаксаційному процесі важливу роль починає відігравати дифузія. Для початкового етапу загасання отримано залежність інтенсивності фосфоресценції $I(t) \sim \sqrt{t}$. Загальний розв'язок одержаний у вигляді полінома, що, відповідно, створює проблеми при інтерпретації його членів і, як правило, погано описує експериментальні залежності.

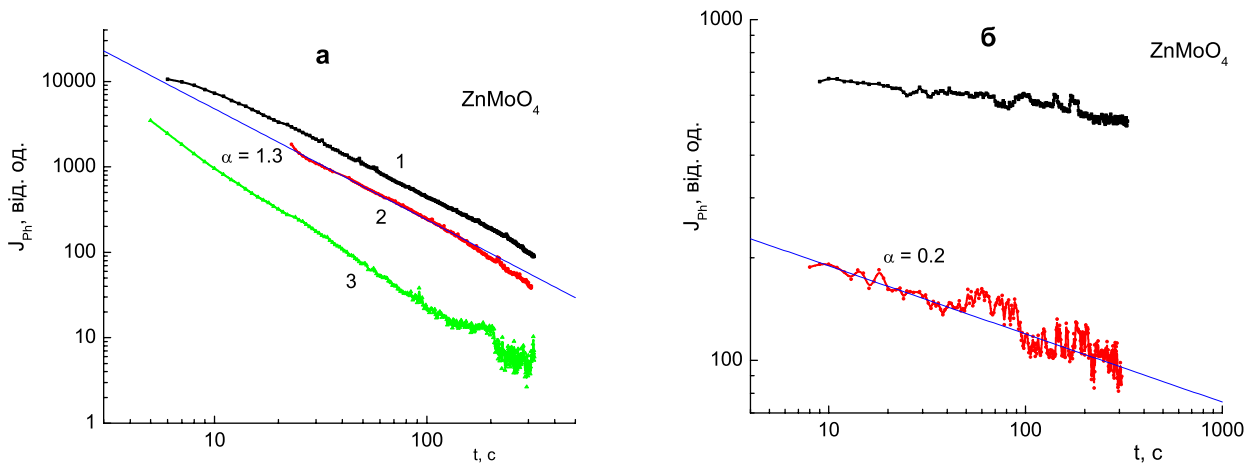


Рис. 1. (Кольоровий онлайн) Загасання фосфоресценції трьох монокристалічних зразків $ZnMoO_4$ при 85 К (а) та 295 К (б) (інтенсивність Φ третього зразка надзвичайно мала) після 30 хв рентгенівського збудження.

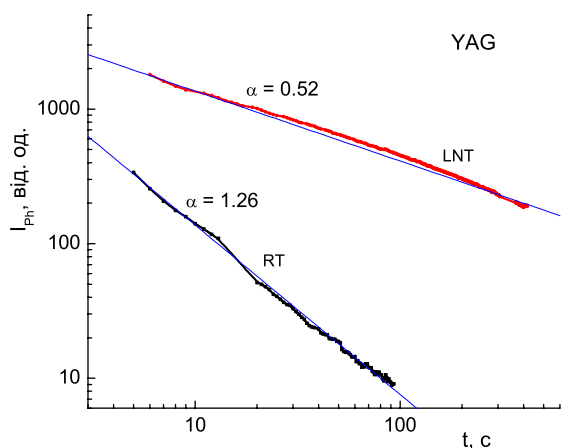


Рис. 2. (Кольоровий онлайн) Загасання фосфоресценції спеціально нелегованого зразка YAG при 85 К (LNT) та 295 К (RT) після 30 хв рентгенівського збудження.

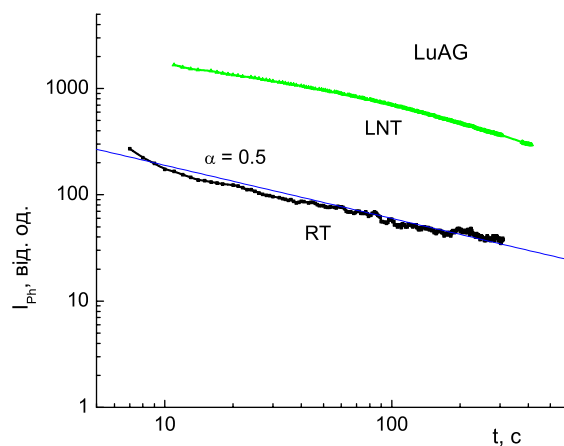


Рис. 3. (Кольоровий онлайн) Загасання фосфоресценції зразка LuAG при 85 К (LNT) та 295 К (RT) після 20 хв рентгенівського збудження.

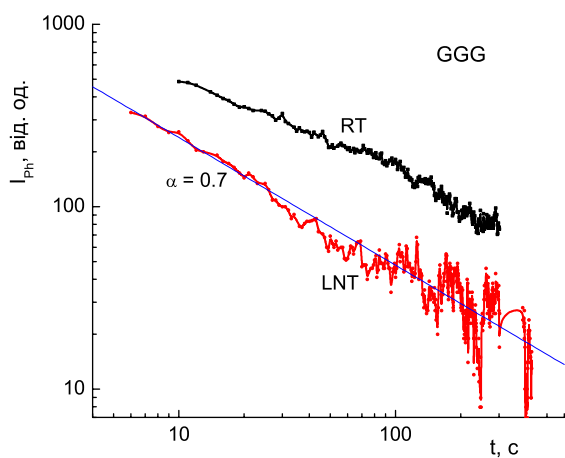


Рис. 4. (Кольоровий онлайн) Загасання фосфоресценції зразка GGG-Tb при 85 К (LNT) та 295 К (RT) після 30 хв рентгенівського збудження

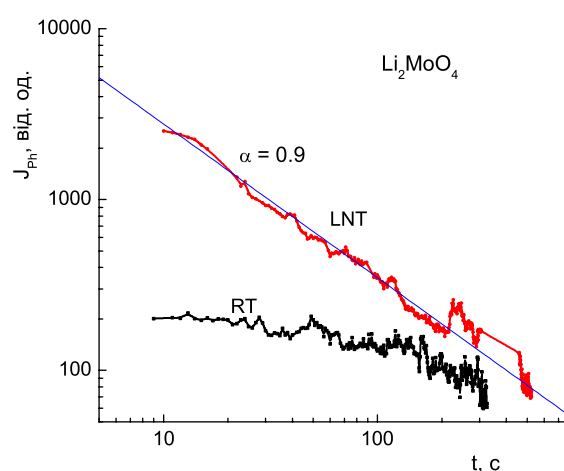


Рис. 5. (Кольоровий онлайн) Загасання фосфоресценції зразка Li_2MoO_4 при 85 К (LNT) та 295 К (RT) після 20 хв рентгенівського збудження.

Другий перелік проблем, які необхідно враховувати при побудові адекватної моделі Φ , пов'язаний із наявністю в реальних кристалофосфорах декількох типів пасток і декількох каналів рекомбінації, оскільки елементарна кінетична модель використовує лише один тип пасток і один тип центрів рекомбінації. У роботі зроблено спробу проаналізувати кінетику випромінювальної релаксації в кристалофосфорах, збуджених рентгенівським випромінюванням.

Базова кінетична модель рентгенолюмінесценції (РЛ) дає змогу обчислювати інтенсивність Φ [5] при делокалізації носіїв із одного типу пасток, які добре апроксимуються гіперболічною залежністю з показником ступеня $1 < \alpha < 2$ у широкому діапазоні концентрацій центрів рекомбінації і запасаання. За базову обрано емпіричну формулу Беккереля (1), а далі проаналізовано, які процеси можуть (чи не можуть) приводити до такої залежності.

II. ГІПЕРБОЛІЧНЕ ЗАГАСАННЯ З $1 < \alpha \leq 2$

Для кількісного опису фосфоресценції використовують досить прості теоретичні моделі кристалофосфорів, для яких спочатку обчислюють залежність спаду накопиченої світлосуми з часом $n(t)$, а потім одержують залежність інтенсивності фосфоресценції від часу $I_\Phi(t)$, яку порівнюють з експериментальними результатами. Однак такий підхід не дає змоги, як відзначалося раніше [2], одержати гіперболічне загасання в широкому динамічному діапазоні інтенсивностей фосфоресценції. Тому, якщо експериментальні криві фосфоресценції добре апроксимуються формулою Беккереля, то можна скористатися не зовсім традиційним підходом, а саме: з експериментальних кривих фосфоресценції спершу визначити $n(t)$ і проаналізувати отриманий результат. Використання формули Беккереля (1) у такому вигляді ґрунтується на тому, що і для кінетики ФЛ [1], і для кінетики РЛ [5] темп загасання фосфоресценції визначається безрозмірним параметром часу ($W \cdot t$), а початкова інтенсивність фосфоресценції при рентгенівському збудженні пропорційна W . Навіть якщо коефіцієнт при t відрізняє-

ться дещо від W , що дає кінетична теорія ФЛ [3,4] для різних моделей кристалофосфорів, та ця відмінність, по-перше, невелика, а по-друге, проявляється тільки на початковому етапі фосфоресценції ($W \cdot t \leq 1$), поки інтенсивність фосфоресценції зменшується в декілька разів. Для аналізу необхідно ввести поняття ймовірності рекомбінації $A_p(t)$ і перезахоплення $A_3(t)$ носіїв заряду, делокалізованих із пасток, які зв'язані умовою $A_p(t) + A_3(t) = 1$. Це трохи змінені поняття порівняно з тими, які раніше використовував Адирович [1], щоб замінити основний параметр фосфоресценції $\gamma = \text{Const}(t)$ для елементарного закону загасання на адекватніший.

Для класичної моделі кристалофосфору, коли термічна делокалізація носіїв заряду з пасток зумовлює фосфоресценцію, можна записати систему рівнянь, вважаючи, що інтенсивність Φ є загальною кількістю актів рекомбінації на центрах свічення за одиницю часу, які зумовлені попаданням частини (A_p) делокалізованих носіїв на перезаряджені центри свічення, а інтенсивність фосфоресценції $I(t)$ описується гіперболічною залежністю (1):

$$\begin{cases} I(t) = -\frac{dn(t)}{dt} \\ I(t) = n(t) \cdot W \cdot A_p(t) \\ I(t) = \frac{J_0 W}{(1 + W \cdot t)^\alpha}, J_0 W = I_0, \end{cases} \quad (2)$$

де для зручності початкова інтенсивність Φ представлена у вигляді $I_0 = W J_0$. Випадок, коли $A_p(t) = \text{const}$, не задовольняє системи рівнянь, оскільки з перших двох рівнянь маємо: $I(t) = J_0 W \exp(-A_p W t)$, $n(t) = n_0 \exp(-A_p W t)$, $J_0 = A_p n_0$, що відповідає мономолекулярному механізму рекомбінації та експоненційному загасанню. Необхідно відзначити, що в цих рівняннях $n(t)$ не обов'язково є концентрацією, як у кінетиці ФЛ, бо в кінетиці РЛ відповідає загальній кількості локалізованих носіїв, де враховується їхній просторовий розподіл. Розгляньмо можливі випадки для α при гіперболічному загасанні Φ .

Система рівнянь (2) для $1 < \alpha \leq 2$ має цілком логічний розв'язок:

$$\begin{aligned} -\frac{dn(t)}{dt} &= \frac{J_0 W}{(1 + Wt)^\alpha} & \Rightarrow n(t) &= \frac{J_0}{(\alpha - 1) \cdot (1 + Wt)^{\alpha-1}} \\ n(t) \cdot W \cdot A_p(t) &= \frac{J_0 W}{(1 + Wt)^\alpha} & \Rightarrow A_p(t) &= \frac{A_0}{1 + Wt} \\ -\frac{dn(t)}{dt} &= n(t) \cdot W \cdot A_p(t) & \Rightarrow \alpha &= 1 + A_0, \quad n_0 \cdot A_0 = J_0. \end{aligned} \quad (3)$$

Ці співвідношення повинні виконуватися при гіперболічному загасанні Φ , а значення показника гіперболи $\alpha = (1 + A_0)$ набуває цілком фізичного змісту

та дозволяє робити деякі прогнози. Те, що $A_p(t)$ описується гіперболою першого порядку при будь-якому значенні α , є наслідком гіперболічної залежності $I(t)$

(показник степеня функції на одиницю відрізняється від показника її похідної). Так, якщо відомо, що під час усього процесу Φ виконується умова $A_p \ll 1$ (тобто $A_0 \rightarrow 0$), то інтенсивність фосфоресценції повинна описуватися гіперболою першого порядку.

Отримані співвідношення (3) особливо важливі для кінетики РЛ, де всі параметри процесу РЛ розраховуються і мають цілком конкретний фізичний зміст [5], що дає змогу перевірити співвідношення між $n(t)$, $I(t)$, $A_p(t)$ та між A_0 і α . Проведений аналіз підтверджує виконання цих співвідношень і, головне, справдливості $\alpha = (1 + A_0)$. Змінюючи концентрації центрів свічення й запасання, а також їхнє співвідношення, у моделі кристаллофосфору, для кінетики РЛ можна одержати криві загасання Φ з різними α — від 1 до 2 для однієї локальної області збудження, що виникає при поглинанні одного рентгенівського кванта. Отримано, що співвідношення (3) виконуються настільки добре, наскільки добре криві інтенсивності Φ апроксимуються гіперболічною залежністю (1). Відзначимо, що на далеких стадіях загасання, коли розподіл носіїв на пастках наближається до рівномірного, гіперболічна залежність переходить у крутішу експоненційну залежність.

Отже, при гіперболічному загасанні Φ імовірність рекомбінації для делокалізованого носія заряду спадає з часом за гіперболою першого порядку.

III. ГІПЕРБОЛІЧНЕ ЗАГАСАННЯ З $\alpha \leq 1$

Для елементарного закону загасання фосфоресценції, який є базовим у кінетичній теорії ФЛ, можна одержати гіперболічне загасання тільки при висвічуванні невеликої частини світлосуми, якщо переріз локалізації на пастках набагато більший за переріз рекомбінації вільного носія на Perezаряджених центрах свічення. Фактично труднощі, що виникають при інтерпретації експериментальних залежностей Φ з $\alpha \leq 1$, роблять цю задачу практично нерозв'язною. Попередньо відзначимо, що така гіперболічна залежність для $I(t)$ не може продовжуватися як завгодно довго, оскільки $\int_0^{\infty} I(t) \cdot dt \rightarrow \infty$. Вона може описувати криву загасання лише на початковому етапі фосфоресценції.

У випадку гіперболічного загасання з $\alpha \leq 1$ система рівнянь (2) також має розв'язок в аналітичному вигляді, і можна проаналізувати результат.

Математичний розв'язок системи (2) для $\alpha = 1$ отримуємо після інтегрування за часом від 0 до t :

$$\begin{aligned} n(t) &= n_0 - J_0 \cdot \ln(1 + Wt) \\ A_p(t) &= \frac{1}{(1 + Wt) \cdot \ln\left(\frac{1+Wt_m}{1+Wt}\right)}, \end{aligned} \quad (4)$$

де t_m визначаємо з умови $n(t_m) = 0$, тобто $n_0 = J_0 \cdot \ln(1 + Wt_m)$, і маємо $t_m = \frac{1}{W} \cdot \left[\exp\left(\frac{1}{A_0}\right) - 1 \right]$ та $J_0 = n_0 A_0$.

Для випадку $\alpha < 1$ розв'язок системи рівнянь (2) дає

$$\begin{aligned} n(t) &= n_0 - \frac{J_0}{1-\alpha} \cdot \left[(1 + Wt)^{1-\alpha} - 1 \right] \\ A_p(t) &= \frac{1}{(1 + Wt) \cdot \left[\left(\frac{1-\alpha}{A_0} + 1 \right) \cdot (1 + Wt)^{\alpha-1} - 1 \right]} \\ t_m &= \frac{1}{W} \left[\left(\frac{1-\alpha}{A_0} + 1 \right)^{\frac{1}{1-\alpha}} - 1 \right]; \quad A_0 \cdot n_0 = J_0. \end{aligned} \quad (5)$$

Отримані математичні залежності для $\alpha \leq 1$ мають особливості при $t \geq t_m$:

- 1) у момент часу t_m значення $n(t_m) = 0$, а її похідна $\left. \frac{dn(t)}{dt} \right|_{t_m} \neq 0$;
- 2) величина $n(t)$ при $t > t_m$ стає величиною від'ємною;
- 3) $A_p(t)$ має розрив у момент часу $t = t_m$, причому $A_p(t \rightarrow t_m - 0) > 1$ і $A_p(t \rightarrow t_m + 0) < 0$,

які суперечать фізичним поняттям цих величин. Причому момент часу t_m настає досить швидко. Так, при звичайних значеннях параметрів W , A_0 і α момент часу t_m перебуває в межах від 100 до 1000 с, що менше від інтервалу часу, в якому експериментально спостерігається гіперболічне загасання фосфоресценції з $\alpha < 1$. Отже, в межах найпростішої моделі кристаллофосфору, коли фосфоресценція зумовлена делокалізацією носіїв з одного типу пасток, і за умови сталості квантового виходу свічення неможливо одержати в широкому динамічному діапазоні теоретичну гіперболічну залежність для інтенсивності загасання фосфоресценції з $\alpha < 1$.

Якщо при короткочасному збудженні експериментальні криві фосфоресценції описуються гіперболою з $\alpha < 1$ (наприклад, [6,7]), то пояснення варто шукати в тому, що на процес фосфоресценції може впливати: 1) наявність інших центрів рекомбінації (як випромінювальних, так і безвипромінювальних); 2) наявність інших типів пасток (як мілких, так і глибоких). Зауважимо, що випадок, коли фосфоресценція визначається суперпозицією двох кривих загасання, зумовлених двома незалежними центрами чи рекомбінації, чи локалізації, не приводить до бажаного результату. Аналіз показує, що суперпозицію двох близьких за інтенсивністю гіпербол також можна описати з точністю $< 5\%$ гіперболою в деякому часовому інтервалі, але її показник матиме проміжне значення. А з фізичного погляду, це суперечить основному принципу зонної теорії — усі ймовірності рекомбінації й загасання однакові для всіх делокалізованих носіїв у даний момент часу.

Стає очевидним, що отримати теоретичну залежність для загасання фосфоресценції, яка апроксимується гіперболою з показником степеня $\alpha < 1$, для простої моделі кристаллофосфору (один тип центрів рекомбінації та один тип пасток) неможливо. Необхідно проаналізувати можливі механізми, які можуть зменшувати показник гіперболи фосфоресценції. Таку залежність можна одержати з урахуванням впливу

або часу збудження, або інших типів центрів. Наприклад, якщо фосфоресценція, що реєструється, відображає тільки частину рекомбінаційного потоку або коли відбувається додаткове відносне зростання $n(t)$ у процесі загасання за рахунок переходу на них носіїв з інших типів пасток. Додаткове підживлення пасток, які зумовлюють процес фосфоресценції, може відбуватися з глибших пасток за рахунок тунельних переходів. У цьому разі навіть невелика додаткова локалізація, майже стала в часі, дає змогу одержати апроксимуючу гіперболічну залежність з нижчим показником степеня.

ІV. ВПЛИВ ЧАСУ ЗБУДЖЕННЯ НА ЗАГАСАННЯ ФОСФОРЕСЦЕНЦІЇ

При рентгенівському збудженні кристалософфорів фосфоресценція зумовлена релаксацією електронних збуджень у локальній області, де відбулося поглинання рентгенівського кванта. Цей процес починається з моменту загасання сцинтиляційного імпульсу. Тому фосфоресценція, яка реєструється після рентгенівського збудження, спричинена адитивною сумою свічень від усіх локальних областей, які були створені протягом рентгенівського збудження зразка. Якщо функціональна залежність загасання локальної області збудження $F(t)$ не змінюється в момент припинення X-збудження (тобто відсутня чи досить мала ймовірність висвічувальної дії збуджувального або люмінесцентного випромінювання, а ймовірність делокалізації носіїв з пасток визначається тільки температурою зразка), то форма кривої інтенсивності Φ в загальному випадку визначається не тільки накопиченою світлосумою, але й часом збудження t_0 [6]:

$$I(t, t_0) = P \int_t^{t+t_0} F(x) dx, \quad (6)$$

де P — кількість областей збуджень, які генеруються за одиницю часу (кількість поглинутих рентгенівських квантів). Отже, збільшення часу збудження t_0 уповільнює темп загасання фосфоресценції при будь-якій функціональній залежності $F(t)$, окрім експоненційного загасання. Це експериментально спостерігається в кристалах ІАГ [6]. Якщо $F(t)$ описується гіперболічною залежністю з показником степеня $1 < \alpha < 2$ і ця локальна область збудження згенерована в момент часу t_i , то її внесок у загальну інтенсивність свічення в момент часу t , який відраховується з моменту припинення збудження, буде пропорційним

$$I_i \sim \frac{1}{[1 + W \cdot (t_0 - t_i + t)]^\alpha}. \quad (7)$$

Інтегрування за t_i у межах від 0 до t_0 дає

$$I(t, t_0) \sim \left\{ \frac{1}{[1 + Wt]^\alpha} - \frac{1}{[1 + W \cdot (t_0 + t)]^\alpha} \right\}. \quad (8)$$

Отримане співвідношення гарно апроксимується гіперболою з показником степеня, меншим за 1. Розгляньмо граничні випадки при значних проміжках часу збудження ($t_0 \sim 1/W$), що необхідно для помітного накопичення світлосуми на пастках. Для початкового періоду загасання фосфоресценції ($t \leq t_0$) залежність (8) спрощується до вигляду

$$I(t, t_0) \sim \frac{\left[1 - \frac{1}{(1+Wt_0)^{\alpha-1}}\right]}{(1+Wt)^{\alpha-1}},$$

тобто описується формулою Беккереля з показником гіперболи, меншим за 1. На далеких стадіях загасання ($t \gg t_0$) розходження в часі генерації окремих локальних областей збудження стають несуттєвими і крива фосфоресценції наближається до загасання окремої області ($1 < \alpha < 2$).

Гранична залежність інтенсивності Φ ($t_0 \rightarrow \infty$) визначатиметься

$$\begin{aligned} \lim_{t_0 \rightarrow \infty} I(t, t_0) &= \lim_{t_0 \rightarrow \infty} P \cdot \int_t^{t_0} \frac{I_0 W dt}{(1+Wt)^\alpha} \quad (9) \\ &= \frac{P I_0}{(\alpha - 1)(1+Wt)^{\alpha-1}}, \end{aligned}$$

тобто спадати за гіперболою з показником степеня на одиницю меншим за показник степеня гіперболи загасання від однієї локальної області збудження. Слід також зазначити, що експериментальна гранична крива фосфоресценції ($t_0 \rightarrow \infty$) функціонально збігається із залежністю спаду накопиченої світлосуми $n(t)$, а показник степеня гіперболи відповідає значенню A_0 . Таким способом з експериментальних дозових залежностей кривих фосфоресценції при рентгенівському збудженні кристалософфору можна визначити $F(t)$ і параметри W і A_0 .

Отже, необхідною умовою для аналізу експериментальних кривих фосфоресценції при рентгенівському збудженні є короткочасність збудження (тобто повинна виконуватись умова $t_0 < W^{-1}$), а в загальному випадку необхідно проводити аналіз для сімейства експериментальних кривих фосфоресценції з різним часом збудження.

V. ЗМІНА КРИВОЇ ФОСФОРЕСЦЕНЦІЇ ПРИ НАЯВНОСТІ ДВОХ КАНАЛІВ РЕКОМБІНАЦІЇ

Поява другого типу центрів рекомбінації (випромінювального чи безвипромінювального) з таким же механізмом рекомбінації (електронним чи дірковим) повинна змінити кінетику фосфоресценції в першому каналі за рахунок конкуренції, але принципово не вплинути на кінетику локалізованих носіїв заряду на пастках і їх делокалізацію. Вплив другого каналу

рекомбінації (схема Шена–Класенса) на люмінесценцію й загасання при однакових перерізах рекомбінації ($\sigma_{P1} = \sigma_{P2}$) докладно розглянуто в [3] з урахуванням їхньої рекомбінаційної взаємодії за рахунок зовнішнього згасання одного типу центрів свічення. Тому необхідним є розгляд у загальнішому випадку, коли вплив другого каналу рекомбінації зумовлений конкуренцією для рекомбінації делокалізованих носіїв, а не їхньою рекомбінаційною взаємодією. Криві фосфоресценції, що відрізняються, у різних смугах свічення експериментально спостерігалися в спеціально нелегованих кристалах ІАГ [8].

При низьких температурах реєстрації фосфоресценції, коли зовнішнє згасання відсутнє, імовірності рекомбінації на різних центрах визначатимуться

$$A_{P1}(t) = \frac{\sigma_{P1} \cdot p_1(t)}{\sigma_{P1} p_1 + \sigma_{P2} p_2 + \sigma_3 (\nu_3 - n)};$$

$$A_{P2}(t) = \frac{\sigma_{P2} \cdot p_2(t)}{\sigma_{P1} p_1 + \sigma_{P2} p_2 + \sigma_3 (\nu_3 - n)}.$$

Їхнє співвідношення залишатиметься сталим із часом $\frac{A_{P1}(t)}{A_{P2}(t)} = \text{Const}(t)$ тільки тоді, якщо $\sigma_{P1} = \sigma_{P2}$. При цьому криві загасання в обох каналах рекомбінації будуть подібними, а кінетика фосфоресценції відповідатиме загальній концентрації центрів свічення ($\nu_P = \nu_{P1} + \nu_{P2}$). Тому для аналізу можливих змін показника гіперболи фосфоресценції спочатку будемо вважати, що співвідношення $\frac{A_{P1}(t)}{A_{P2}(t)}$ змінюється з часом. Оскільки темп фосфоресценції визначається функцією від $(1 + Wt)$, а загальна ймовірність рекомбінації делокалізованих носіїв повинна описуватися гіперболою першого порядку, то розв'язок системи (2) з урахуванням двох типів центрів рекомбінації шукаємо у вигляді:

$$A_0(t) = \frac{A_{00}}{(1 + Wt)} = \frac{A_{01}}{(1 + Wt)^{1-\Delta\alpha_1}} + \frac{A_{02}}{(1 + Wt)^{1+\Delta\alpha_2}} \quad (10)$$

$$\approx \frac{(A_{01} + A_{02}) + (A_{01} \Delta\alpha_1 - A_{02} \Delta\alpha_2) \cdot Wt}{1 + Wt}$$

$$= \left(\frac{A_{01} + A_{02}}{1 + Wt} \right) \cdot \left(1 + Wt \frac{A_{01} \Delta\alpha_1 - A_{02} \Delta\alpha_2}{A_{01} + A_{02}} \right)$$

і повинні виконуватися умови: $A_{01} \cdot \Delta\alpha_1 = A_{02} \cdot \Delta\alpha_2$ та $A_{00} = A_{01} + A_{02}$ (що і так виконується при $t = 0$). Перша умова також означає, що коли концентрація одного з центрів свічення набагато більша за концентрацію іншого ($A_{pi} \sim p_{0i} \sim \nu_i$), то відповідне йому $\Delta\alpha_i \rightarrow 0$. І для $\Delta\alpha_1$ та $\Delta\alpha_2$ маємо перше співвідношення

$$\frac{\Delta\alpha_1}{\Delta\alpha_2} = \frac{A_{02}}{A_{01}} = \frac{\sigma_{P2} p_{02}}{\sigma_{P1} p_{01}}, \quad \Delta\alpha_1, \Delta\alpha_2 > 0. \quad (11)$$

Із погляду загасання, це означає, що оскільки кількість локалізованих носіїв на пастках у кожен момент часу дорівнює загальній кількості носіїв на перезаряджених центрах свічення, то це справедливо й

у початковий момент часу фосфоресценції. Оскільки зовнішнє гасіння відсутнє та ймовірності рекомбінації відрізняються на різних типах центрів свічення для термічно делокалізованих носіїв із пасток, то швидкості зменшення перезаряджених центрів свічення теж будуть різними, що й зумовлює зміну кривої фосфоресценції, яка реєструється в смузі свічення обраного центра рекомбінації. У такому вигляді вибір залежностей (10) відповідає умові $\sigma_{P1} < \sigma_{P2}$ і дає

$$\frac{A_{P1}(t)}{A_{P2}(t)} = \frac{\sigma_{P1}}{\sigma_{P2}} \cdot \frac{p_{01}}{p_{02}} \cdot (1 + Wt)^{\Delta\alpha_1 + \Delta\alpha_2}. \quad (12)$$

Щоб одержати друге рівняння для значень $\Delta\alpha_1$ та $\Delta\alpha_2$, скористаймося основною умовою для вільних носіїв

$$dp_1 + dp_2 + dn = (A_{P1} + A_{P2} + A_3) W n(t) dt, \quad (13)$$

з якого випливає

$$dp_1 = A_{P1} W n(t) dt; \quad dp_2 = A_{P2} W n(t) dt; \quad (14)$$

$$\frac{dp_1}{A_{P1}} = W n dt; \quad \frac{dp_2}{A_{P2}} = W n dt.$$

Прирівнюючи ліві частини цих співвідношень, маємо

$$\frac{dp_1}{A_{P1}} = \frac{dp_2}{A_{P2}} \Rightarrow \frac{dp_1}{\sigma_{P1} p_1} = \frac{dp_2}{\sigma_{P2} p_2}, \quad (15)$$

яке після інтегрування за часом від 0 до t дає

$$\frac{1}{\sigma_{P1}} \ln \left(\frac{p_1}{p_{01}} \right) = \frac{1}{\sigma_{P2}} \ln \left(\frac{p_2}{p_{02}} \right) \quad (16)$$

$$\Rightarrow \frac{1 - \Delta\alpha_1}{\sigma_{P1}} \ln \left(\frac{1}{1 + Wt} \right) = \frac{1 + \Delta\alpha_2}{\sigma_{P2}} \ln \left(\frac{1}{1 + Wt} \right).$$

Одержали друге рівняння для $\Delta\alpha_1$ та $\Delta\alpha_2$, розв'язуючи яке разом з (11), отримуємо

$$\Delta\alpha_1 = \frac{1 - \frac{\sigma_{P1}}{\sigma_{P2}}}{1 + \frac{p_{02}}{p_{01}}} = \frac{(\sigma_{P2} - \sigma_{P1}) \frac{p_{01}}{p_{01} + p_{02}}}{\sigma_{P2}}, \quad (17)$$

$$\Delta\alpha_2 = \frac{\frac{\sigma_{P2}}{\sigma_{P1}} - 1}{1 + \frac{p_{02}}{p_{01}}} = \frac{(\sigma_{P2} - \sigma_{P1}) \frac{p_{02}}{p_{01} + p_{02}}}{\sigma_{P1}}. \quad (18)$$

Якщо врахувати, що, по-перше, зареєструвати вплив на рекомбінаційні процеси появи другого каналу рекомбінації можливо тільки тоді, коли його концентрація стане одного порядку з концентрацією першого; по-друге, для більшості кристалосфосфорів практично завжди концентрації центрів свічення

значно (на порядки) перевищують концентрації пасток ($\nu_{p1}, \nu_{p2} \gg \nu \Rightarrow p_{01} \sim \nu_1, p_{02} \sim \nu_2$, а максимально можлива накопичена світлосума $p_{01} + p_{02} = n_0$ обмежується концентрацією пасток) і, по-третє, перерізи взаємодії різних перезаряджених центрів рекомбінації з вільними носіями є величинами одного порядку (тобто не дуже відрізняються між собою), то це означає, що не слід очікувати значних величин для $\Delta\alpha_1$ та $\Delta\alpha_2$.

Інтенсивність Φ , яка реєструється, на кожному каналі рекомбінації визначатиметься

$$I_1(t) = A_{P1} W n(t) = \frac{n_0 W A_{01}}{(1 + Wt)^{1+A_{00}-\Delta\alpha_1}} \quad (19)$$

$$I_2(t) = A_{P2} W n(t) = \frac{n_0 W A_{02}}{(1 + Wt)^{1+A_{00}+\Delta\alpha_2}}.$$

Таким чином, наявність другого каналу рекомбінації приводить до зміни показників гіпербол загасання фосфоресценції в кожному каналі реєстрації. Помітне зменшення α в одному каналі і збільшення показника у другому каналі рекомбінації буде тільки тоді, коли помітно відрізнятимуться їхні перерізи взаємодії.

Необхідно зазначити, що якщо у фосфоресценції беруть участь додаткові центри рекомбінації (випромінювальні чи безвипромінювальні) з великим перерізом захоплення (тобто з великою ймовірністю рекомбінації), то вони швидко вичерпаються і крива інтенсивності фосфоресценції $I_1(t)$ переходить в гіперболу з показником $\alpha = (1 + A_{00})$. Тобто наявність другого каналу рекомбінації може змінювати гіперболічну залежність, що реєструється, аж до $\alpha < 1$, але тільки на початковому етапі загасання, а на далеких стадіях крива Φ переходить в гіперболу з

$\alpha > 1$. Ця особливість у загасанні дає змогу використовувати Φ для аналізу генерації безвипромінювальних центрів рекомбінації в люмінофорах, наприклад, при температурних обробках чи при опроміненні їх γ -квантами, нейтронами, протонами тощо.

VI. ЗАГАСАННЯ ФОСФОРЕСЦЕНЦІЇ ПРИ ДЕЛОКАЛІЗАЦІЇ НОСІЇВ ІЗ ДВОХ ТИПІВ ПАСТОК

У кінетичній теорії ФЛ цей випадок розглянуто [2-4] і встановлено, що на далеких стадіях загасання інтенсивність фосфоресценції описується квадратичною гіперболою, зумовленою делокалізацією носіїв із найглибших пасток. На жаль, експериментально спостерігати таке загасання практично неможливо через малу інтенсивність фосфоресценції, а накопичена світлосума на глибоких пастках помітно не змінюється за час реєстрації фосфоресценції. Фактично для аналізу експериментальних результатів основний інтерес становить теоретична залежність початкової стадії загасання фосфоресценції, яка надійно реєструється. Наявність у кристалофосфорі мілких пасток ($W_T > 1c^{-1}$), як це відзначено в [3,4], не повинно впливати на криву фосфоресценції, тому що проміжна локалізація носіїв на них тільки ненадовго затримує рух вільного носія до перезарядженого центра рекомбінації або до локалізації на глибокій пастці.

Уведення в модель кристалофосфору нового типу глибоких пасток (позначатимемо індексами 1 і 2 — пастки двох типів відповідно) змінить систему рівнянь (2) на

$$\left\{ \begin{array}{l} A_P + A_1 + A_2 = 1 \\ I(t) = -\frac{dn_1(t)}{dt} - \frac{dn_2(t)}{dt} = \frac{J_0 W}{(1 + W \cdot t)^\alpha} \\ I(t) = [n_1(t) \cdot W_1 + n_2(t) \cdot W_2] \cdot A_p(t) \\ \frac{dn_1(t)}{dt} = -n_1(t) \cdot W_1 + [n_1(t) \cdot W_1 + n_2(t) \cdot W_2] \cdot A_1(t) \\ \frac{dn_2(t)}{dt} = -n_2(t) \cdot W_2 + [n_1(t) \cdot W_1 + n_2(t) \cdot W_2] \cdot A_2(t) \end{array} \right. \quad (20)$$

Навіть використання гіперболічної залежності для інтенсивності Φ не дає змогу одержати загальний розв'язок цієї системи рівнянь і знайти співвідношення між параметрами. Необхідно розуміти, що гарна апроксимація експериментальних результатів гіперболічною залежністю з $\alpha < 1$ ще не означає, що інтенсивність фосфоресценції повинна однозначно описуватися однією гіперболою. Варто очікувати, що залежність $I(t)$ може описуватися складнішою функцією, графік якої добре апроксимується гіперболою з $\alpha < 1$.

Уведення другого типу пасток уносить істотні зміни в процес фосфоресценції, оскільки кількість (концентрація) перезаряджених центрів свічення вже визначається сумарною кількістю (концентрацією) делокалізованих носіїв на обох типах пасток. Квазірівноважна концентрація вільних носіїв також визначається двома типами пасток, і необхідно враховувати перезапасаєння делокалізованих носіїв з одного типу пасток на інший. Тому, передусім, необхідно розглянути випадок, коли кількість актів делокалізацій носіїв із глибоких пасток за одиницю часу значно менша від

кількості актів делокалізацій із менш глибоких пасток. Якщо виконується умова $n_1 W_1 \gg n_2 W_2$, яка не дуже обмежує загальність результатів, бо виконання співвідношення $W_1 \gg W_2$ впливає із самої умови задачі, то внесок у фосфоресценцію глибших пасток на початковому етапі ($n_1 W_1 A_p \gg n_2 W_2 A_p$) буде незначним. Це дозволяє у другому рівнянні системи (20) знехтувати $\frac{dn_2}{dt}$ порівняно з $\frac{dn_1}{dt}$, а третє рівняння записати у вигляді

$$I(t) = -\frac{dn_1}{dt} = n_1(t) \cdot W_1 \cdot A_p(t). \quad (21)$$

Додаткове введення глибших пасток принципово не впливає на функціональну залежність від часу ймо-

вірності рекомбінації, але лінійно залежить від концентрації перезаряджених центрів свічення. Значення $A_p(t)$ у процесі делокалізації носіїв з дрібніших пасток асимптотично зменшуватиметься не до нуля, а до деякого значення, яке повільно зменшується, що визначається концентрацією перезаряджених центрів свічення, для яких носії протилежного знака є на глибших пастках. Відповідно до цього маємо

$$A_p = \frac{A_0}{1 + W_1 t} \cdot \frac{n_{10}}{n_{10} + n_{20}} + \frac{A_0}{1 + W_2 t} \cdot \frac{n_{20}}{n_{10} + n_{20}}. \quad (22)$$

Це співвідношення дає змогу одержати після інтегрування за часом (21) залежність для $n_1(t)$

$$n_1(t) = \frac{n_{10}}{(1 + W_1 t)^{A_0} \left(\frac{n_{10}}{n_{10} + n_{20}}\right) \cdot (1 + W_2 t)^{A_0 \frac{W_1}{W_2} \left(\frac{n_{20}}{n_{10} + n_{20}}\right)}} \approx \frac{n_{10}}{(1 + W_1 t)^{A_0}}, \quad (23)$$

де рівність виконується з точністю до трьох перших членів розкладу в ряд другого множника у знаменнику. Отримана залежність (23) збігається з аналогічною залежністю (3) для $1 < \alpha \leq 2$. А інтенсивність Φ визначається з (21)–(23) з використанням правомірної заміни $(1 + W_2 t) \approx (1 + W_1 t)^{\frac{W_2}{W_1}}$

$$I(t) = \frac{n_{10} W_1 A_0}{(n_{10} + n_{20})} \left[\frac{n_{10}}{(1 + W_1 t)^{1 + A_0}} + \frac{n_{20}}{(1 + W_1 t)^{\frac{W_2}{W_1} + A_0}} \right] \quad (24)$$

і є сумою двох гіпербол, одна з яких має показник степеня понад одиниці $(1 + A_0)$, а інша — менший від одиниці $(\frac{W_2}{W_1} + A_0 < 1)$. Фактично, перебіг процесу фосфоресценції визначається співвідношенням між n_{10} і n_{20} , оскільки воно визначає внески доданків у (22) і, відповідно, амплітуди внесків гіпербол з різними показниками у фосфоресценцію. Цей результат в аналітичному вигляді добре збігається із графіками роботи [2], де криві фосфоресценції отримані чисельними методами.

Таким чином, одержаний частковий розв'язок системи рівнянь (20) показує, що при делокалізації носіїв із двох і більше типів пасток під час загасання інтенсивність Φ може описуватися гіперболою з показником $\alpha < 1$. Наявність накопиченої світлосуми на дуже глибоких пастках, участю яких у процесі Φ можна знехтувати, означає, що на далеких стадіях фосфоресценції ймовірність рекомбінації для делокалізованих носіїв заряду асимптотично наближається до $\text{Const} \neq 0$ і криві фосфоресценції, незалежно від їхньої форми на початковому етапі, повинні переходити в експоненційне загасання з $\tau = W^{-1}$, а не в квадратичну гіперболу. Це також означає, що при аналізі піка ТСЛ, коли в кристалофосфорі ще залишається значна накопичена світлосума на глибших пастках, форма спаду піка ТСЛ повинна описуватися лінійною

кінетикою, оскільки кількість перезаряджених центрів свічення змінюється мало.

Експериментальні дослідження кривих фосфоресценції кристалів ІАГ: Nd^{3+} [6] при короткочасному рентгенівському збудженні (криві фосфоресценції добре апроксимуються гіперболічними залежностями з $\alpha < 1$ при 85 К) показали, що у фосфоресценції бере участь більше одного типу пасток, що підтверджує правомірність такого розгляду фосфоресценції.

VII. ВИСНОВКИ

Аналіз експериментальних гіперболічних кривих фосфоресценції показує, що логічніше використовувати параметр ймовірності рекомбінації для делокалізованих носіїв заряду, який описується гіперболою першого порядку, а його значення в початковий момент часу загасання визначає показник гіперболи для інтенсивності фосфоресценції. У цьому випадку параметри у феноменологічній формулі Беккереля одержують конкретний фізичний зміст. Для загасання свічення за гіперболою з показником степеня, меншим за одиницю, при короткочасному збудженні кристалофосфору під час фосфоресценції або відбувається делокалізація носіїв, як мінімум, із двох типів пас-

ток, або додаткове підживлення пасток, що зумовлюють фосфоресценцію, із глибших пасток за рахунок тунельних переходів. Таке загасання може слугувати критерієм для визначення кількості типів пасток, які спричиняють фосфоресценцію, що реєструється, і це можна експериментально перевірити в кожному конкретному випадку за кривими ТСЛ. При досить

тривалому рентгенівському збудженні фосфоресценція повинна описуватися гіперболою з $\alpha < 1$, і ця крива дає функціональну залежність спаду накопиченої світлосуми з часом. Тільки аналіз сімейства дозових залежностей кривих фосфоресценції дає змогу визначити основні параметри фосфоресценції кристаллофосфору при заданій температурі.

-
- [1] Э. И. Адирович, *Некоторые вопросы теории люминесценции кристаллов* (Москва, ГИТТЛ, 1956).
 [2] Г. М. Элиашберг, *Опт. спектроскоп.* **1**, 230 (1956).
 [3] М. В. Фок, *Введение в кинетику люминесценции кристаллофосфоров* (Москва, Наука, 1964).
 [4] В. В. Антонов-Романовский, *Кинетика фотолюминесценции кристаллофосфоров* (Москва, Наука, 1966).
 [5] V. Ya. Degoda, *Func. Mat.* **9**, 281 (2002).
 [6] А. Ф. Гуменюк, В. Я. Дегода, *Укр. фіз. журн.* **32**, 208 (1987).
 [7] Г. Л. Конончук, Л. В. Соколовская, *Укр. фіз. журн.* **23**, 1688 (1978).
 [8] И. С. Горбань, А. Ф. Гуменюк, В. Я. Дегода, Е. И. Сизонтова, *Опт. спектроскоп.* **62**, 596 (1987).
 [9] В. В. Пологрудов, И. В. Григоров, *Физ. тверд. тела* **46**, 1781 (2004).

THE FEATURES OF THE HYPERBOLIC LAW OF PHOSPHORESCENCE

V. Degoda, A. Gumenyuk, I. Zakharchenko, O. Svechnikova
Kyiv National Taras Shevchenko University, Physics Department,
4, Akad. Glushkov Ave., Kyiv, UA-03022, Ukraine
e-mail:degoda@univ.kiev.ua

In the experimental studies of different crystallophosphores the phosphorescence decay (Ph) is well approximated by a hyperbolic curve with an exponent less than unity ($\alpha < 1$). Here an unconventional attempt to analyse the Ph process proceeding from the experimental Ph curves to model phosphorus is undertaken. It is suggested that at long X-ray excitation which exceeds the duration of the greatest possible registration of Ph should be described by a hyperbolic curve with $\alpha < 1$, which gives a functional dependence of lightsum attenuation. The registration of Ph at a short-term X-excitation on a hyperbole with $\alpha < 1$ testifies to the fact that the Ph process is caused by the delocalization carriers at least from two types of traps.