

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

О. В. Вакуленко
О. І. Даценко

ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ НАПІВПРОВІДНИКІВ

Навчальний посібник



УДК 535.37:621.315.59(075.8)

ББК 22.379.34я73

В12

Рецензенти:

д-р фіз.-мат. наук, проф. Д. В. Корбутяк,
д-р фіз.-мат. наук, проф. В. А. Скришевський

*Рекомендовано до друку вченою радою фізичного факультету
(протокол № 2 від 18 жовтня 2010 року)*

Вакуленко, О. В.

В12 Люмінесценція напівпровідників : навчальний посібник /
О. В. Вакуленко, О. І. Даценко. — К. : Видавничо-поліграфічний
центр "Київський університет", 2011. — 223 с.

ISBN 978-966-439-462-5

Розглянуто основні властивості люмінесценції, механізми випромінювальної та безвипромінювальної рекомбінації у напівпровідниках, збудження та кінетику загасання люмінесценції, її застосування та неординарні явища в люмінесценції.

Посібник призначено для студентів старших курсів університетів, які вивчають дисципліни "Фізика напівпровідників", "Оптика напівпровідників", "Фізика твердого тіла" тощо. Може бути корисним і для викладачів, науковців та аспірантів відповідної спеціалізації.

УДК 535.37:621.315.59(075.8)

ББК 22.379.34я73

ISBN 978-966-439-462-5

© Вакуленко О. В., Даценко О. І., 2011

© Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
ВПЦ "Київський університет", 2011

Зміст

ПЕРЕДМОВА	7
Розділ 1. ЯВИЩЕ ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ	10
1.1. Класифікація явищ люмінесценції	11
1.1.1. Типи збудження	11
1.1.2. Час післясвітіння	16
1.1.3. Механізми елементарних процесів	16
1.2. Конфігураційна діаграма	19
1.3. Спектральні властивості люмінесценції	21
1.3.1. Способи подання спектрів випромінювання	21
1.3.2. Основні властивості спектрів люмінесценції	23
1.3.3. Спектр збудження	27
1.3.4. Співвідношення ван Русбрека–Шокклі	28
1.4. Гасіння люмінесценції	30
1.4.1. Класифікація Вавилова	31
1.4.2. Класифікація Льовшина	32
1.5. Вихід люмінесценції	32
1.6. Кінетика люмінесценції	35
1.7. Поляризація люмінесценції	37
Розділ 2. ОСНОВНІ МЕХАНІЗМИ ВИПРОМІНЮВАЛЬНОЇ РЕКОМБІНАЦІЇ У НАПІВПРОВІДНИКАХ	40
2.1. Зонно-зонна люмінесценція	40
2.1.1. Прямі міжзонні переходи	41
2.1.2. Непрямі міжзонні переходи	44
2.1.3. Внутрішньозонні переходи	46
2.2. Екситонна рекомбінація	48
2.2.1. Зв'язані електронно-діркові пари (екситони)	49
2.2.2. Незв'язані електронно-діркові пари (псевдоекситони)	52
2.2.3. Екситонна молекула	54
2.2.4. Екситонно-домішкові комплекси	55
2.3. Люмінесценція за участю домішок	56
2.3.1. Переходи між зоною та домішковим рівнем	56
2.3.2. Внутрішньоцентрова люмінесценція	59
2.3.3. Переходи в донорно-акцепторних парах	64

Розділ 3. БЕЗВИПРОМІНЮВАЛЬНА РЕКОМБІНАЦІЯ НОСІЇВ ЗАРЯДУ	68
3.1. Типи безвиpromінювальних процесів у напівпровіднику	69
3.1.1. Рекombінація через дефекти або включення	69
3.1.2. Поверхнева рекombінація	70
3.1.3. Оже-ефект	71
3.1.4. Багатофононна емісія	73
3.2. Гасіння люмінесценції	73
3.2.1. Методи активації гасіння	73
3.2.1.1. Домішкове гасіння	75
3.2.1.2. Концентраційне гасіння	77
3.2.2. Зовнішнє та внутрішнє гасіння	79
3.2.3. Самопоглинання	79
3.3. Стимуляція люмінесценції	82
3.3.1. Термостимульована люмінесценція	83
3.3.2. Фотостимульована люмінесценція	85
3.3.3. Люмінесценція, стимульована деформацією	86
3.3.4. Ефект Гуддена–Поля	87
Розділ 4. ЗБУДЖЕННЯ ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ В НАПІВПРОВІДНИКАХ	89
4.1. Фотолюмінесценція	89
4.1.1. Генерація нерівноважних носіїв заряду	90
4.1.2. Вихід фотолюмінесценції	91
4.2. Катодолюмінесценція	92
4.2.1. Перетворення енергії у кристалофосфорі	95
4.2.2. Вихід катодолюмінесценції	98
4.3. Радіолюмінесценція	98
4.3.1. Іонолюмінесценція	100
4.3.2. Рентгенолюмінесценція	106
4.3.3. Збудження нейтронами	110
4.3.4. Вихід радіолюмінесценції	110
4.4. Електролюмінесценція	113
4.4.1. Інжекція носіїв у кристал	114
4.4.1.1. Інжекція з металічних контактів	114
4.4.1.2. Тунелювання крізь шар ізолятора	115
4.4.1.3. Інжекція носіїв заряду в p – n -переходах	116
4.4.1.4. Гетеропереходи	118
4.4.2. Іонізаційна люмінесценція	119
4.4.2.1. Лавинний пробій	119

4.4.2.2. Об'ємне збудження ударною іонізацією	122
4.4.2.3. Ефект Зінера	123
4.4.2.4. Іонізаційна люмінесценція на поверхневому бар'єрі	124
4.4.2.5. Пряма іонізація домішки полем	125
4.4.3. Вихід електролюмінесценції	126
4.5. Спектри збудження	129
4.5.1. Спектр збудження фотолюмінесценції	130
4.5.2. Спектр збудження катодолюмінесценції	132
4.5.3. Спектр збудження радіолюмінесценції	134
Розділ 5. КІНЕТИКА ЗАГАСАННЯ ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ	141
5.1. Зонно-зонна люмінесценція	141
5.1.1. Напівпровідник без пасток	142
5.1.2. Вплив пасток на кінетику власної люмінесценції	144
5.2. Випромінювальні переходи "зона-домішка"	146
5.2.1. Зонно-зонне збудження	147
5.2.2. Резонансне збудження	149
5.3. Внутрішньоцентрова люмінесценція	150
Розділ 6. НЕОРДИНАРНІ ЯВИЩА В ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ	151
6.1. Сенсibilізована люмінесценція	151
6.2. Антистоксова люмінесценція	153
6.2.1. Послідовне поглинання двох квантів одним центром	153
6.2.2. Резонансна передача енергії збудженому центру	154
6.2.3. Кооперативна люмінесценція	154
6.3. Гаряча люмінесценція напівпровідників	156
6.3.1. Загальні властивості	157
6.3.2. Поляризаційні властивості гарячої зонно-зонної люмінесценції	160
6.3.3. Екситонна гаряча люмінесценція	164
6.4. Люмінесценція напівпровідників з амфотерними центрами	166
6.4.1. Кінетика люмінесценції	167
6.4.2. Аномальна температурна залежність інтенсивності люмінесценції	168
6.5. Люмінесценція неоднорідних та неупорядкованих напівпровідників	170

6.5.1. Варизонні напівпровідники.....	171
6.5.2. Розмірні ефекти у напівпровідниках.....	173
Розділ 7. ТЕХНІЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ	
ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ	177
7.1 Світлодіоди	177
7.1.1. Механізми випромінювання	
у світлодіодах.....	177
7.1.2. Спектральний діапазон	
випромінювання світлодіодів.....	180
7.1.3. Швидкодія світлодіодів.....	182
7.1.4. Конструкції світлодіодів.....	183
7.2. Напівпровідникові лазери	187
7.2.1. Оптична накачка напівпровідникових	
лазерів	190
7.2.2. Накачка електронним пучком	191
7.2.3. Накачка пробоем	192
7.2.4. Інжекційні лазери.....	192
7.3. Сцинтиляційні детектори	201
7.3.1. Загальні властивості та	
використання сцинтиляторів	204
7.3.2. Типи взаємодії у сцинтиляційних	
кристалах.....	207
Додаток А. Кінетичні розрахунки за	
схемами розділу 5.....	211
А.1. Вплив пасток на кінетику	
зонно-зонної люмінесценції.....	211
А.2. Кінетика домішкової	
люмінесценції при різних типах збудження	213
Додаток Б. Перезарядка амфотерних	
центрів	221

ПЕРЕДМОВА

Із давніх часів у навколишньому світі спостерігалися природні явища світіння – північне сяйво, відсвічування деяких мінералів, гнилого дерева, певних комах. Систематичне дослідження цього явища, що здобуло назву *люмінесценції*, розпочато з кінця XIX ст. Саме інтерес до вивчення світіння різних речовин підштовхнув В. К. Рентгена до відкриття рентгенівських променів (1895), а невдовзі А. Беккерель, вивчаючи люмінофори, відкрив явище радіоактивності (1896). У становленні основних законів люмінесценції, з'ясуванні сфер її застосування виняткова роль належить роботам С. І. Вавилова.

Спочатку поняттям *люмінесценція* користувалися тільки при вивченні властивостей видимого світла, а тепер воно застосовується й до випромінювання у ближніх ультрафіолетовому й інфрачервоному діапазонах.

Велика зацікавленість у дослідженні люмінесценції зумовлена, насамперед, її широким практичним упровадженням. Це й електролюмінесцентні та фотолюмінесцентні джерела світла з високим ККД; екрани електронних приладів (осцилографів, телевізорів, локаторів); це і люмінесцентна дефектоскопія, зокрема, рентгеноскопія, де використовується рентгенолюмінесценція. Це також виявлення малого вмісту домішок, сортування речовин за їхніми люмінесцентними ознаками та вивчення суміші.

Дуже важливим виявилось використання радіолюмінесценції для ядерної фізики. У хімії, медицині, харчовій і металообробній промисловості, мінералогії, судовій медицині теж не обходяться нині без люмінесцентних методів.

Протягом останніх років ми стали свідками стрімкого розвитку області техніки, основаної на фізиці напівпровідників, – оптоелектроніки. Передусім це проявилось у відкритті та вдосконаленні світлодіодів – твердотільних напівпровідникових джерел світла. Перші промислові світлодіоди з червоним і жовто-

зеленим світінням було створено у 60-х рр. Н. Холодняком (США) на основі структур $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}/\text{GaP}$. Зовнішній квантовий вихід цих світлодіодів на той час не перевищував 0,1 %.

Наступний прорив, такий необхідний для оптоволоконних технологій, стався в 1963 р., коли Ж. Алферов дійшов висновку, що p - n -перехід у гомогенному за складом напівпровіднику не забезпечує оптимальних параметрів багатьох приладів, і висунув ідею використання гетероструктур. Передбачалось, що такі джерела світла можуть працювати значно ефективніше.

На сьогодні зовнішній квантовий вихід випромінювання світлодіодів на основі GaN і його твердих розчинів ($\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$) досяг значень 29/15/12 % відповідно для фіолетових/голубих/зелених світлодіодів. Внутрішній квантовий вихід в окремих випадках сягає 100 %, рекорд зовнішнього квантового виходу для червоних світлодіодів складає 55 %, а для синіх 35 %. Зовнішній квантовий вихід випромінювання жовтих і червоних світлодіодів на основі твердих розчинів AlInGaP досяг значень 25–55 %, а світловіддача відповідно досягла 100 лм/Вт, тобто зрівнялась зі світловіддачею кращих сучасних люмінесцентних ламп.

На початку 1960-х рр. з'явилися напівпровідникові лазери. Їхньою особливістю були малі розміри, а ККД напівпровідникового лазера досягав 30–50 %.

Перший у світі гетеролазер створено у Фізико-технічному інституті імені А. Ф. Йоффе (1968). У 1975 р. з'явився перший комерційний напівпровідниковий лазер, що працював при кімнатній температурі, а вже через рік побудовано першу оптичну лінію в Атланті. Термін служби лазерів збільшено до 100000 годин (10 років), а вже наступного 1977 р. його доведено до 1 млн годин (100 років).

Ще одне застосування явища люмінесценції напівпровідників – оптичні підсилювачі. Оптичним підсилювачем (Optical amplifier) зветься пристрій, що підсилює оптичний сигнал безпосередньо, без перетворення його в електричний сигнал. Найпростіший варіант базується на тій самій технології, що й лазерні діоди Фабрі–Перо, які складаються із пари паралельних напівпрозорих дзеркал, закріплених на вході і виході підсилювача, між якими у процесі багаторазового відбивання оптичної хвилі й підсилюється інтенсивність оптичного сигналу (за рахунок перетворення енергії накачки в енергію

сигналу). Реальні коефіцієнти підсилення складають 22–25 дБ. Максимум коефіцієнта підсилення залежить від значення сили струму, що проходить через напівпровідник, і лежить у діапазоні 1520–1460 нм, зміщуючись у бік менших довжин хвиль при зростанні сили струму.

У комунікаційних системах широко застосовуються підсилювачі в оптичних волокнах, легованих рідкісноземельними елементами. Для цього використовуються неодим (Nd) і празеодим (Pr) – для підсилення сигналів у вікні 1300 нм; ербій (Er) – для підсилення сигналів у вікні 1550 нм; ітербій (Yb) разом із Er – для розширення спектра поглинання в області 700–1100 нм, що дає змогу користуватися новими потужнішими джерелами накачки.

З огляду на таке широке й ефективне застосування люмінесценції слід було б чекати значного вибору навчальних посібників із цього питання. Однак в Україні можна знайти лише російськомовний посібник Сердюка В. В. і Ваксмана Ю. Ф. "Люминесценция полупроводников", що вийшов друком у видавництві "Вища школа" в 1988 р. В інших країнах ситуація, мабуть, не краща. Про це свідчить хоча б рівень наукової продукції з люмінесцентних досліджень: переважна більшість публікацій містить ненормативні спектри люмінесценції (незрозуміло, зокрема, яка фізична одиниця нанесена на осі ординат).

Структура цього навчального посібника зумовлена певною мірою нинішнім станом дослідження явищ люмінесценції. Тут розглянуто загальні властивості люмінесценції, поняття про нормативні спектри випромінювання, характерні результати досліджень напівпровідникових спектрів, області застосування люмінесценції. Широко використано матеріал із люмінесценції діелектриків з огляду на те, що властивості домішкової люмінесценції напівпровідників і діелектриків подібні, а останні досліджено значно ґрунтовніше.

Сподіваємося, що посібник стане в нагоді студентам, аспірантам та науковим працівникам, які спеціалізуються в області фізики напівпровідників і, особливо, у галузі оптики напівпровідників та оптоелектроніки.

Автори висловлюють щире подяку офіційним рецензентам, а також доктору фізико-математичних наук С. Г. Недільку за плідні дискусії і слушні зауваження щодо змісту роботи, які сприяли її покращенню.

РОЗДІЛ 1

ЯВИЩЕ ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ

Люмінесценція (від лат. *lumen*, род. відм. *luminis* – світло і *-escent* – суфікс, що означає слабку дію) – світіння, що являє собою надлишок висвічування над тепловим випромінюванням тіла і продовжується протягом часу, який значно перевищує період світлових коливань.

Першу частину означення люмінесценції запропоновано Е. Відеманом, а другу – критерій тривалості – введено С. І. Вавиловим, щоб виокремити люмінесценцію серед різних видів розсіювання, відбивання, параметричного перетворення світла, гальмівного і Черенкова–Вавилова випромінювань. На відміну від розсіювання світла при люмінесценції між поглинанням і випусканням відбуваються проміжні процеси, тривалість яких більша за період світлових коливань.

При значному відхиленні від рівноважного стану говорити про теплове випромінювання або люмінесценцію немає сенсу. У видимій області спектра теплове випромінювання стає помітним лише при температурі близько 10^3 – 10^4 К, люмінесціювати ж у цій області тіло може при будь-якій температурі, тому люмінесценцію часто називають холодним світінням.

Доповнене Вавиловим означення люмінесценції теж не можна вважати вичерпним. Його недостатньо, щоб відокремити, наприклад, резонансне розсіювання від так званої резонансної флуоресценції. Нерезонансне (комбінаційне) розсіювання світла так само переходить у *гарячу люмінесценцію*, яка відбувається, коли збуджена квантова система (молекула, тверде тіло) ще не прийшла до стану теплової рівноваги з навколишнім середовищем (звичайна люмінесценція відбувається при тепловій рівновазі

системи з навколишнім середовищем). В означенні Вавилова також незрозуміло, що мається на увазі під тривалістю випромінювання.

Крім цього зазначимо, що поряд зі звичайною люмінесценцією, що визначається як надлишок висвітчування над тепловим випромінюванням, можлива так звана *від'ємна люмінесценція*, яку визначають як нестачу випромінювання по відношенню до теплового.

Ураховавши наведені міркування, запропонуємо означення: *люмінесценція – це випромінювальна реакція тіл на зовнішній вплив, інерційність якої перевищує період світлових коливань.*

Люмінесценція – квантовий процес, який відбувається в атомах, молекулах, кристалах. Люмінесціювати можуть речовини в усіх агрегатних станах – газ і пара, розчин і органічна речовина, кристалічна речовина і скло; основна умова – наявність дискретного енергетичного спектра. Речовини з неперервним спектром (наприклад, метали) не люмінесціюють, оскільки в них енергія збудження неперервно переходить у теплоту.

1.1. КЛАСИФІКАЦІЯ ЯВИЩ ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ

Поняття люмінесценції об'єднує достатньо велику кількість різноманітних явищ, адже в різних об'єктах механізми випромінювання світла можуть сильно відрізнятися. Навіть одна й та сама речовина може проявляти відмінні люмінесцентні властивості за різних умов збудження. Різновид люмінесценції залежить від її властивостей та умов спостереження.

1.1.1. Типи збудження

За типом збудження розрізняють такі види люмінесценції: фотолюмінесценція, радіолюмінесценція, електролюмінесценція, ліолюмінесценція, деформаційна люмінесценція, триболюмінесценція, хемілюмінесценція, радикало-рекомбінаційна люмінесценція, ультразвукова люмінесценція, акустолюмінесценція.

Фотолюмінесценцією називають таке світіння речовини, котре збуджується електромагнітним випромінюванням видимої або ультрафіолетової (УФ) області. Ця люмінесценція починаєть-

ся, як правило, після того, як у збудженій світлом речовині закінчилися процеси релаксації і встановився квазірівноважний стан. За звичайних умов квазірівновага настає протягом 10^{-12} – 10^{-10} с.

Опромінення речовини світлом є, як правило, найбільш простим і доступним способом отримання люмінесценції. Тому історично склалося так, що серед типів збудження найбільш поширеним є збудження світлом. Відповідно, саме для цього типу збудження було відкрито основні закони й розроблено основні поняття, які пізніше поширено на інші типи збудження люмінесценції.

Радіолюмінесценція відбувається при збудженні проникною радіацією. До неї, зокрема, відносяться катодолюмінесценція, рентгенолюмінесценція, іонолюмінесценція, і α -люмінесценція. У кожному випадку люмінесценція на заключній стадії збуджується тільки зарядженими частинками. Так, наприклад, радіолюмінесценція під дією γ -променів викликається електронами, які отримують у речовині люмінофора значну кінетичну енергію при фотоелектричному чи комптонівському ефекті; під дією нейтронів – протонами віддачі або α -частинками, які виникають унаслідок ядерних реакцій нейтронів із деякими ядрами. Швидка заряджена частинка втрачає свою енергію в речовині люмінофора на іонізацію і збудження атомів і молекул, а також на утворення вторинних вільних електронів, які у свою чергу викликають іонізацію і збудження. Частина цих збуджених або іонізованих частинок унаслідок переважно не випромінювальних переходів досягає стану, перехід з якого вже приводить до радіолюмінесценції.

При збудженні речовини потоками електронів, прискорених у зовнішньому електричному полі, виникає *катодолюмінесценція*. Здатність до катодолюмінесценції у видимій, інфрачервоній (ІЧ) або УФ-областях спектра мають багато природних або спеціально синтезованих речовин: чисті та леговані різними домішками напівпровідники і діелектрики, скло, молекулярні кристали, розчини і навіть інертні гази у твердому стані. При катодолюмінесценції перетворення енергії електронів проходить кілька послідовних стадій. Збуджувальний електрон за час $\sim 10^{-14}$ с утворює первинну іонізацію атомів (або іонів) основної речовини. Ця іонізація дає початок каскадній іонізації вторинними і наступними

електронами речовини з достатньо високою кінетичною енергією. Процес розмноження елементарних збуджень закінчується за час 10^{-12} с, коли кінетична енергія електронів (у зоні провідності) і дірок (у валентній зоні) стає меншою за порогову енергію (яка, як правило, перевищує ширину забороненої зони приблизно у 1,5 рази), необхідну для утворення ще однієї електронно-діркової пари. Іонізація центрів світіння і наступна випромінювальна рекомбінація носіїв заряду на цих центрах відбувається вже після термалізування таких носіїв (10^{-11} – 10^{-10} с).

Рентгенолюмінесценцією називають люмінесценцію, збуджувану жорстким рентгенівським і γ -випромінюванням. Кванти збуджувального світла виривають з атомів люмінофора електрони, передаючи їм свою енергію. Подальший хід збудження рентгенолюмінесценції подібний до процесу збудження катодолімінесценції. Вихід рентгенолюмінесценції, як і катодолімінесценції, залежить від ефективності передачі поглинутої енергії центрам люмінесценції. Квантова ефективність рентгенолюмінесценції може перевищувати 10^3 . Передача поглинутої енергії у кристалічних рентгенолюмінофорах відбувається шляхом міграції вільних дірок і електронів або міграції екситонів.

Іонолюмінесценція – це люмінесценція, збуджувана іонним пучком. Найчастіше використовуються позитивні іони з енергією у декілька кеВ. Глибина проникнення іонів у люмінофор становить незначну величину – порядку кількох Å, тому іонолюмінесценція носить поверхневий характер. Вихід іонолюмінесценції приблизно на два порядки нижчий за вихід катодолімінесценції тих самих люмінофорів і падає зі зменшенням енергії іонів. Бомбардування іонами веде до швидкого старіння люмінофора. При бомбардуванні речовини іонами He^{2+} (α -частинками) виникає люмінесценція, яка має окрему назву – *α -люмінесценція*.

Електролюмінесценцією зветься люмінесценція, що збуджується електричним полем. Електролюмінесценція газів – світіння газового розряду – відома давно й добре вивчена. Електролюмінесценцію твердих тіл було відкрито на SiC (О. В. Лосев, 1923) при безпосередньому його контакті з електродами, а також на ізольованих кристаликах ZnS(Cu) – ефект Г. Дестріо, 1936. Початковим етапом електролюмінесценції, унаслідок якого ство-

рюється збуджений стан, завжди є проходження струму, тобто яка-небудь форма електричного розряду. Кінцевий етап, під час якого відбувається висвічування, не має особливостей і не відрізняється від відповідного етапу, наприклад, фотолюмінесценції.

Окремим випадком електролюмінесценції є *доменна люмінесценція* – випромінювання світла з обмеженої у просторі рухливої області у кристалі, де напруженість електричного поля вища, ніж середня у зразку. Люмінесценція виникає внаслідок ударної іонізації у межах домену сильного електричного поля.

Ліолюмінесценція спостерігається при розчиненні кристалів.

Деформаційна люмінесценція виникає у твердих тілах при їхній пластичній деформації і спостерігається лише у короткий період часу – від початку пластичної деформації зразка до його руйнування.

Триболюмінесценція виникає при механічному навантаженні, яке перевищує межу руйнування (розтиранні, розчавленні чи розколюванні) деяких кристалів, особливо типових люмінофорів. Причини триболюмінесценції різні. У деяких випадках вона пояснюється збудженням люмінесценції електричними розрядами, що відбуваються при розколюванні кристалічного тіла, в інших випадках – рухом дислокацій при деформації. Люмінесценція, що спостерігається, якщо певні тверді тіла піддати змінам тиску, зветься *п'єзолюмінесценцією*. Одним із видів п'єзолюмінесценції є *акустолюмінесценція*, у випадку якої зміни тиску зумовлені акустичними коливаннями.

Хемілюмінесценція – люмінесценція, що супроводжує екзотермічні хімічні реакції. Яскравість хемілюмінесценції може на кілька порядків перевищувати яскравість теплового випромінювання (при даній температурі). Випромінюється продуктами реакції або іншими компонентами, що збуджуються внаслідок перенесення до них енергії від продуктів реакції. Добре вивчена яскрава хемілюмінесценція високотемпературного і низькотемпературного полум'я. Носії хемілюмінесценції у цьому випадку – молекули продуктів в електронних, коливальних чи обертальних збуджених станах, або треті частинки (наприклад, атоми металів, уведених у полум'я), що збуджуються за рахунок передачі енергії.

Хемілюмінесценція супроводжує газозфазні, рідиннофазні, гетерофазні реакції, як ті, що йдуть самочинно (при змішуванні реагентів), так і ті, що відбуваються під впливом різних факторів: електричного розряду, електролізу (електрохемілюмінесценція), світла, іонізуючого випромінювання та ін. Яскравість хемілюмінесценції пропорційна ефективності та швидкості хімічної реакції.

Хемілюмінесценція дозволяє досліджувати деякі особливості елементарних хімічних актів (наприклад, розподіл енергії за квантовими станами у продуктах реакції), вимірювати швидкість реакцій, концентрації деяких речовин тощо. Хімічне збудження застосовується для вивчення спектрів молекул, особливо простих молекул – C_2 , CH , ClO , IF – у полум'ї. Реакції із яскравою хемілюмінесценцією використовують у джерелах світла, які "вмикаються" змішуванням реагентів і дають світлові потоки $\sim 0,1$ лм із 1 мл розчину. Люмінесценція такого типу лежить в основі дії хімічних лазерів і хемілюмінесцентного аналізу.

Окремими випадками хемілюмінесценції є біоломінесценція, кандолюмінесценція та радикало-рекомбінаційна люмінесценція.

Біоломінесценцією називається люмінесценція деяких живих організмів, обумовлена протіканням у них певних біохімічних реакцій.

Кандолюмінесценцією називають люмінесценцію, що виникає при вміщенні деяких речовин у полум'я. Найбільш імовірна причина кандолюмінесценції полягає у збудженні речовини при рекомбінації атомів і радикалів у молекули на поверхні кристалофосфору.

Світіння, що виникає внаслідок з'єднання вільних атомів і радикалів незалежно від способу їх отримання, називають *радикало-рекомбінаційною люмінесценцією*.

У рідинах під дією інтенсивного ультразвуку спостерігається *ультразвукова люмінесценція*. Її виникнення пов'язують із процесами кавітації і наступним розігріванням бульбашок газу при їх утворенні всередині рідини.

Одна з найзагальніших властивостей люмінесценції полягає в тому, що в однорідному середовищі напрямок розповсюдження люмінесценції не залежить від напрямку збудження. Випромінювання відбувається рівномірно в куті 4π . Це так званий *закон*

Ломмеля. Для кристалофосфорів і взагалі для анізотропних середовищ він незастосовний.

1.1.2. Час післясвітіння

За часом післясвітіння розрізняють флуоресценцію (короткочасну люмінесценцію) і фосфоресценцію (тривалу люмінесценцію). Цей розподіл по суті застарів, бо не відображає механізму процесу і є вельми умовним. Так, фосфоресценція триває іноді годинами чи кілька діб, а іноді – кілька мікросекунд. Часом терміни "флуоресценція" і "фосфоресценція" використовують, щоб відрізнити люмінесценцію, яка відбувається при переходах із синглетних рівнів, від переходів, що відбуваються із метастабільних триплетних станів.

Флуоресценція – короткочасна люмінесценція з часом загасання $\tau \sim 10^{-8} - 10^{-9}$ с. Величина τ , експоненційний закон загасання, характер поляризації вказують на те, що флуоресценція є спонтанним (дипольним) випромінюванням.

Фосфоресценція – це люмінесценція, що зазвичай триває досить довго після вимкнення збудження (на відміну від флуоресценції). Фосфоресценція кристалофосфорів виникає при рекомбінації електронів і дірок, попередньо розділених під час збудження. Затягування післясвітіння в цьому випадку пов'язане із захопленням електронів і дірок "пастками", із яких вони можуть звільнитися, лише отримавши додаткову енергію, що визначається глибиною "пастки". Фосфоресценція складних органічних молекул пов'язана з перебуванням молекул у метастабільному збудженому стані, імовірність переходу з якого в основний стан достатньо мала.

1.1.3. Механізми елементарних процесів

Залежно від механізмів протікання елементарних процесів розрізняють резонансну, спонтанну, метастабільну, або стимульовану, і рекомбінаційну люмінесценцію.

Резонансна люмінесценція (частіше зветься резонансною флуоресценцією) спостерігається в атомних парах (Hg, Na, Cd та ін.), у деяких простих молекулах, а іноді в більш складних

системах. Випромінювання має спонтанний характер і відбувається із того самого енергетичного рівня, який досягається при поглинанні енергії збуджувального світла (рис. 1, а). При підвищенні густини пари резонансна люмінесценція переходить у резонансне розсіювання.

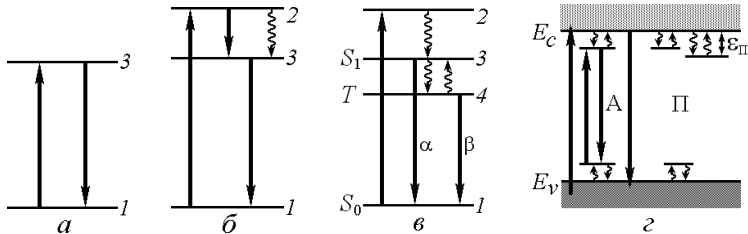


Рис. 1. Схеми енергетичних переходів при різних процесах люмінесценції: а – резонансна люмінесценція; б – спонтанна люмінесценція; в – стимульована люмінесценція з одним метастабільним рівнем (у випадку органічних молекул S_0 і S_1 – синглетні рівні, T – триплетний рівень); г – рекомбінаційна люмінесценція у кристалофосфорах (А – рівні активатора, П – пастки). Прямі стрілки вгору позначають поглинання, прямі стрілки вниз – випромінювання; хвилясті стрілки – переходи без випромінювання. Цифрами позначено: 1 – основний енергетичний рівень; 2 – проміжний рівень; 3 – рівень, із якого відбувається люмінесценція; 4 – метастабільний рівень

При спонтанній люмінесценції після збудження відбувається електронний перехід (найчастіше, без випромінювання) на енергетичний рівень, із якого відбувається випромінювання (рис. 1, б). Цей тип люмінесценції є характерним для складних молекул у парах та розчинах і для домішкових центрів у твердих тілах. Особливим випадком є люмінесценція, обумовлена переходами з екситонних станів.

Метастабільна або стимульована люмінесценція характеризується електронним переходом $2 \rightarrow 4$ на метастабільний енергетичний рівень T (рис. 1, в) після поглинання енергії і наступним переходом на більш високий рівень випромінювання S_1 за рахунок коливної енергії системи або додаткового кванта світла, наприклад інфрачервоного. Приклад цього типу люмінесценції – фосфоресценція органічних речовин, при якій метастабільним є нижній триплетний рівень органічних молекул. При цьому в багатьох випадках спостерігається дві смуги люмінесценції: дов-

гохвильова, яка відповідає спонтанному переходу $T \rightarrow S_0$ (власна метастабільна люмінесценція – β -смуга), і короткохвильова, пов'язана зі спонтанним переходом $S_1 \rightarrow S_0$, якому передуює вимушений перехід $T \rightarrow S_1$ (α -смуга).

Рекомбінаційна люмінесценція відбувається в результаті рекомбінації частинок, які розділилися у процесі поглинання збудженої енергії.

У газах може відбуватися рекомбінація радикалів або іонів, унаслідок якої виникає молекула у збудженому стані. Наступний перехід в основний стан може супроводжуватися люмінесценцією.

У твердих кристалічних тілах рекомбінаційна люмінесценція виникає в результаті появи нерівноважних носіїв заряду (електронів і/або дірок) під дією якого-небудь джерела енергії (залежно від типу збудження). Розрізняють рекомбінаційну люмінесценцію при переходах "зона – зона" і люмінесценцію на дефектних або домішкових центрах (так званих *центрах люмінесценції*). В усіх випадках процес люмінесценції може включати захоплення носіїв пастками з їх наступним вивільненням тепловим чи оптичним шляхом, тобто включати елементарний процес, характерний для метастабільної люмінесценції.

У випадку внутрішньоцентрної люмінесценції рекомбінація полягає у захопленні дірок на основний рівень центра і електронів на його збуджений рівень. Випромінювання відбувається в результаті переходу центра зі збудженого в основний стан (рис. 1, z).

Рекомбінаційна люмінесценція відбувається у кристалофосфорах і в типових напівпровідниках, наприклад германії та кремнії. Незалежно від механізму елементарного процесу, що приводить до люмінесценції, випромінювання, у кінцевому випадку, відбувається при спонтанному переході з одного енергетичного стану в інший. Якщо цей перехід дозволено, то має місце дипольне випромінювання. У випадку заборонених переходів випромінювання може відповідати магнітному диполу, електричному квадруполу тощо.

1.2. КОНФІГУРАЦІЙНА ДІАГРАМА

При врахуванні процесів емісії-поглинання фотонів, які супроводжують випромінювальні переходи, може використовуватись модель потенціальних кривих, розроблена для двохатомних молекул. Згодом цю модель застосовували для опису внутрішньоцентрової люмінесценції кристалофосфорів, а потім розповсюдили її і на інші механізми напівпровідникової люмінесценції.

У моделі вважається, що енергія системи залежить від однієї нормальної координати Q , так званої *конфігураційної координати*. У випадку внутрішньоцентрової люмінесценції конфігураційною координатою можна вважати положення атома активатора у кристалічній ґратці. У загальному ж випадку Q слід розуміти як одномодову координату, що моделює поведінку N -модової системи, де N – число порядку загальної кількості атомів у досліджуваній системі.

Метод полягає у побудові конфігураційної діаграми, що зображує енергію основного та збудженого станів системи як функцію Q (рис. 2); її здебільшого апроксимують параболічною залежністю, характерною для гармонічного осцилятора. Мінімум енергії збудженого стану зміщений відносно мінімуму основного стану вздовж осі Q і розташований вище останнього.

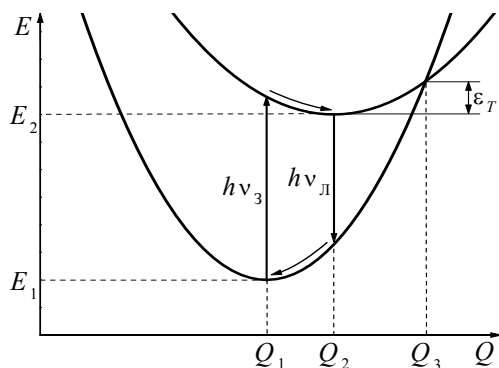


Рис. 2. Конфігураційна діаграма

Відповідно до принципу Франка–Кондона оптичні переходи між станами вважаються вертикальними, оскільки іони набагато важчі за електрони і їх зміщеннями за час переходу можна знехтувати. При наданні системі енергії $h\nu_3$ відбувається перехід з основного у збуджений стан, у результаті система опиняється в нерівноважному положенні і релаксує в мінімум потенціальної кривої, що відповідає значенню конфігураційної координати Q_2 . Виділена під час релаксації коливальна енергія переходить у коливання ґратки, тобто розмінюється на фонони. Після випромінювання фотона з енергією $h\nu_{\text{л}}$ система знову опиняється не в рівновазі і знову виділяються фонони. Тому $h\nu_3 > h\nu_{\text{л}}$, що відповідає закону Стокса. Різницю цих двох енергій ще називають *зсувом Франка–Кондона*.

Перехід без випромінювання зі збудженого в основний стан відбувається через точку перетину термів Q_3 . Це можливо, якщо є достатній запас коливальної енергії, більший або рівний ε_T . Система переходить у мінімум основного стану з координатою Q_1 , при цьому випромінюються фонони.

Строго кажучи, у випадку багатоатомних молекул (або багатоатомних комплексів у напівпровіднику) слід будувати конфігураційну діаграму для кожної з нормальних координат системи. Проте найчастіше використовується одна так звана узагальнена координата з деяким ефективним квантом коливання. Зрозуміло, що при такому підході не враховується температурна зміна складу квантів коливання (фононів), які беруть участь в оптичному переході. Тому температурна залежність інтенсивності люмінесценції, яка описується сталою (незалежною від температури) конфігураційною діаграмою, є грубим наближенням до реальності.

Слід також додати, що у випадку багатоатомних молекул умова $Q_2 > Q_1$ виконується лише для симетричних нормальних координат. Для координат, що описують асиметричні коливання, $Q_1 = Q_2$. Отже, модель коректна лише за умови, коли у процесі випромінювання-поглинання задіяні тільки повносиметричні коливання.

Однак, незважаючи на вказані недоліки, метод конфігураційної координати часто застосовують у теорії випромінювальних

переходів насамперед через його наочність і зручність. Зокрема, він дуже зручний для ілюстрації процесів гасіння люмінесценції.

1.3. СПЕКТРАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ

Говорячи про спектральні властивості люмінесценції, перш за все мають на увазі спектр випромінювання речовини та спектр збудження. Ці характеристики визначаються складом і структурою матеріалу, проте на них суттєво впливають спосіб збудження та зовнішні умови.

1.3.1. Способи подання спектрів випромінювання

Спектром люмінесценції називається залежність спектральної випромінювальної здатності (інтенсивності) випромінювання об'єкта за частотами ν , енергіями $h\nu$ або довжинами хвиль λ . Інтенсивність виражається у вигляді енергії

$$r_\nu = \frac{dE(\nu, \nu + d\nu)}{dt \cdot dS \cdot d\nu}, \quad r_\lambda = \frac{dE(\lambda, \lambda + d\lambda)}{dt \cdot dS \cdot d\lambda}$$

або кількості квантів

$$n_\nu = \frac{dN(\nu, \nu + d\nu)}{dt \cdot dS \cdot d(h\nu)},$$

випромінених за одиницю часу з одиниці площі поверхні об'єкта в розрахунку на одиницю спектрального інтервалу. Оскільки $r_\nu |d\nu| = r_\lambda |d\lambda|$, то $r_\nu = r_\lambda \cdot \lambda^2 / c$. Енергетичні інтенсивності r_ν і r_λ визначають із квантової n_ν так: $r_\nu = h^2 \nu \cdot n_\nu$, $r_\lambda = h^2 c^2 \cdot n_\nu / \lambda^3$.

Подані вирази описують так звані *спектральні інтенсивності* випромінювання. Зазначимо, що існують також *інтегральні* або *повні інтенсивності*, які можна отримати зі спектральних, проінтегрувавши останні по всьому спектру.

Спектральні залежності слід подавати у формі $r_\lambda(\lambda)$, $r_\nu(\nu)$ та $n_\nu(\nu)$ і не бажано – у вигляді $r_\nu(\lambda)$, $n_\nu(\lambda)$ або $r_\lambda(\nu)$, $r_\lambda(h\nu)$. При наведенні спектрів слід обов'язково вказати, який тип інтенсивнос-

ті відкладено уздовж осі ординат – енергетичну чи квантову. Некоректно писати на осі ординат просто "інтенсивність". Нехтування цими правилами ускладнює зіставлення спектрів, отриманих різними авторами, оскільки від способу подачі спектра залежить співвідношення інтенсивностей окремих спектральних смуг, а якщо смуги широкі, то і положення їхніх максимумів (рис. 3). Нормативні спектральні залежності можуть бути подані як в абсолютних, так і у відносних одиницях. Вимірювання спектрів в абсолютних одиницях є унікальною задачею, і найчастіше науковці працюють із відносними одиницями інтенсивностей, а саме: правильно – " r_λ , відн. од.", " r_ν , відн. од.", " n_ν , відн. од."; неправильно – " I , відн. од."

Однак у переважній більшості наукових публікацій використовується ненормативне подання спектрів. Це можна бачити і на деяких графіках цього посібника, запозичених у інших авторів; ми їх наводимо без змін у тому вигляді, як вони представлені в оригіналі.

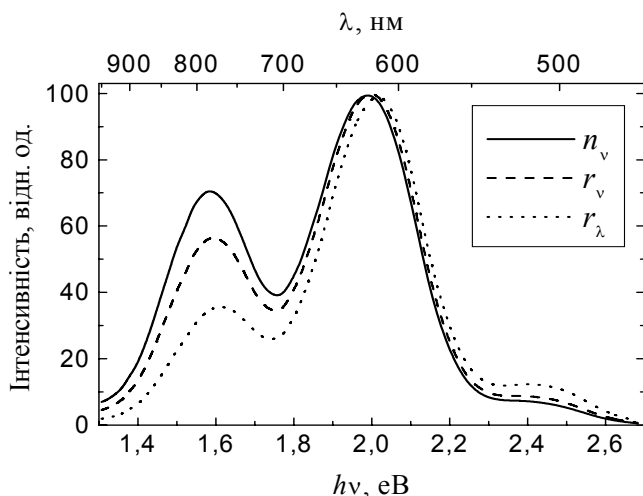


Рис. 3. Спектр випромінювання кристала ZnSe(Te) з різними поданнями інтенсивності

1.3.2. Основні властивості спектрів люмінесценції

Сpektри люмінесценції залежно від речовини і умов спостереження можуть бути лінійчастими, смугастими чи суцільними. Лінійчастими спектрами характеризуються, наприклад, атоми в газовій фазі. В енергетичному спектрі молекул, крім електронних енергетичних рівнів, існують коливальні і обертові рівні, що відображається на їх спектрах випромінювання. У простих молекул спектри смугасті, і при низьких температурах проявляється коливальна структура смуг. Сpektри складних молекул, на відміну від спектрів атомів і найпростіших молекул, складаються, як правило, із широких смуг, позбавлених будь-якої дискретної структури.

Дуже важливою особливістю люмінесценції є той факт, що спектр світіння завжди зсунутий у довгохвильовий бік відносно спектра оптичного поглинання. Як правило, максимум спектра випромінювання відповідає більшій довжині хвилі, ніж максимум спектра поглинання, хоча смуги можуть частково перекриватися. Це правило називається *законом Стокса*. Його було встановлено Дж. Г. Стоксом у 1852 р., а пізніше узагальнено й уточнено Е. Ломмелем і С. І. Вавиловим. Правило Стокса зумовлено деякою втратою енергії електронного збудження центрів світіння на збудження теплових коливань між процесами поглинання й емісії світла. Певна (як правило, невелика) частина випромінювальних переходів може відбуватись із випромінюванням квантів, більш короткохвильових, ніж збуджувальні. Такі процеси проходять із використанням теплової енергії люмінофора, однак імовірність переходів при цьому є невеликою й інтенсивність такої *антистоксової* люмінесценції є малою. Антистоксова люмінесценція можлива і за рахунок накопичування енергії збудження – наприклад, передачі енергії, поглинутої декількома атомами, одному випромінювальному центру. Така люмінесценція називається *кооперативною*. Більш детально антистоксова люмінесценція розглядатиметься в розділі 6.

Спектральні закономірності люмінесценції не обмежуються вищезгаданим правилом Стокса. Як установив В. Л. Льовшин, для розчинів складних органічних барвників існує глибший зв'я-

зок між спектрами поглинання та емісії. Він показав, що спектри деяких класів складних молекул, відображені у функції частоти ν , дзеркально симетричні відносно прямої, що проходить перпендикулярно до осі частот через точку перетину обох спектрів. Уздовж осі ординат відкладаються величини n_ν/ν^3 та $\alpha \cdot \nu$, де n_ν – інтенсивність люмінесценції, α – натуральний показник поглинання, а максимуми спектрів нормуються до однієї й тієї самої величини. Це так зване правило дзеркальної симетрії спектрів поглинання і люмінесценції або *правило Льовишина*. Узагалі кажучи, воно справедливе лише у випадку, коли енергетична густина коливальних рівнів основного і збудженого електронних станів у молекулах однакова.

Для випромінювання, яке спостерігається при оптичному збудженні атомних систем з основного рівня, характерно те, що частоти ν_B ліній випускання менші або дорівнюють частотам ν_Π ліній поглинання. Правило, за яким

$$\nu_B \leq \nu_\Pi, \text{ або } \lambda_B \geq \lambda_\Pi, \quad (1.1)$$

сформульовано Стоксом. Випромінювання, яке відповідає умові (1.1), називається *стоксовим*, а лінії випускання із частотами $\nu_B < \nu_\Pi$ – *стоксовими лініями*. Наголошуємо на тому, що правило Стокса спрацьовує лише за умови збудження з основного рівня. При збудженні з більш високих рівнів можна одержати *антистоксове випромінювання*, для якого частоти випромінених фотонів більші за частоти поглинутих фотонів,

$$\nu_B > \nu_\Pi, \text{ або } \lambda_B < \lambda_\Pi.$$

Відповідні лінії називають *антистоксовими*.

Як уже зазначалося, на відміну від атомних молекулярні спектри люмінесценції не є лінійчастими, а представлені широкими смугами. До останніх належать спектри *простих молекул* зі смугастою електронно-коливальною структурою і спектри *складних молекул* із суцільними смугами; проміжне місце займають спектри напівскладних молекул, у яких на фоні широких смуг проглядається ряд максимумів. Із погляду фізики цей поділ відповідає збільшенню кількості коливальних ступенів вільності і відповідному ускладненню коливального руху, що проявляється,

зокрема, у збільшенні щільності рівнів коливальної енергії, які прилягають до рівнів електронної енергії. Саме для складних молекул має місце закон дзеркальної симетрії смуг поглинання й емісії, вперше встановлений експериментально Льовшиним у 1931 р. і підтверджений якісно дослідженнями великої кількості флуоресцентних молекул. За цим законом у шкалі частот смуга поглинання і смуга випромінювання мають однакову форму і розміщені симетрично відносно частоти чисто електронного переходу – $\nu_{\text{ел}}$. Відповідно до правила Стокса $\nu_{\text{max}}^{\text{B}} < \nu_{\text{max}}^{\text{П}}$, проте смуги поглинання і випромінювання частково перекриваються, так що в цьому разі проявляється й антистоксова люмінесценція.

Закон дзеркальної симетрії реалізується у випадку, коли властивості послідовності коливальних рівнів для різних електронних станів однакові. Тоді кожному переходу в поглинанні з рівня E_1 на рівень E_2 , що має частоту $\nu_{\text{п}} = \nu_{\text{ел}} + (E_2 - E_1)/h$, відповідатиме у випромінюванні перехід із рівня E_1 на рівень E_2 із частотою $\nu_{\text{в}} = \nu_{\text{ел}} + (E_1 - E_2)/h$.

Частоти цих переходів розмішуватимуться у спектрі симетрично до частоти $\nu_{\text{ел}}$. Дипольні моменти і їх залежність від різниці $|\nu - \nu_{\text{ел}}|$ для обох переходів однакові, оскільки в обох випадках комбінуються однакові коливальні стани – один стан із енергією E_1 і один з енергією E_2 . Далі, однаковою буде щільність кінцевих коливальних рівнів при поглинанні (верхніх) і щільність кінцевих коливальних рівнів при випусканні (нижніх). Нарешті, однаковими будуть і відповідні заселеності початкових рівнів при поглинанні (нижніх) і початкових рівнів при випусканні (верхніх); для останніх суттєвим є встановлення теплової рівноваги збуджених молекул із навколишнім середовищем.

Квантовомеханічне обґрунтування закону дзеркальної симетрії виявляє, що при його перевірці спектр поглинання слід подавати в одиницях $\alpha(\nu)/\nu$, або $\kappa(\nu)$, а спектр випромінювання в одиницях, пропорційних r_{ν}/ν^4 або n_{ν}/ν^3 (рис. 4). Зауважимо, що спочатку Льовшин та інші автори порівнювали спектри $\alpha(\nu)$ і r_{ν} , що призводило до помітних похибок аналізу.

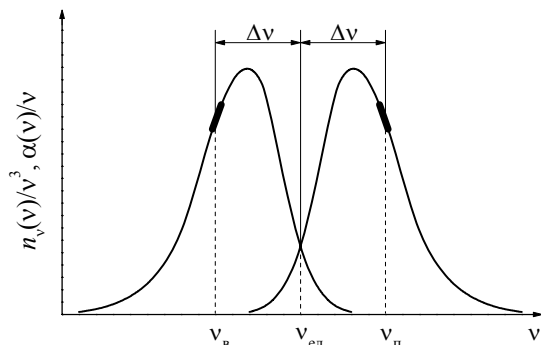


Рис. 4. До квантовомеханічного обґрунтування закону дзеркальної симетрії

Для дзеркально-симетричних елементів спектрів випромінювання $n_v(v_в)$ і поглинання $\alpha(v_п)$ має місце рівність

$$\frac{c^3}{8\pi h} \frac{n_v(v_в)}{v_в^3} = \frac{\alpha(v_п)}{v_п},$$

тут $v_в$ і $v_п$ – дзеркально-симетричні частоти випромінювання і поглинання відповідно, причому $v_в = v_{ел} - \Delta v$ і $v_п = v_{ел} + \Delta v$, де $v_{ел}$ – частота чисто електронного переходу, через яку проходить вертикаль симетрії, а Δv – абсолютне значення відстані між v -ординатою виділеного елемента смуги (поглинання чи випромінювання) і $v_{ел}$. Отже, дзеркальну симетрію смуг поглинання і випромінювання можна описати рівнянням

$$\frac{c^3}{8\pi h} \frac{n_v(v_{ел} - \Delta v)}{(v_{ел} - \Delta v)^3} = \frac{\alpha(v_{ел} + \Delta v)}{v_{ел} + \Delta v}.$$

Закон дзеркальної симетрії, хоч і має для складних молекул широку область застосування, проте не є універсальним. У ряді випадків спостерігаються значні відхилення від нього. Це зумовлено тим, що припущення про однаковість властивостей коливальних станів для основного і збудженого електронного станів далеко не завжди справджується.

У 1957 р. термодинамічними методами отримано співвідношення між інтенсивностями довгохвильової смуги погли-

нання та смуги люмінесценції (так зване *універсальне співвідношення Степанова*):

$$W_\nu/k_\nu = D(T)\nu^3 \exp(-h\nu/k_B T),$$

де W_ν – потужність люмінесценції частоти ν ; k_ν – коефіцієнт поглинання на цій частоті; $D(T)$ – деяка функція температури T , частоти ν , кількості збуджених молекул та статистичних ваг коливальних рівнів. Знаючи з експерименту контур довгохвильової смуги поглинання, можна розрахувати положення та контур смуги люмінесценції і навпаки.

Універсальне співвідношення справедливе для систем, у яких за час життя у збудженому стані встигає встановитися рівноважний розподіл за коливальними рівнями енергії. Із співвідношення випливає, що максимум смуги люмінесценції завжди зміщений у бік менших частот порівняно з максимумом довгохвильової смуги поглинання.

Слід зазначити, що універсальне співвідношення Степанова справедливе лише для $h\nu \gg k_B T$ і є окремим випадком рівняння з теорії ван Русбрека–Шокклі, яка розглядатиметься далі.

1.3.3. Спектр збудження

Однією з характеристик фотолюмінесценції є *спектр збудження* – залежність повної інтенсивності люмінесценції від частоти збуджувального світла. Практично інтенсивність люмінесценції реєструють на певній фіксованій частоті, вважаючи, що форма спектра фотолюмінесценції не залежить від довжини хвилі збуджувального світла. Це справедливо, наприклад, для складних молекул, де після збудження відбувається перерозподіл енергії за збудженими рівнями (так зване термалізування), у результаті якого випромінювання відбувається з одних і тих самих початкових станів. Абсолютна ж інтенсивність спектра емісії складних молекул залежить від того, чи відбувається збудження в максимумі спектра поглинання, чи ні. Спектр зазнає невеликих змін у короткохвильовій своїй частині тільки тоді, коли збудження відбувається в антистоксовій частині спектра, тобто у тій, де спектри поглинання й емісії перекриваються і де, отже, довжина хвилі збуджуваль-

ного світла вже перевищує довжину хвилі короткохвильової ділянки спектра емісії.

У ряді випадків (наприклад, для кристалофосфорів) спектр люмінесценції може залежати від спектрального складу збудження. Тоді для отримання коректних результатів необхідно для кожної частоти збудження вимірювати весь спектр люмінесценції. Площа під кривою $n_{\nu}(h\nu)$ дорівнює кількості квантів, випромінених за одиницю часу. Можна також зразу вимірювати повну (інтегральну) інтенсивність люмінесценції, не розкладаючи у спектр, а одразу посилаючи світло на приймач, якщо приймач у відповідній спектральній області є неселективним.

1.3.4. Співвідношення ван Русбрека–Шокклі

Зв'язок між випромінюванням і поглинанням уперше проаналізували ван Русбрек і Шокклі [1]. Вони виходили із принципу детальної рівноваги і дали теоретичну оцінку швидкості випромінювальної рекомбінації.

В умовах термодинамічної рівноваги кількість актів випромінювальної рекомбінації із випромінюванням фотонів у частотному інтервалі $(\nu, \nu + d\nu)$ дорівнює кількості електронно-діркових пар, генерованих термодинамічно рівноважним випромінюванням тієї самої частоти. Швидкість генерації пар в одиниці об'єму і в одиницю часу дорівнює $P(\nu)\rho(\nu)d\nu$, де $\rho(\nu)d\nu$ є густиною фотонів із частотою ν у кристалі, а $P(\nu)$ – імовірність поглинання в одиницю часу фотона з частотою ν . При термодинамічній рівновазі для будь-якого інтервалу $d\nu$ швидкість генерації дорівнює швидкості рекомбінації. Позначимо останню як $R(\nu)d\nu^*$. Тоді $R(\nu)d\nu = P(\nu)\rho(\nu)d\nu$.

Середня довжина вільного пробігу фотона частоти ν до моменту поглинання його при міжзонному переході дорівнює α^{-1} , де α – коефіцієнт (натуральний показник) поглинання на частоті ν . Якщо позначити групову швидкість фотона як v_g , то серед-

* Неважко переконатися, що $R(\nu)$ дорівнює квантовій інтенсивності люмінесценції n_{ν} із точністю до сталого множника.

ній час життя такого фотона дорівнює $(\alpha v_g)^{-1}$, тобто $P(v) = \alpha v_g$. З іншого боку, очевидно, що

$$v_g = \frac{dv}{d(1/\lambda)} = \frac{cdv}{d(nv)}.$$

Звідси, підставивши $\alpha = 4\pi v n \kappa / c$, отримаємо

$$P(v) = \alpha c \frac{dv}{d(nv)} = 4\pi v n \kappa \frac{dv}{d(nv)}.$$

Густину фотонів $\rho(v)dv$ можна знайти, скориставшись простим законом Планка, згідно з яким кількість фотонів $\rho'(v)dv$ в інтервалі довжин хвиль від λ до $\lambda + d\lambda$ становить

$$\rho'(\lambda)d\lambda = \frac{8\pi}{\lambda^4} \frac{d\lambda}{\exp\left(\frac{hv}{kT}\right) - 1}.$$

Оскільки $\lambda = c/nv$, то

$$d\lambda = \frac{c}{n^2 v^2} \frac{d(nv)}{dv} dv.$$

Підставивши вирази для λ і $d\lambda$ у формулу Планка, знаходимо

$$\rho(v)dv = \frac{8\pi v^2 \left[n^2 \frac{d(nv)}{dv} \right] dv}{c^3 \left[\exp\left(\frac{hv}{kT}\right) - 1 \right]}.$$

Отже, дістаємо вираз для швидкості рекомбінації

$$R(v)dv = \frac{32\pi^2 n^3 v^3 \kappa(v) dv}{c^3 \left(\exp \frac{hv}{kT} - 1 \right)}. \quad (1.2)$$

Неважко переконатися, що при $hv \gg k_B T$ це рівняння переходить у формулу, яку у вітчизняній літературі називали універсальним співвідношенням Степанова і яка наведена у п. 1.3.2. Насправді ж формула (1.2) є більш універсальною, оскільки справедлива в усьому діапазоні hv та при будь-яких температурах. Зазначимо, що вона справедлива для всіх об'єктів (не лише для напівпровідників), де за поглинання і випро-

мінювання відповідають одні й ті самі переходи. Таким чином, її можна використовувати для обрахунку спектрів зонно-зонної або резонансної домішкової люмінесценції. Однак у випадку, наприклад, домішкової люмінесценції при зонно-зонному збудженні ця формула не застосовується.

1.4. ГАСІННЯ ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ

Підвищення ймовірності безвипромінювальних переходів зі збуджених станів у нормальний веде до зменшення інтенсивності люмінесценції. Це явище називають *гасінням люмінесценції*. Ймовірність безвипромінювальних переходів залежить від багатьох факторів. Вона зростає, наприклад, при підвищенні температури (температурне гасіння), концентрації люмінесцентних молекул (концентраційне гасіння або самогасіння) чи домішок (домішкове гасіння). Гасіння люмінесценції залежить як від природи люмінесцентної речовини та її агрегатного стану, так і від зовнішніх умов.

Температурне гасіння відбувається внаслідок того, що з підвищенням температури збільшується безвипромінювальна втрата енергії збудженими молекулами. У деяких випадках воно зумовлене зміною в'язкості розчину, яка відбувається при зміні температури.

Домішкове гасіння розділяють на *нерезонансне* або *звичайне* (гасник прозорий у спектральній області люмінесценції) і *резонансне* (спектр поглинання гасника і спектр люмінесценції перекриваються). Нерезонансне гасіння відбувається в результаті зіткнень збуджених молекул люмінесцентної речовини з молекулами гасника. Особливістю резонансного гасіння є те, що в цьому випадку передача енергії збудженої молекули до молекули гасника може відбуватися без зіткнення, тобто на значній відстані (30–50 Å). Резонансне гасіння може супроводжуватися так званим *ефектом внутрішнього світлофільтра* – спотворенням спектра люмінесценції внаслідок селективного перепоглинання випромінювання матеріалом люмінофора.

Концентраційне гасіння являє собою окремий випадок резонансного гасіння, коли відбувається передача енергії збудженої молекули до незбудженої молекули тієї самої речовини. Частина таких перенесень енергії супроводжується її дисипацією, чим і пояснюється зменшення інтенсивності люмінесценції розчину. Імовірність перенесення енергії зростає зі зменшенням відстані між молекулами, тобто зі збільшенням концентрації. У деяких випадках явище концентраційного гасіння ускладнюється фізико-хімічними процесами – зміною ступеня дисоціації розчиненої речовини чи асоціацією молекул з утворенням димерів або більш складних сполук. При цьому часто димеризовані молекули не мають люмінесценції (або їх спектр інший, ніж у мономерів), і зменшення виходу в таких випадках може зумовлюватися двома причинами. По-перше, нелюмінесцентні димери можуть давати вищезгаданий "ефект світлофільтра" і, по-друге, можливе резонансне перенесення енергії від збуджених молекул до димеризованих.

1.4.1. Класифікація Вавилова

Вавилов С. І. запропонував класифікацією типів гасіння залежно від часу життя збудженого стану молекули. Він назвав *гасінням 1-го роду* процеси, які відбуваються протягом часу, набагато меншого за тривалість збудженого стану, у яких зменшення виходу люмінесценції викликане хімічною або фізико-хімічною дією на незбуджені молекули. Гасник спричиняє у молекулі деякі зміни, при яких поглинута енергія не випромінюється. У цьому випадку середня тривалість збудженого стану τ не змінюється. *Гасіння люмінесценції 2-го роду* – зменшення випромінювальної здатності внаслідок дії на *збуджені молекули*. Таке гасіння відбувається за час, порівнянний із часом збудженого стану, і полягає в передачі збудження від збудженої молекули до незбудженої нелюмінесцентної молекули гасника. Чим довше молекула перебуває у збудженому стані, тим більша ймовірність того, що вона за цей час провзаємодіє із молекулою-гасником. У цьому випадку випромінюватимуть переважно ті молекули, які короткий час перебувають у збудженому стані. Отже, таке гасіння супроводжується зменшенням τ .

1.4.2. Класифікація Льовшина

Згідно із класифікацією, запропонованою Льовшиним, розрізняють два типи процесів гасіння: зовнішнє гасіння і внутрішнє.

Зовнішнім гасінням названо процеси передачі енергії збуджених молекул незбудженим у результаті їх взаємодії без попереднього розміну енергії збудження на коливальні кванти, тобто без зв'язку із процесом установлення статистичної теплової рівноваги між збудженими молекулами й навколишнім середовищем. Зовнішнє гасіння не супроводжується зміною властивостей люмінесцентної молекули, її структури та внутрішньомолекулярних зв'язків, а також не змінює спектрів поглинання й люмінесценції молекул. Прикладами зовнішнього гасіння є домішкове і деякі види концентраційного гасіння.

Внутрішнє гасіння – це гасіння, викликане процесами, які відбуваються всередині самої молекули в результаті взаємодії її частин. До таких процесів можна віднести перетворення поглинутої енергії збудження в енергію коливань частин молекули і наступну передачу енергії в навколишнє середовище, перехід молекули при збудженні в нову модифікацію, або дисоціацію молекули.

При рекомбінаційній люмінесценції кристалів гасіння люмінесценції називають *внутрішнім*, якщо воно відбувається внаслідок безвипромінювальних переходів у центрі люмінесценції, і *зовнішнім*, коли гасіння обумовлено безвипромінювальною рекомбінацією носіїв заряду з іншими центрами. Температурне гасіння люмінесценції кристалофосфорів часто буває зовнішнім. Зовнішнє гасіння люмінесценції спостерігається також при введенні ряду домішок, що утворюють "центри гасіння", на яких відбувається безвипромінювальна рекомбінація.

1.5. ВИХІД ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ

Унаслідок гасіння частина енергії збудження губиться у безвипромінювальному каналі рекомбінації, що зменшує інтенсивність люмінесценції. Важливо мати уявлення про те, яка частина збудження перетворюється в люмінесценцію, а яка втрачається. Інтен-

сивність люмінесценції не може служити кількісною характеристикою певного люмінесцентного об'єкта, оскільки залежить від інтенсивності збудження. Більш однозначною характеристикою є *ефективність* або *вихід люмінесценції* – відношення енергії люмінесценції до поглинутої енергії збудження. Ця величина характеризує повноту перетворення енергії збудження в люмінесценцію. Означений таким чином вихід люмінесценції називають *енергетичним*. Як правило, вихід люмінесценції вимірюється у стаціонарних умовах і визначається як відношення відповідних потужностей.

Для фотолюмінесценції введено поняття *квантового виходу*, який дорівнює відношенню кількості випромінених квантів люмінесценції до кількості поглинутих квантів збудження. Квантовий вихід дорівнює енергетичному лише за умов резонансної фотолюмінесценції. У випадку стоксової фотолюмінесценції енергетичний вихід менший за квантовий, а для антистоксової фотолюмінесценції він дещо більший за квантовий. Зараз поняття квантового виходу розширено і на інші види збудження.

Наведене означення квантового виходу описує так званий *абсолютний квантовий вихід*. Коли абсолютне значення виходу люмінесценції отримати немає змоги, проте можна визначити у відносних одиницях його зміну залежно від будь-якого параметра (наприклад, площу під кривою $n_\nu(h\nu)$ при знаходженні спектра збудження), то кажуть про *відносний квантовий вихід*. Відповідно площа під кривою $r_\nu(h\nu)$ дозволяє оцінити *відносний енергетичний вихід*. Крім того, відносний енергетичний вихід описують і такі фотометричні величини, як сила світла і яскравість люмінесцентного джерела.

Як уже зазначалося, при рекомбінаційній люмінесценції у кристалах гасіння люмінесценції є внутрішнім (без участі сторонніх центрів) або зовнішнім (за участю центрів безвипромінювальної рекомбінації). Вихід люмінесценції (квантовий або енергетичний), який враховує втрату енергії збудження внаслідок обох типів гасіння, називається *зовнішнім виходом люмінесценції* (відповідно квантовим чи енергетичним). Якщо ж підраховувати лише втрати на внутрішнє гасіння, то можна визначити *внутрішній вихід люмінесценції*. Табличні значення квантового та енергетичного виходів для люмінофорів показують, як правило, зовнішній вихід люмінесценції.

При реальних вимірюваннях слід також зважати на те, що не всі кванти збуджувального світла, які потрапляють на зразок, будуть поглинатися в ньому (наприклад, унаслідок відбивання від зовнішньої поверхні), що частина люмінесцентних квантів не вийде за межі зразка внаслідок концентраційного гасіння і буде втрачена для експериментатора і т. д. Тільки врахувавши всі ці моменти, можна знайти істинний, тобто *фізичний вихід люмінесценції* речовини, що визначається лише співвідношенням випромінювальної та безвипромінювальної рекомбінації у речовині. В іншому разі говорять про так званий *технічний квантовий* або *енергетичний вихід*. Строго кажучи, якщо фізичний вихід люмінесценції є характеристикою речовини, то технічний вихід характеризує конкретний зразок. Часто технічний вихід називають *зовнішнім*, а фізичний *внутрішнім*.

Треба сказати, що при вимірюваннях квантового виходу розчинів, як правило, намагаються врахувати концентраційне гасіння – перенесення енергії між молекулами та перепоглинання випромінювання матеріалом зразка ("ефект внутрішнього світлофільтра"). Тому зменшення інтенсивності люмінесценції у концентрованих розчинах відображає значення технічного, а не зовнішнього виходу. Слід додати, що при одиничному зовнішньому квантовому виході перепоглинання не впливає і на технічний квантовий вихід.

Згідно із *законом Вавилова*, квантовий вихід не залежить від довжини хвилі збуджувального світла в широкій області спектра, проте швидко спадає в антистоксовій області, коли довжина хвилі збуджувального світла перевищує довжину хвилі максимуму спектра люмінесценції. Причина зменшення виходу поки що не з'ясована. Можливо, вихід у цій області не спадає, а зменшення I пов'язане з неактивним поглинанням, обумовленим домішками. Закон Вавилова справедливий для рідких і твердих люмінесцентних розчинів, молекулярних кристалів і кристалофосфорів при поглинанні збуджувального світла в активаторі.

Поняття квантового виходу доцільне й для інших типів збудження, при цьому кількість фотонів випромінювання відносять до кількості актів збудження. Наприклад, для хемілюмінесценції ефективність трактується як кількість квантів хемілюмінесценції на один акт відповідного хімічного перетворення [3]. Для елект-

ролюмінесценції квантовим виходом є відношення кількості випромінених фотонів до кількості електронів, що пройшли крізь зразок. Для різних типів радіоломінесценції квантовий вихід є відношенням кількості люмінесцентних фотонів до кількості поглинутих збуджувальних частинок – рентгенівських або γ -квантів, іонів, електронів, α -частинок тощо.

Енергетичний вихід люмінесценції не може перевищувати одиницю, це впливає із закону збереження енергії. Квантовий же вихід обмежується тільки енергією збудження. Якщо в результаті акту збудження люмінофору надається енергія, яка дорівнює енергії люмінесцентного кванта $h\nu_{\text{л}}$ або ненабагато її перевищує, то квантовий вихід не буде більшим за одиницю. У випадку ж, коли люмінофор отримує енергію, яка значно перевищує $h\nu_{\text{л}}$, її може вистачити на утворення кількох люмінесцентних квантів. Механізм утворення кількох квантів з однієї збуджувальної частинки пов'язаний із вторинними процесами, що відбуваються після поглинання частинки достатньо великої енергії. Подібне явище є характерним для радіоломінесценції, де енергія збуджувальних частинок є великою.

1.6. КІНЕТИКА ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ

Кінетика загасання спонтанної люмінесценції у найпростішому випадку описується експоненціальним законом

$$I = I_0 \exp(-t/\tau),$$

де I_0 і I – інтенсивності люмінесценції відповідно у початковий момент часу і через час t ; τ – середній час життя збудженого стану.

У випадку, коли ймовірність безвипромінювальних переходів є малою, τ рівний оберненому значенню ймовірності A спонтанного випромінювального переходу за одиницю часу. Якщо квантовий вихід люмінесценції менший за одиницю, то $1/\tau = A + q$, де q – ймовірність безвипромінювальної втрати енергії електронного збудження. У цьому випадку експоненціальний закон загасання зберігається тільки при $q = \text{const}$. Коли ж q залежить від часу (наприклад, якщо гасіння визначається дифузійним зближенням молекул люмінесцентної речовини і гасника при індук-

тивно-резонансному або обмінному механізмі передачі енергії), загасання люмінесценції не є експоненціальним. Відхилення від експоненціальної залежності може виникати також при люмінесценції речовини великої товщини, коли спектри люмінесценції і поглинання перекриваються; тоді явища реабсорбції і переви-промінювання призводять до затягування люмінесценції.

При великій потужності збудження може виникнути інверсія населеності в речовині, коли на нижніх коливальних рівнях збудженого електронного стану виявляється більше частинок, ніж на коливальних рівнях основного електронного стану. У цьому випадку спостерігається ефект підсилення світла, який призводить до зміни спектрального складу люмінесценції, її яскравості, кінетики і кутового розподілу. Така люмінесценція називається *суперлюмінесценцією*.

За умови, коли ймовірність безвипромінювальних переходів є сталою протягом усього часу збудженого стану, середній час життя збудженого стану τ і вихід люмінесценції η пропорційні одне одному, причому $1/\tau = 1/\tau_0 + q$, $\eta = \eta_0\tau/\tau_0$, де q – ймовірність безвипромінювальних переходів (y c^{-1}), η_0 – вихід і τ_0 – час життя за відсутності безвипромінювальних переходів відповідно.

Кінетика метастабільної люмінесценції після припинення збудження у випадку схеми переходів з одним метастабільним рівнем (див. α -перехід на рис. 1, в) визначається *сумою двох компонент*:

$$I(t) = C_1 \exp(-t/\tau_1) + C_2 \exp(-t/\tau_2),$$

причому час життя τ_1 на рівні випускання S_1 (перехід $S_1 \rightarrow S_0$) і час життя τ_2 на метастабільному рівні (перехід $T \rightarrow S_1$) залежать від ймовірностей випромінювальних і безвипромінювальних переходів, а передекспоненціальні множники C_1 і C_2 , крім того, і від початкового стану молекул. Ймовірність W безвипромінювального переходу з метастабільного рівня на рівень випускання (див. рис. 1, в) при поглинанні енергії теплового руху залежить від абсолютної температури T :

$$W = W_0 \exp(-\Delta\varepsilon/k_B T),$$

де $\Delta\varepsilon$ – глибина метастабільного рівня 4 відносно рівня 3 (див. рис. 1, в). У зв'язку з цим час загасання метастабільної люмінесценції різко залежить від температури, на відміну від спонтанної, у якій температурна залежність проявляється тільки через гасіння.

У найпростішому випадку *кінетика рекомбінаційної люмінесценції* описується рівнянням бімолекулярної реакції, розв'язок якого приводить до *гіперболічного закону загасання*:

$$I = I_0 / (1 + pt)^2,$$

де p – стала.

Кінетика люмінесценції кристалофосфорів є складною і визначається ймовірностями випромінювальних і безвипромінювальних переходів, ймовірностями захоплення і звільнення електронів і дірок із пасток. Досить часто у широкому діапазоні часу кінетика загасання люмінесценції апроксимується гіперболою Беккереля:

$$I = I_0 / (1 + pt)^\alpha,$$

де $1 < \alpha \leq 2$.

Після увімкнення збуджувального світла спостерігаються процеси наростання яскравості люмінесценції, пов'язані з накопиченням електронів на пастках. Залежно від умов, зокрема від глибини пасток і температури, загасання люмінесценції кристалофосфорів може продовжуватись від приблизно 10^{-8} с до декількох годин. Під час безвипромінювальних процесів скорочується час загасання люмінесценції і зменшується її вихід.

При вивченні люмінесценції кристалофосфорів необхідно враховувати також звільнення електронів із пасток під дією збуджувального світла (так звана висвічувальна дія світла). Енергія, накопичена електронами на пастках (запасена світлосума), може бути звільнена при нагріванні кристалофосфору. Метод термо-висвічування застосовується для дослідження енергетичного спектра рівнів захоплення.

1.7. ПОЛЯРИЗАЦІЯ ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ

Люмінесцентне випромінювання багатьох об'єктів є повністю або частково, лінійно або циркулярно поляризованим унаслідок анізотропії елементарних актів поглинання або випускання квантів світла у процесі люмінесценції. Якщо люмінесцентне середовище є макроскопічно анізотропним, то випромінювачі (атоми, молекули, іони) мають переважну орієнтацію

моментів, яка і визначає поляризацію люмінесценції. Анізотропія у середовищі може бути і наведеною; остання виникає у результаті спрямованої орієнтації випромінювачів у зовнішньому полі (електричному, магнітному), а також за умови анізотропного збудження – поляризованим світлом.

Поляризована люмінесценція кількісно характеризується ступенем поляризації

$$P = (I_1 - I_2)/(I_1 + I_2)$$

або ступенем анізотропії

$$r = (I_1 - I_2)/(I_1 + 2I_2) = 2P/(3 - P),$$

де I_1 і I_2 – інтенсивності взаємно перпендикулярних поляризованих компонент люмінесценції. В анізотропних середовищах вони відповідають максимальній і мінімальній компонентам, у випадку ізотропних – паралельно і перпендикулярно поляризованим відносно вектора напруженості збуджувального електричного поля компонентам. Для лінійно поляризованого світла $P = r = 1$, для неполяризованого $P = r = 0$, для проміжних випадків $P \neq r$. Величина r є відношенням інтенсивності поляризованої частини випромінювання до повної інтенсивності, яка враховує усі три поляризовані компоненти, тому r властива адитивність ($r = \Sigma r_i I_i / \Sigma I_i$, де I_i – інтенсивність люмінесценції з анізотропією r_i), що часто зручно використовувати для розрахунків.

При збудженні навіть ізотропного середовища лінійно поляризованим світлом люмінесценція буде частково поляризованою, оскільки в газі орієнтація наведеного дипольного моменту збуджених атомів визначатиметься поляризацією збудження, а серед молекул газу чи розчину збуджуватимуться насамперед ті, власний дипольний момент яких зорієнтований у напрямку коливань вектора напруженості електричного поля. Деполяризація системи буде зумовлена броунівським обертанням осцилятора у в'язкому середовищі, що відбувається за час життя збудженого стану τ . Крім того, деполяризація може виникати і через міжмолекулярний обмін енергією збудження серед хаотично розподілених у розчині молекул, що призводить до втрати початкової орієнтації лінійних осциляторів збуджених молекул.

Для розчинів зв'язок між ступенем поляризації і величинами τ , η і T дається *формулою Перрена*

$$\frac{1}{P} = \frac{1}{P_0} + \left(\frac{1}{P_0} + \frac{1}{3} \right) \tau \frac{RT}{\eta},$$

де v – молекулярний об'єм; R – кінетична газова стала; P_0 – граничний ступінь поляризації, що відповідає в'язкості $\eta = \infty$. Гранична поляризація залежить від довжини хвилі збуджувального світла, від концентрації розчину і, деякою мірою, від властивостей розчинника.

Дослідження поляризованої люмінесценції дозволяють отримати інформацію про будову і структуру елементарних випромінювачів – атомів і молекул речовини в різних агрегатних станах, про взаємодію випромінювачів між собою і навколишнім середовищем.

Література до розділу 1

1. *Droosbroeck van, W.* Photon-Radiative Recombination of Electrons and Holes in Germanium / W. van Roosbroeck, W. Shockley // Phys. Rev. – 1954. – Vol. 94, № 6. – P. 1558–1560.
2. *Волькенштейн, Ф. Ф.* Радиало-рекомбинационная люминесценция полупроводников / Ф. Ф. Волькенштейн, А. Н. Горбань, В. А. Соколов. – М. : Наука, 1976.
3. *Левшин, В. Л.* Фотолюминесценция жидких и твердых тел / В. Л. Левшин. – М. ; Л. : Гос. изд-во технико-теоретической л-ры, 1951.
4. Люминесцентный анализ / под ред. М. А. Константиновой–Шлезингер. – М. : Физматгиз, 1961.
5. Оптические измерения / А. М. Борбат, И. С. Горбань, Б. А. Охрименко и др. – К. : Техніка, 1967.
6. *Островский, И. В.* Акустолюминесценция – новое явление акустооптики / И. В. Островский // Соросовский образовательный журнал. – 1998. – Т. 6, № 1. – С. 95–102.
7. *Островский, И. В.* Акустолюминесценция и дефекты кристаллов / И. В. Островский. – К. : Вища шк., 1993.
8. *Шишловський, О. А.* Експериментальна оптика / О. А. Шишловський. – К. : Рад. шк., 1958.

РОЗДІЛ 2

ОСНОВНІ МЕХАНІЗМИ ВИПРОМІНЮВАЛЬНОЇ РЕКОМБІНАЦІЇ У НАПІВПРОВІДНИКАХ

Безпосереднім результатом будь-якого із процесів збудження є виникнення вільних носіїв одного або двох типів (електронів і дірок). Отже, рекомбінації можуть передувати дифузія носіїв, прискорення їх, захоплення пастками і т. д. Слід розрізняти кілька можливих процесів, заключним етапом яких є рекомбінація.

1. Може мати місце кулонівська взаємодія електронів із позитивними дірками і наступний міжзонний перехід. Перехід буде прямим або непрямым залежно від особливостей зонної структури.
2. У результаті кулонівської взаємодії збуджених електрона й дірки, що знаходяться у відповідних енергетичних зонах, може утворитися екситон. Тоді або з'явиться можливість спостерігати екситонне випромінювання, або екситон буде дифундувати до центра або дефекту і передасть цій локалізованій системі свою енергію, яка потім вивільниться у вигляді електромагнітного кванта.
3. Завдяки кулонівській взаємодії як електрон, так і дірка чи обидва носії одночасно можуть бути захоплені дефектом або домішкою, унаслідок чого в цій системі відбудеться рекомбінація.

2.1. ЗОННО-ЗОННА ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ

Рекомбінація вільних електрона і дірки (міжзонні переходи) може супроводжуватися люмінесценцією, яку називають *зонно-зонною*, *власною* або *крайовою*. Механізми зонно-зонного випромінювання, як і зонно-зонного поглинання,

дещо відрізняються у прямозонному й непрямоzonному напівпровідниках.

2.1.1. Прямі міжзонні переходи

У прямоzonному напівпровіднику, де головні екстремуми енергії $E(\vec{k})$ валентної зони і зони провідності знаходяться в одній і тій самій точці зони Бріллюена, оптичні переходи електрона зі збереженням імпульсу зв'язують стани, які мають однакові значення k . Строго кажучи, закон збереження імпульсу вимагає реалізації рівності

$$\vec{k}_i + \vec{k}_\lambda = \vec{k}_f,$$

де $\vec{k}_{i,f}$ – початковий і кінцевий стани електрона відповідно, $\vec{k}_\lambda$ – імпульс фотона. Абсолютне значення імпульсу фотона $k_\lambda = 2\pi/\lambda$ є значно меншим розмірів зони Бріллюена $k_a = 2\pi/a$, де a – стала ґратки Браве, оскільки довжина оптичної хвилі $\lambda \gg a$. Тому на діаграмі $E(\vec{k})$ відрізки прямих (стрілки), проведених між точками початкових (i) і кінцевих (f) станів, виглядають вертикальними, а відповідні переходи зветься *прямими*.

До прямих належать переходи двох типів: прямі дозволені і прямі заборонені. Правила відбору для оптичних переходів визначаються типами симетрії задіяних зон, а самі типи симетрії задаються просторовою групою симетрії кристала.

У моделі плоских хвиль, у якій електронні стани описуються функціями Блоха і кулонівська взаємодія між електроном і діркою не береться до уваги, теорія дає вираз для коефіцієнта поглинання α_1 при прямих дозволених переходах [10]:

$$\alpha_1(h\nu) = B \frac{(h\nu - \varepsilon_g)^{1/2}}{h\nu}, \quad (2.1)$$

де ε_g – ширина забороненої зони напівпровідника, а стала B розраховується за формулою

$$B = \frac{2e^2 (m_r^*)^{3/2}}{nch^2 m^2} |P_{if}^\alpha|^2,$$

де m_r^* – приведена ефективна маса: $1/m_r^* = 1/m_e^* + 1/m_h^*$ (m_e^* і m_h^* – ефективні маси електрона і дірки відповідно); n – показник заломлення, $|P_{if}^\alpha|$ – матричний елемент переходу зі стану i у стан f .

Застосувавши співвідношення ван Русбрека–Шокклі (1.2), можна обчислити швидкість випромінювальної рекомбінації:

$$R(h\nu) = B_1 \frac{(h\nu)^2 (h\nu - \varepsilon_g)^{1/2}}{\left(\exp \frac{h\nu}{kT} - 1\right)}. \quad (2.2)$$

Якщо знехтувати спектральною залежністю показника заломлення n , то коефіцієнт

$$B_1 = \frac{32\pi^2 n^3}{h^3 c^3} B = \frac{64\pi^2 n^2 e^2 (m_r^*)^{3/2}}{h^5 c^4 m^2} |P_{if}^\alpha|^2$$

є величиною, яка від $h\nu$ не залежить.

Із формули (2.2) випливає, що випромінювання повинно мати поріг із боку низьких енергій при $h\nu = \varepsilon_g$. При зростанні швидкості збудження, а також при збільшенні температури заповнюються більш високі стани в зоні, обумовлюючи випромінювання при більш високих енергіях фотонів. Таким чином, для рекомбінації вільних носіїв характерним є залежний від температури високоенергетичний хвіст, тоді як низькоенергетичний край є круто обрізаним на $h\nu = \varepsilon_g$ (рис. 5).

Теоретичний спектр випромінювання $R(h\nu)$ на рис. 5 є відмінним від експериментально отриманої залежності спектральної густини випромінювання n_ν . У короткохвильовій області експериментальний спектр спотворюється перепоглинанням випромінювання у зразку. Наявність довгохвильової частини смуги люмінесценції при $h\nu < \varepsilon_g$ обумовлена відмінністю реального спектра поглинання (див., наприклад, рис. 32 у розділі 3), для якого характерний урбахівський "хвіст", від теоретичного, поданого формулою (2.1).

При пониженні температури ширина забороненої зони збільшується, відповідно спектр власної люмінесценції зміщується в бік

великих енергій (рис. 6). Зазначимо, що власна смуга помітно звужується, що пояснюється зменшенням внеску у люмінесценцію електронів із великою кінетичною енергією ("гарячих" електронів).

Інтенсивність смуг люмінесценції при нагріванні знижується, оскільки зі збільшенням температури активуються процеси без-випромінювальної рекомбінації (детальніше див. у розділі 3).

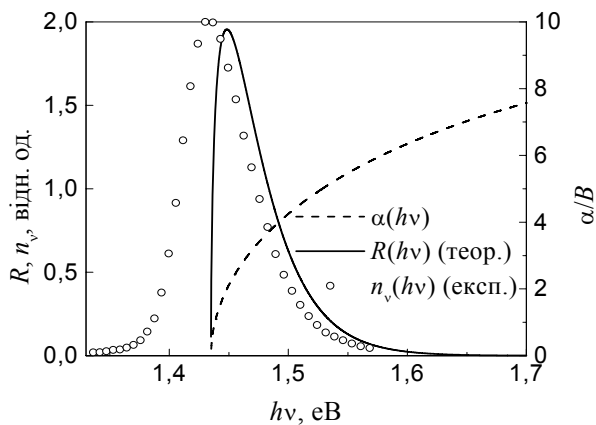


Рис. 5. Теоретичні залежності спектрів поглинання $\alpha(h\nu)$ і випромінювання $R(h\nu)$ для GaAs, обчислені за формулами (2.1) і (2.2) та експериментальна залежність n_v

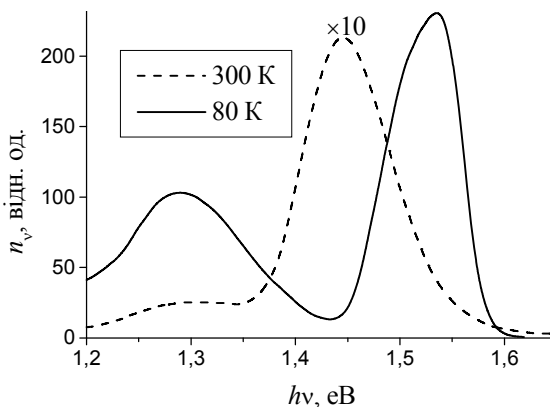


Рис. 6. Спектр фотоліумінесценції зразка GaAs<Sn> при різних температурах (власна смуга змінює положення, домішкова (~1,3 eV) залишається на місці)

У випадку прямих заборонених переходів маємо більш круту залежність α'_1 від $h\nu$ [10]:

$$\alpha'_1(h\nu) = B' \frac{(h\nu - \varepsilon_g)^{3/2}}{h\nu}.$$

2.1.2. Непрямі міжзонні переходи

У напівпровіднику з непрямою забороненою зоною при оптичних переходах мають протікати проміжні процеси, які забезпечують закон збереження імпульсу (рис. 7). Дуже поширеним проміжним процесом є електронно-фононна взаємодія, у результаті якої поглинається або випромінюється квант коливального руху атомів кристала – фонон.

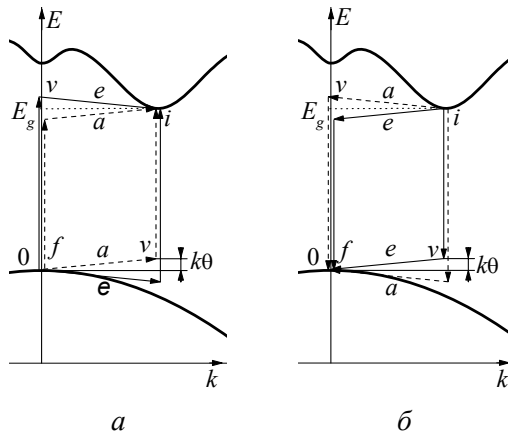


Рис. 7. Поглинальні (а) і випромінювальні переходи (б) у непрямозонному напівпровіднику

Імовірність оптичного переходу із поглинанням фонона (а) пропорційна квантовому числу фононів N_q , яке визначається за формулою статистики Бозе–Ейнштейна:

$$N_q = \frac{1}{e^{\theta/T} - 1},$$

де θ – енергія фонона за температурною шкалою Кельвіна.

Імовірність оптичного переходу з емісією фонона (e) пропорційна $(N_q + 1)$.

При високих температурах, коли $T \gg \theta$ і $N_q \gg 1$, переходи із поглинанням і емісією фонона приблизно рівномірні. Але при низьких температурах, коли $T \ll \theta$ і $N_q \ll 1$, переходи з емісією фонона домінують.

При квантово-механічному описі непрямих переходів використовується друге наближення теорії збурень, за яким оптичний перехід із початкового стану (i) в кінцевий стан (f) розглядається як двоступеневий, тобто через проміжний (віртуальний) стан (v). Наприклад, на першому етапі в результаті електронно-фотонної взаємодії відбувається вертикальний оптичний перехід ($i \rightarrow v$), а на другому, у результаті електронно-фононної взаємодії, – майже горизонтальний перехід із невеликою зміною енергії і зміною імпульсу на величину, що відповідає відстані між екстремумами задіяних зон. Перший та другий етапи можуть мінятися місцями. Отже, загалом можна уявити чотири шляхи переходу ($i \rightarrow f$): 1 – електронно-фотонна взаємодія $\rightarrow$ поглинання фонона, 2 – електронно-фотонна взаємодія $\rightarrow$ емісія фонона, 3 – електронно-фононна взаємодія із поглинанням фонона $\rightarrow$ електронно-фотонна взаємодія, 4 – емісія фонона $\rightarrow$ електронно-фотонна взаємодія. Усі вони – це лише форма опису електронно-фотонно-фононної взаємодії, який із погляду фізики є одним процесом, а поетапний розгляд її – результат штучності апарату квантової механіки.

У випадку люмінесценції оптичний перехід, який супроводжується випромінюванням фонона, має меншу енергію, ніж ширина забороненої зони, $h\nu_{\min} = \varepsilon_g - k_B\theta$, тоді як при поглинанні фонона виникає фотон із більшою енергією, не меншою ніж $\varepsilon_g + k_B\theta$, який може бути знову легко поглинутий напівпровідником.

При поглинанні світла оптичний перехід, який супроводжується емісією фонона, відбувається за умови $h\nu \geq \varepsilon_g + k_B\theta$, а перехід із поглинанням фонона може мати місце при енергіях фотона, менших за ε_g : $h\nu \geq \varepsilon_g - k_B\theta$.

Коефіцієнт поглинання світла із поглинанням фонона для дозволених зонно-зонних переходів має такий вигляд [8]:

$$\alpha_2^{(-)} = \frac{B_2}{h\nu} \left(\exp \frac{\theta}{T} - 1 \right)^{-1} (h\nu - \varepsilon_g + k_B \theta)^2.$$

За теорією ван Русбрека-Шокклі (1.2) відповідна швидкість рекомбінації, яка протікає з емісією фонона, описується формулою

$$R^{(+)}(h\nu) \sim \frac{1}{\exp(\theta/T) - 1} \frac{h\nu (h\nu - \varepsilon_g + k_B \theta)^2}{\exp \frac{h\nu}{kT} - 1}. \quad (2.3)$$

Коефіцієнт поглинання світла з емісією фонона для дозволених зонно-зонних переходів має вигляд

$$\alpha_2^{(+)} = \frac{B_2}{1 - e^{-\theta/T}} \frac{(h\nu - \varepsilon_g - k_B \theta)^2}{h\nu}.$$

Відповідно швидкість рекомбінації $R^{(-)}(h\nu)$, яка протікає з поглинанням фонона (зворотний процес), знаходиться з виразу

$$R^{(-)}(h\nu) \sim \frac{1}{1 - \exp(-\theta/T)} \frac{h\nu (h\nu - \varepsilon_g - k_B \theta)^2}{\exp \frac{h\nu}{kT} - 1}.$$

Якщо непрямі переходи заборонені правилами відбору, то спектр коефіцієнта поглинання описується формулою

$$\alpha'_2 \sim (h\nu - \varepsilon_g \pm k_B \theta)^3,$$

де знак "+" береться при поглинанні фонона і "-" при емісії.

У будь-якому разі повний коефіцієнт поглинання α дається сумою коефіцієнтів з емісією $\alpha^{(+)}$ та поглинанням $\alpha^{(-)}$ фононів:

$$\alpha = \alpha^{(+)} + \alpha^{(-)}.$$

2.1.3. Внутрішньозонні переходи

Для повноти картини слід згадати такий екзотичний механізм зонно-зонної випромінювальної рекомбінації як випромінювальні переходи між підзонами важких і легких дірок валентної зони у напівпровіднику. Ці переходи ще називаються "випромінюванням гарячих легких дірок", оскільки для створення

нерівноважного розподілу між легкими та важкими дірками необхідне електричне поле. Випромінювальні переходи такого типу були виявлені в Ge.

На поверхні *n*-Ge є інверсійний шар завтовшки порядку 10^{-5} см (рис. 8). Енергія поверхневого потенціалу цього шару може складати близько 0,3 еВ. Це дає значення середньої напруженості електричного поля, що дорівнює $3 \cdot 10^4$ В/см. У рівноважному стані всі рівні валентної зони лежать нижче від рівня Фермі, тобто заповнені електронами. Коли дірки інжектуються в поле інверсійного шару (наприклад, електричним імпульсом, який вибиває валентні електрони із приповерхневої області зразка), важкі дірки підзони V_h набувають швидкості близько 10^6 см/с. Отже, вони проходять інверсійний шар за 10^{-11} с, що забезпечує у середньому 10 зіткнень із ґраткою. Легкі ж дірки, які у 8 разів рухливіші за важкі, зазнають менше зіткнень. Тому легкі дірки прискорюються до більших кінетичних енергій, ніж важкі. Рис. 8 відповідає випадку, коли легка дірка не зазнала зіткнень і зберегла свою загальну енергію відносно рівня Фермі в інверсійному шарі. Через криvizну зони (тобто через внутрішнє поле) легка дірка ефективно збільшує свою кінетичну енергію відносно "стелі" валентної зони. Електрон із підзони важких дірок може здійснити випромінювальний прямий перехід на гарячу легку дірку.

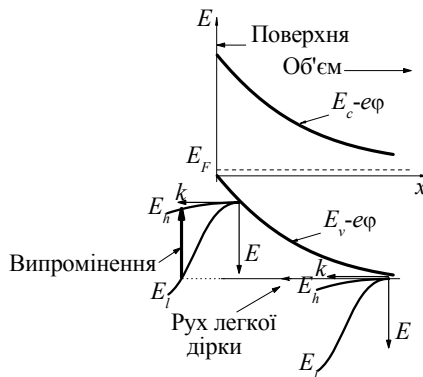


Рис. 8. Випромінювальні переходи гарячих дірок в Ge, інжекттованих в інверсійному шарі; $E(x)$ – електронна енергія на границях зони провідності і валентної зони, $E(k)$ – енергетична діаграма дірок поблизу поверхні ($x \approx 0$) та у глибині напівпровідника [8]

Отриманий спектр випромінювання (рис. 9) має максимум на $\sim 6,6$ мкм (0,19 еВ), що відповідає переходам в області $E(k)$ -простору, де підзони V_h і V_l стають паралельними, тобто $(dE/dk)_l = (dE/dk)_h$.

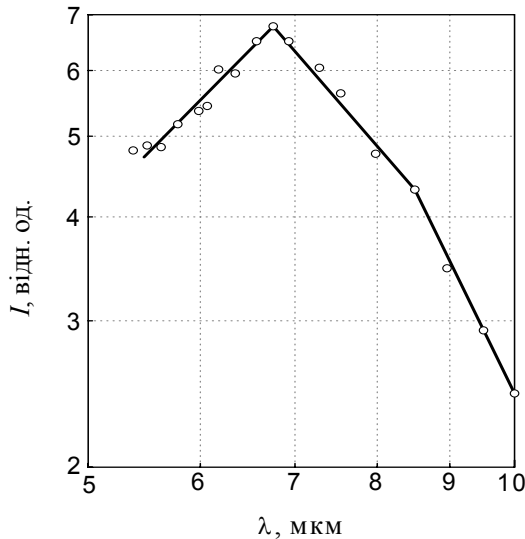


Рис. 9. Спектр випромінювання внутрішньозонних переходів на поверхні кристала Ge [8]

2.2. ЕКСИТОННА РЕКОМБІНАЦІЯ

Екситон – це елементарне електрично нейтральне збудження в напівпровідниках і діелектриках, пов'язане з утворенням електронно-діркової пари, яка може переміщуватися у кристалі, отже, розглядається як квазічастинка з певним значенням енергії й імпульсу.

Запропоновано дві моделі екситону: модель Френкеля і модель Ваньє–Мотта.

Екситон Френкеля реалізується в молекулярних кристалах, у яких хімічний зв'язок усередині молекули значно сильніший, ніж зв'язок молекул між собою. Тому міжмолекулярну взаємодію можна розглядати як збурення станів окремих молекул, яке приво-

дить до переміщення елементарного оптичного збудження у кристалі. У цій моделі електрон і дірка сильно зв'язані між собою і розміщені на одному й тому самому вузлі кристалічної ґратки.

Екситон Ваньє–Мотта являє собою слабо зв'язану електронно-діркову пару, причому відстань між електроном і діркою значно більша від сталої кристалічної ґратки. Надалі будемо мати на увазі лише екситони цього типу, які властиві саме напівпровідниковим кристалам.

Як і в атомі водню, *зв'язаним* станам електрона масою m_e^* і дірки масою m_h^* відповідають від'ємні значення енергії, позитивним значенням енергії відповідають *незв'язані* стани екситону.

2.2.1. Зв'язані електронно-діркові пари (екситони)

Утворення зв'язаних електронно-діркових пар (власне екситонів) у прямозонних напівпровідниках пояснює лінійчастий спектр поглинання з довгохвильового боку краю смуги власного поглинання.

Якщо трансляційний рух центра мас екситону описувати хвильовим вектором $\vec{k}_{ex}$, то енергія екситону E_{ex} визначається рівнянням

$$E_{ex} = \frac{\hbar^2}{2m_r^*} k_{ex}^2 + E_{ex}^l,$$

де m_r^* – зведена маса, E_{ex}^l – енергія зв'язку екситону, яку одержуємо з формули

$$E_{ex}^l = E_c - R / l^2,$$

тут E_c – енергія дна зони провідності, l – квантове число, R – ефективна стала Рідберга, рівна

$$R = R_0 \frac{m_r^*}{m\varepsilon^2}$$

($R_0 = 13,56$ еВ, ε – діелектрична стала, m – маса вільного електрона).

Для оптичних переходів, згідно із законом збереження імпульсу $\Delta \vec{k} = 0$, справедливе правило відбору $\vec{k}_{ex} = 0$. Тому енергія

утвореного екситону строго дискретна, й одержуємо лінійчастий спектр поглинання

$$h\nu = \varepsilon_g - R/l^2.$$

Однак є деяка ймовірність оптичних переходів із малими значеннями $\vec{k}_{ex}$, що приводить до певного розширення ліній у спектрі.

У випадку дозовлених (за властивостями симетрії зон) переходів їх імовірність зменшується з ростом квантового числа l таким чином:

$$|\phi_{0,l}(0)|^2 = \frac{1}{\pi a^3 l^3},$$

де a – ефективний борівський радіус, $a = a_B \frac{m}{m_r \varepsilon^2}$. При великих

значеннях l лінії перекриваються, що спричиняє суцільний спектр поглинання, який можна охарактеризувати густиною станів

$$\rho(E) = 2 \frac{dl}{dE} = \frac{l^3}{R}.$$

Практично у прямозонних напівпровідниках із дозовленими переходами спостерігається один максимум, що відповідає дозовленому переходу в найнижчий екситонний стан. Тонку структуру екситонного спектра поглинання (лінії для $l > 1$) можна виділити лише при наднизьких температурах (рис. 10).

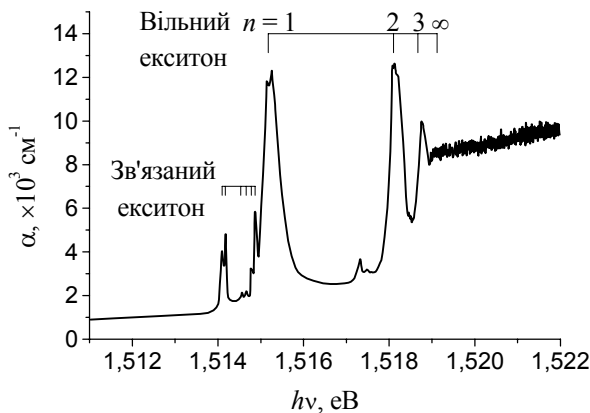


Рис. 10. Екситонне поглинання в GaAs. Спостерігаються лінії вільних екситонів та екситонів, зв'язаних із донорами [9]

У непрямозонному напівпровіднику закон збереження імпульсу вимагає, щоб перехід був доповнений випромінюванням фонона. Тоді енергія випроміненого фотона

$$h\nu = \varepsilon_g - R/l^2 - k_B\theta.$$

Зазначимо, що прямі переходи також можуть відбуватися з випромінюванням одного чи кількох фононів (переважно оптичних, які можливі й при $k=0$), але при цьому ймовірність переходу зменшується. Таким чином, вузький спектр випромінювання екситону може повторитися при дещо менших енергіях фотонів, таких, що

$$h\nu = \varepsilon_g - R/l^2 - mk_B\theta,$$

де m – кількість оптичних фононів, випромінених при переході. Зі збільшенням m знижується ймовірність переходу і слабшає відповідна лінія випромінювання (рис. 11). Такі лінії називаються *фононними повтореннями* лінії вільного екситону.

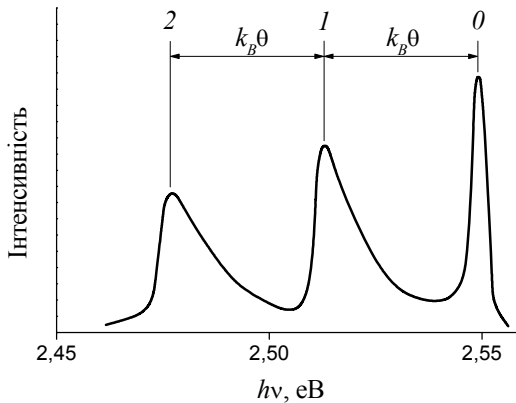


Рис. 11. Спектр фотолюмінесценції вільних екситонів у кристалі CdS при $T = 60$ К: 0 – випромінювальна рекомбінація вільного екситону без участі фононів; 1, 2 – випромінювання вільного екситону з народженням відповідно одного та двох фононів з енергією $k_B\theta$ (фононні повторення) [3]

У випадку переходів, заборонених через симетрію, тільки p -стани мають ненульові матричні елементи, які змінюються таким чином:

$$\left| \frac{\partial \phi_l(0)}{\partial r} \right|_0^2 = \frac{l^2 - 1}{3\pi l^5 a^5}.$$

Лінія, що відповідає $l=1$, відсутня. Такого типу поглинання спостерігається у кристалі Cu_2O при низьких температурах (рис. 12). Частоти ліній описуються емпіричним співвідношенням $\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 17,508 - 800/l^2$ при $l > 1$.

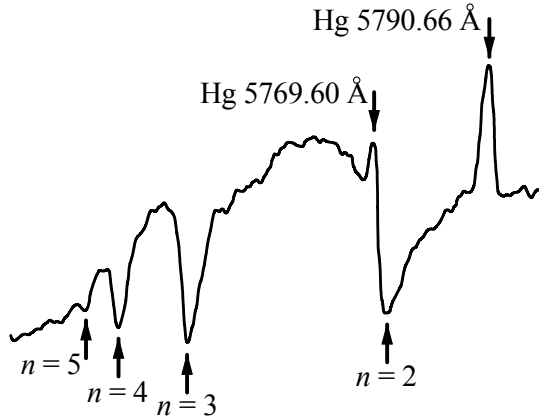


Рис. 12. Спектрографічний запис серії ліній екситонного поглинання кристала Cu_2O при 4 К. Для калібрування вказано дві жовті лінії випромінювання ртуті [5]

2.2.2. Незв'язані електронно-діркові пари (псевдоекситони)

Незв'язані стани електронно-діркової пари не є екситонами в широкому розумінні цього слова, оскільки не відповідають поняттю квазічастинки. Ці стани описуються рівнянням Шредінгера з позитивними значеннями $E_{ex} - E_c$ і характеризуються незамкненими орбітами носіїв заряду.

У випадку дозволених при $\vec{k} = 0$ оптичних переходів коефіцієнт поглинання набуває множника

$$|\phi_l(0)|^2 = \frac{2\pi\sqrt{R}}{(h\nu - \varepsilon_g)^{1/2}} \frac{1}{1 - \exp\left[-2\pi\sqrt{R/(h\nu - \varepsilon_g)}\right]},$$

тобто має вигляд

$$\alpha = \alpha_0 |\phi_l(0)|^2,$$

де α_0 – коефіцієнт поглинання без урахування екситонного вкладу.

Екситонна взаємодія найсильніше змінює фундаментальне поглинання поблизу порога ($h\nu = \varepsilon_g$), де величина α вже не рівна нулеві. При скінченних значеннях величини $(h\nu - \varepsilon_g)^{-1}$ запишемо

$$\alpha h\nu = A(h\nu - \varepsilon_g)^{1/2} \cdot F\left(\frac{h\nu - \varepsilon_g}{R}\right),$$

де $F \approx 3/2$ при $h\nu - \varepsilon_g = 20 R$ і поступово наближається до 1 при збільшенні $h\nu$. Множник F може бути близьким до 1 і в тих випадках, коли є суттєвим екранування кулонівської взаємодії вільними носіями або іонізованими домішками.

Як уже зазначалося (див. рис. 10), у GaAs спостерігається один екситонний максимум, який зумовлений народженням екситону зі зв'язаними електронно-дірковими станами. При енергіях, які перевищують енергію максимуму, крива поглинання узгоджується із теоретичною кривою для незв'язаних екситонних станів та дозволених переходів.

У випадку переходів, заборонених при $\vec{k} = 0$, коефіцієнт поглинання записується так:

$$\alpha h\nu = A' \frac{2\pi\sqrt{R}(h\nu - \varepsilon_g + R)}{1 - \exp\left[-2\pi\sqrt{R/(h\nu - \varepsilon_g)}\right]}.$$

При $h\nu - \varepsilon_g = 0$ поглинання не дорівнює нулю і коефіцієнт поглинання дорівнює $2\pi R^{3/2} A'$. При скінченних значеннях $h\nu - \varepsilon_g$ вираз для $\alpha h\nu$ можна подати так:

$$\alpha h\nu = A'(h\nu - \varepsilon_g)^{3/2} \cdot F\left(\frac{h\nu - \varepsilon_g}{R}\right),$$

де $F = 3/2$ при $h\nu - \varepsilon_g \approx 20 R$ і повільно наближається до одиниці при подальшому збільшенні $h\nu$.

Зворотний процес до розглянутого вище є випромінювальною рекомбінацією електрона і дірки. Імовірність спонтанного випромінювання (для дозволених переходів) описуватиме формула

$$R_{ex}(h\nu) \sim \frac{h\nu(h\nu - \varepsilon_g)^{1/2}}{\exp \frac{h\nu}{kT} - 1} F\left(\frac{h\nu - \varepsilon_g}{R}\right).$$

2.2.3. Екситонна молекула

Класичний екситон складається із двох частинок – одного вільного електрона й однієї вільної дірки. Проте можливе об'єднання трьох і більше частинок. Такі утворення зуться *екситонними комплексами*. Одним із них є екситонна молекула, що складається із двох електронів і двох дірок. Існування такої молекули виявлено за допомогою спектрів випромінювання кремнію. У відповідному процесі при рекомбінації випромінюється фотон з енергією

$$h\nu = \varepsilon_g - 2R/l^2 - E_{2x} - k_B\theta_t,$$

де E_{2x} – енергія зв'язку двох екситонів, $k_B\theta_t$ – енергія фонона типу t .

Електрон і дірка, що залишаються від квартету, або зберігаються у вигляді екситону, або інжектуються в зону провідності та валентну зону і створюють новий екситон.

На рис. 13 лінія D відповідає рекомбінації екситону з емісією поперечного оптичного (TO) фонона, M_1 – лінія випромінювання екситонної молекули, а M_2 і M_3 – її фононні повторення.

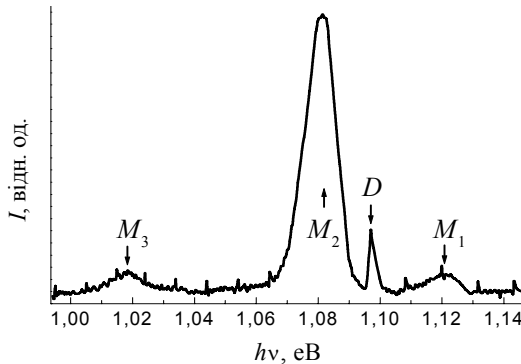


Рис. 13. Спектр випромінювання Si при ~ 3 К. По ординаті відкладено величину, пропорційну кількості фотонів на одиницю спектрального інтервалу [8]

2.2.4. Екситонно-домішкові комплекси

За наявності домішок у напівпровіднику можуть утворюватися *екситонно-домішкові комплекси*, що являють собою екситони, зв'язані на домішкових центрах. Інколи їх називають *зв'язаними екситонами*. Їх випромінювання складається з вузьких ліній з енергіями, меншими, ніж при рекомбінації вільного екситону, на величину енергії зв'язку екситону з домішкою $E_{зв}$:

$$h\nu = \varepsilon_g - R/l^2 - E_{зв} - mk_B\theta.$$

Енергія зв'язку залежить від глибини залягання домішки – донора (ε_d) або акцептора (ε_a).

Часто в одній і тій самій речовині існують як екситони, так і екситонно-домішкові комплекси. При низьких температурах (коли $k_B T < E_{зв}$) екситони здебільшого встигають зв'язатися на домішці і прорекомбінувати. Із цієї причини в низькотемпературних спектрах, як правило, лінії екситонно-домішкових комплексів домінують над лініями вільних екситонів (рис. 14).

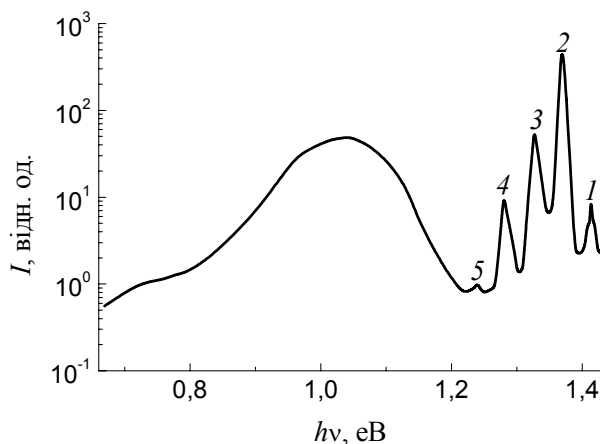


Рис. 14. Спектр фотолюмінесценції InP при 6 К. Пік 1 обумовлений рекомбінацією вільного екситону; лінії 2, 3, 4 і 5 належать до рекомбінації зв'язаного екситону з емісією 0, 1, 2 і 3 фононів відповідно [8]

При підвищенні температури зв'язок екситону з домішкою руйнується тим легше, чим менша величина $E_{зв}$. Тому у спектрах при нагріванні кристала лінії екситонно-домішкових комплексів зникають, натомість лінії вільних екситонів посилюються.

2.3. ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ ЗА УЧАСТЮ ДОМІШОК

Випромінювальні переходи в напівпровіднику часто відбуваються через домішкові рівні. Ці переходи можуть відбуватися як між рівнем і зоною, так і між двома рівнями одного або двох різних домішкових центрів, часто різної природи.

2.3.1. Переходи між зоною та домішковим рівнем

На рис. 15 показано можливі переходи між зонами й рівнями донорів та акцепторів напівпровідника.

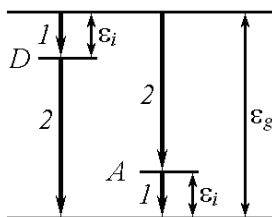


Рис. 15. Електронні переходи між зоною та рівнем домішки:
1 – низькоенергетичні переходи; 2 – високоенергетичні переходи

Як правило, енергетичні рівні основного стану легувальних домішок лежать поблизу однієї з енергетичних зон напівпровідника: рівень донора – поблизу дна зони провідності, рівень акцептора – вище верхньої границі валентної зони. Низькоенергетичні переходи, тобто переходи за участю "міlkих" енергетичних рівнів, при яких відбувається нейтралізація іонізованої легувальної домішки (тобто із зони провідності на донорний рівень

чи з рівня акцептора у валентну зону), а саме переходи типу *I* на рис. 15, ми не розглядатимемо; імовірність переходів цього типу з емісією фонона набагато більша за ймовірність випромінювальних переходів. При безвипромінювальній рекомбінації електрон спочатку захоплюється на збуджений рівень донора, а потім каскадно переходить на нижчі енергетичні рівні, випромінюючи фонон при кожному переході.

"Глибокими" називатимемо відносно високоенергетичні переходи із зони провідності на акцепторний рівень або з донорного рівня у валентну зону (тип 2 на рис. 15). При прямих переходах випромінюється фотон з енергією $h\nu \approx \varepsilon_g - \varepsilon_i$, при непрямих переходах – з енергією $h\nu \approx \varepsilon_g - \varepsilon_i - k_B\theta$, де $k_B\theta$ – енергія фонона.

Унаслідок принципу невизначеності хвильова функція локального центра у *k*-просторі має скінченний розмір, що залежить від ступеня локалізації атома центра у ґратці. Наприклад, для гідрогеноподібної домішки невизначеність хвильового вектора основного електронного стану оцінюють за [11], як $\Delta k \approx 1/(2a)$, де $a = a_0 \varepsilon m_0 / m^*$ – радіус електронної орбіти гідрогеноподібного атома в ґратці ($a_0 = 0,53 \text{ \AA}$ – радіус першої борівської орбіти вільного атома водню, ε – діелектрична проникність, m_0 – маса електрона і m^* – ефективна маса електрона або дірки для акцепторного і донорного центра відповідно).

Таким чином, переходи між зоною і домішковим станом можливі і при $k \neq 0$ (рис. 16). Через це спектр люмінесценції типу "зона-домішка" являє собою достатньо широку смугу (див., наприклад, рис. 6).

Зазначимо, що дуже сильною локалізацією у ґратці кристала характеризуються ізоелектронні* домішки, тому Δk для них становить величину, порівнянну з розмірами зони Бріллюена. Завдяки цьому вони за певних умов здатні інтенсивно люмінесціювати навіть у непрямозонному напівпровіднику, оскільки випромінювальна рекомбінація може відбуватися без участі фонона.

* *Ізоелектронна домішка* – домішка, атом якої має на зовнішній оболонці ту саму кількість електронів, що й атом, який вона заміщує у ґратці.

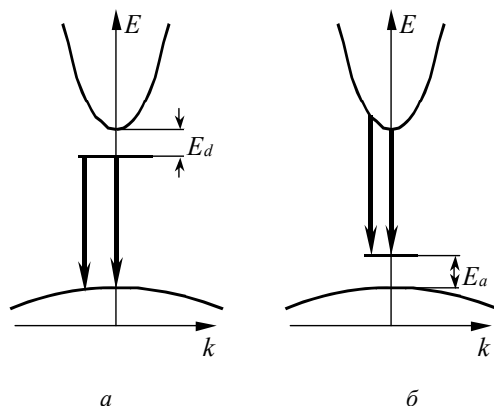


Рис. 16. Люмінесцентні переходи між донором і валентною зоною (а) та зоною провідності й акцептором (б) у прямозонному напівпровіднику

Контур смуги домішкової люмінесценції можна обчислити, застосувавши (1.2), якщо відомо спектр домішкового поглинання. Для негідрогеноподібних (глибоких) центрів у наближенні δ -подібного потенціалу домішкового центра коефіцієнт поглинання при електронних переходах із валентної зони на рівень центра описують формулою [11]:

$$\alpha(h\nu) \propto \frac{1}{nm^*} \left(\frac{h\nu}{E_i} - 1 \right)^{3/2} \left(\frac{h\nu}{E_i} \right)^{-3},$$

а при переходах із рівня центра в зону провідності

$$\alpha(h\nu) \propto \frac{1}{nm^*} \left(\frac{h\nu}{\varepsilon_g - E_i} - 1 \right)^{1/2} \left(\frac{h\nu}{\varepsilon_g - E_i} \right)^{-1},$$

де E_i – глибина залягання відповідного рівня відносно стелі валентної зони.

Теоретичні розрахунки показують, що коли у зоні провідності й на донорних станах є електрони, а у валентній зоні та на акцепторних рівнях – дірки, то ймовірність переходів "зона – зона" має бути в 4 рази більшою за ймовірність переходів між домішкою та зоною.

Експериментальне спостереження випромінювальних переходів між домішковими рівнями й більш віддаленою зоною можливе лише для напівпровідників із відносно низьким рівнем

легування. Збільшення концентрації домішок викликає утворення домішкових зон, які можуть змикатися із краями основних зон, у цьому випадку важко відрізнити, із якого початкового стану відбувся перехід – із високоенергетичного донорного рівня чи низькоенергетичного стану зони провідності.

На рис. 17 показано спектри домішкового випромінювання для зразків Si, легованих різними домішками. У рекомбінаційних переходах беруть участь два типи фононів, які забезпечують збереження імпульсу – *TA*- і *TO*-фонони. На спектрах позначки "*TA*" і "*TO*" відповідають енергіям $h\nu = \varepsilon_g - W_x - k_B\theta_{TA}$ і $h\nu = \varepsilon_g - W_x - k_B\theta_{TO}$.

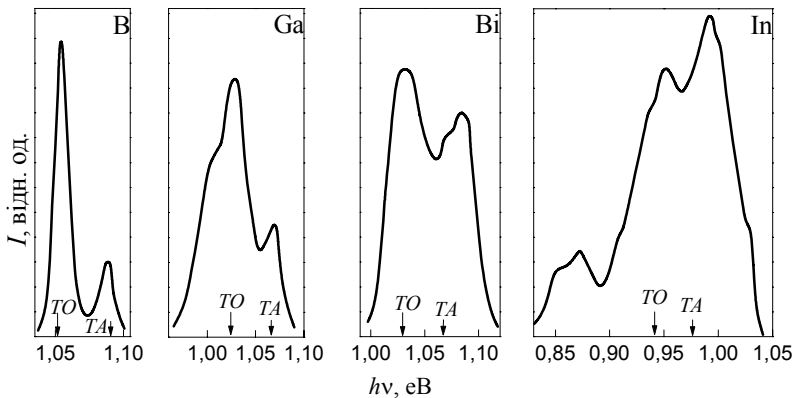


Рис. 17. Спектральний розподіл домішкової випромінювальної рекомбінації у Si, легованому різними домішками, при $T \sim 20$ К. Уздовж осі ординат відкладено величину, пропорційну кількості фотонів на одиницю спектрального інтервалу [8]

2.3.2. Внутрішньоцентрова люмінесценція

Домішкова люмінесценція може бути викликана переходами електрона зі збудженого до основного електронного стану домішкового центра люмінесценції і навпаки (рис. 18). При цьому, на відміну від випадку фотіонізації, заряд центра не змінюється. Збуджений рівень може міститися як у дозволеній, так і в забороненій зонах.

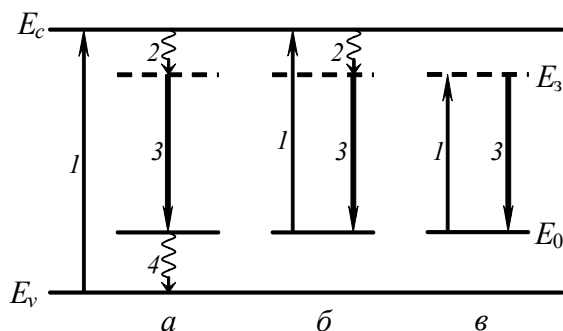


Рис. 18. Внутрішньоцентрова люмінесценція при зонно-зонному збудженні (а), збудженні переходом "основний стан – зона провідності" (б) і резонансному збудженні (в). Стрілками позначено електронні переходи: 1 – збудження люмінесценції; 2 – захоплення вільного електрона на збуджений рівень центра; 3 – випромінювальний перехід центра зі збудженого в основний стан; 4 – рекомбінація зв'язаного на основному рівні електрона з вільною діркою

Хімічний елемент, який як домішка вводиться у кристалічну ґратку при утворенні кристалофосфорів, називається *активатором*. Атоми активатора разом з атомами, які їх оточують, а іноді разом із дефектами ґратки (наприклад, вакансіями у кристалічній ґратці) чи іншими домішками (співактиваторами) й утворюють центри люмінесценції кристалофосфорів.

Концентрація активатора зазвичай є невисокою – від 0,005 до 13 атомних процентів. При збільшенні вмісту активатора в люмінофорі вище певної межі відбуватиметься концентраційне гасіння люмінесценції.

Спектр люмінесценції, як правило, є характерним для кожного активатора у цій кристалічній ґратці. У ряді випадків вдається встановити зв'язок між спектрами поглинання і люмінесценції активатора у кристалічній ґратці і спектрами відповідних вільних атомів чи іонів. Якщо у кристалофосфор уведено кілька активаторів, то в найпростішому випадку спектр люмінесценції складається зі смуг, які відповідають кожному з активаторів. Однак співвідношення інтенсивностей смуг, крім концентрацій активаторів, визначається також передачею енергії від одного активатора до іншого і залежить від температури та інтенсивності збуджувального світла. У

деяких випадках спостерігається тісніша взаємодія активаторів з утворенням складних центрів люмінесценції.

Якщо знехтувати впливом фононів, то в результаті внутрішньоцентрового переходу має випромінюватися фотон з енергією

$$h\nu = E_3 - E_0,$$

де E_0 і E_3 – енергетичні положення відповідно основного й першого електронного збудженого станів.

У випадку глибоких центрів ширина смуги може бути досить великою (значно перевищувати $k_B T$) унаслідок сильної електронно-фононної взаємодії, характерної для глибоких центрів.

При гелієвих температурах можна спостерігати тонку структуру смуги випромінювання, пов'язану з випромінювальними переходами за участю кількох електронних збуджених станів. А якщо електронно-фононна взаємодія є слабкою, то у спектрах проявляються й коливальні моди у вигляді фононних повторень вузької електронної смуги. Із підвищенням температури така структура зникає внаслідок фононного розмиття.

У загальному випадку можна описати вплив електронно-коливальної взаємодії на спектри внутрішньоцентрової люмінесценції, застосувавши метод конфігураційної діаграми.

На рис. 19 схематично показано основний і збуджений стани центра люмінесценції із коливальними рівнями однієї нормальної моди. Індексом a та b тут позначено електронні, а n і m – коливальні квантові числа відповідно в основному і збудженому станах.

В адиабатичному наближенні ймовірність оптичного переходу між станом bm і an описується виразом

$$P_{bm,an} \sim \left| \langle \psi_{an}(\vec{r}, q) | H | \psi_{bm}(\vec{r}, q) \rangle \right|^2 \approx \sigma_{\text{ел}}(\tilde{q}) \cdot P_{qnm},$$

де $\sigma_{\text{ел}}$ – ймовірність електронного переходу, $\tilde{q}$ – середнє значення нормальної координати q . Коливальний інтеграл перекриття P_{qnm} можна знайти за формулою [6]:

$$\sqrt{P_{qnm}} = \left| \langle \chi_{an}(q) | \chi_{bm}(q) \rangle \right| = e^{-\lambda/2} \left(\frac{m!}{n!} \right)^{1/2} \lambda^{(n-m)/2} L_m^{n-m}(\lambda).$$

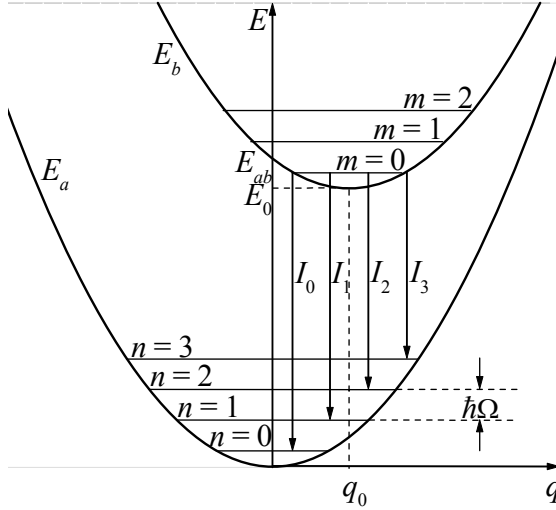


Рис. 19. Конфігураційна діаграма центра люмінесценції.
Стрілками позначено випромінювальні переходи при $T = 0$ К

Тут L_m^{n-m} – приєднаний поліном Лагерра ($n \geq m$), $\lambda = M\Omega q_0^2/(2\hbar)$ – параметр електронно-коливальної взаємодії, що у припущенні однієї нормальної моди інтерпретується як середня кількість коливальних квантів ($E_{ab} - E_0 = \lambda \hbar \Omega$), відповідно величина $2\lambda \hbar \Omega$ визначає стоксів зсув.

У загальному випадку електронної взаємодії із z модами коливальних повний поперечний переріз випромінювального переходу становить

$$\sigma_{\text{повн}}(h\nu) \sim \sum_{\{n_i\}} \sum_{\{m_i\}} \left\{ \sigma_{\text{ел}} \left[h\nu - E_0 + \sum_{i=1}^z (n_i - m_i) \hbar \Omega_i \right] \right\} \times \prod_{i=1}^z P_{q_i}(n_i, m_i, T).$$

Зазначимо, що температура T визначає максимальний номер n коливального рівня, із якого може відбутися випромінювальний перехід. Із наведеної формули можна обчислити форму спектральної кривої внутрішньоцентрової люмінесценції.

На рис. 20 наведено експериментально отриманий спектр внутрішньоцентрової люмінесценції зразка ZnTe(O) і теоретично розрахований для двох локальних коливань з $\hbar\Omega_1 = 26$ меВ і $\hbar\Omega_1 = 7$ меВ.

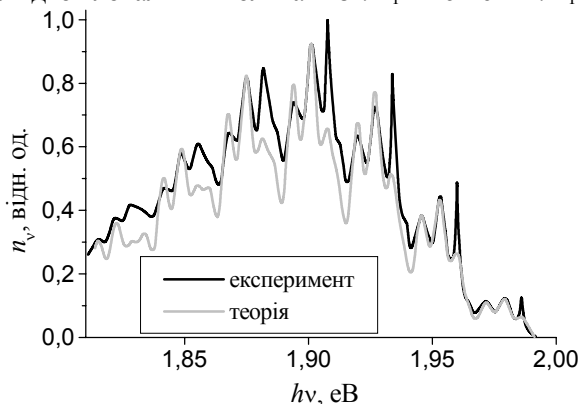


Рис. 20. Спектр люмінесценції ZnTe(O) при $T=20$ К і теоретично розрахований розподіл інтенсивності за спектром [6]

Якщо електронні переходи відбуваються у добре екранованих внутрішніх оболонках домішкових атомів, наприклад, в атомах перехідних і рідкісноземельних елементів, то константи електронно-фононої взаємодії і відповідно ширини смуг поглинання та випромінювання виявляться малими. Так, якщо смуга поглинання звичайних домішкових центрів при кімнатній температурі має ширину приблизно 10^3 см^{-1} , то ширини ліній у спектрах домішкових рідкісноземельних іонів становить приблизно 10 см^{-1} . Оптичні переходи відбуваються, як правило, між рівнями однієї електронної конфігурації, розщепленими внутрішньокристалічним полем. Із пониженням температури ці лінії звужуються до ширини, що визначається неоднорідним розширенням, тобто до величин < 1 см^{-1} . Відомо, що неоднорідне розширення пов'язане з неідеальністю кристала, домішками тощо. Розширення, обумовлене електронно-фононою взаємодією, однорідне.

Домішки рідкісноземельних (4f) елементів утворюють у забороненій зоні напівпровідника глибокі локальні рівні центрів світіння, що обумовлює високу фоточутливість і ефективну люмінесценцію

в ультрафіолетовій, видимій і інфрачервоній областях спектра. Їхня властивість легко змінювати зарядовий стан при захопленні електрона чи дірки відкриває широкі можливості варіювати спектрами випромінювання напівпровідника, активованого рідкісноземельними домішками. Особливий інтерес становлять іони ербія Er^{3+} , тому що перехід $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ усередині $4f$ -оболонки цих іонів, який відповідає довжині хвилі випромінювання в околі 1,54 мкм, знаходиться у мінімумі поглинання кварцових оптоелектронних систем. Оскільки інфрачервона люмінесценція в області $\lambda=1,54$ мкм обумовлена оптичними переходами в $4f$ -оболонці, яка ефективно екранується від поля лігандів зовнішніми заповненими електронними оболонками, довжина хвилі люмінесценції практично не залежить від матеріалу напівпровідника.

2.3.3. Переходи в донорно-акцепторних парах

Розглянутий у попередньому пункті центр люмінесценції можуть утворювати донорна й акцепторна домішки. У цьому випадку акцепторний рівень відіграє роль основного, а донорний (зазвичай порожній) – збудженого рівня. Таку люмінесценцію можна розглядати як внутрішньоцентрову, тільки основний і збуджений рівні рознесені не лише енергетично, але й просторово.

Рис. 21 ілюструє донорно-акцепторні переходи. Якщо в напівпровіднику присутні одночасно донорна й акцепторна домішки, то кулонівська взаємодія між донорами й акцепторами змінює їх енергії зв'язку (порівняно із випадком ізольованих домішок). У наближенні точкових зарядів енергетична відстань між спареними донорним і акцепторним рівнями становить

$$h\nu = \varepsilon_g - \varepsilon_a - \varepsilon_d + \frac{q^2}{\varepsilon r}. \quad (2.4)$$

Енергія кванта випромінювання буде максимальною при мінімальному значенні r , яке дорівнює величині сталої ґратки. Для віддалених пар кулонівський член є дуже малим і при відповідних переходах випромінюються фотони з найнижчою із можливих енергією $h\nu_{\min} = \varepsilon_g - \varepsilon_a - \varepsilon_d$ (за винятком, звичайно, випадку, коли перехід іде за участю фонона).

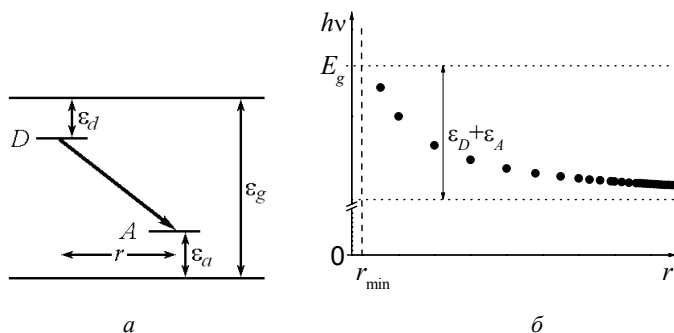


Рис. 21. Донорно-акцепторні переходи: *а* – схема переходу; *б* – вплив кулонівської взаємодії на енергію випромінювання (r – відстань між донором і акцептором у парі)

Для домішок, віддалених на відстані, більші за ефективний борівський радіус, переходи супроводжуються тунелюванням. Перехід між віддаленими парами є менш імовірним, ніж перехід між близько розташованими парами, тому інтенсивність випромінювання має зростати зі зменшенням відстані r . Однак кількість таких пар спадає при зменшенні r . Тому інтенсивність випромінювання повинна проходити через максимум при зміні r . Оскільки r змінюється дискретно, спектр випромінювання має тонку структуру. При великих r ($r > 40$ Å) лінії випромінювання перекриваються, утворюючи широкий спектр.

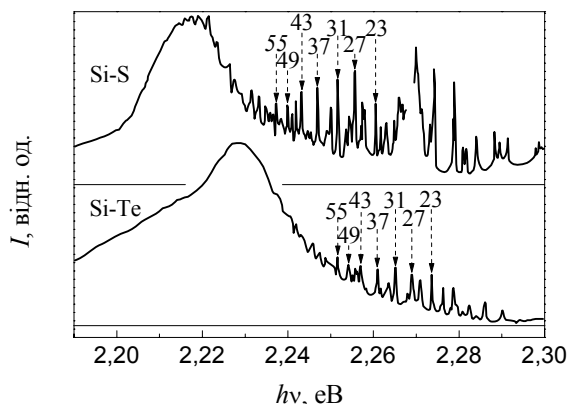


Рис. 22. Спектри фотолумінесценції кристалів GaP при $T=1,6$ К, що демонструють лінії ізольованих пар і широкі смуги крайового випромінювання, які відповідають донорно-акцепторній рекомбінації у парах Si-S та Si-Te.

У деяких випадках указано номери координаційних сфер [8]

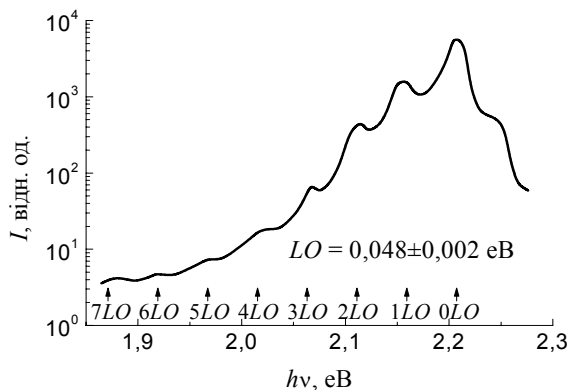


Рис. 23. Широка смуга пар Si(S) при низькому розділенні, $T = 20$ К. Має місце емісія великої кількості LO -фононів. Вузькі лінії пар не розділені, вони містяться у високоенергетичному крилі вище нульового LO -піка [8]

Дискретна структура ліній може розділятися для пар із відстанями в діапазоні від 10 до 40 Å. Такі спектри спостерігаються, наприклад, у GaP (рис. 22). Максимум широкої смуги випромінювання припадає на донорно-акцепторні пари з відстанями між атомами близько 50 Å, а при відстані у парах приблизно 200 Å широка смуга має різкий спад. Фактично низькоенергетичний край спектра випромінювання може продовжуватися у широкому діапазоні енергій і складатися із серії фононних повторень головної смуги (рис. 23). Зазначимо, що спектральне положення як широкої смуги, так і структури вузьких ліній залежить від сорту домішки. Крім того, залежно від місць, які займаються домішками, можуть утворюватися різні типи пар. Якщо донор і акцептор займають у ґратці однакові місця, наприклад, обидва знаходяться на місцях Р в GaP, то кажуть, що мають місце пари типу І. Якщо донор і акцептор займають різні місця (один на місці Ga, а інший на місці Р), то утворюються пари типу ІІ.

Відстань між окремими лініями, обумовлена кулонівською взаємодією, не залежить від сорту домішки при однаковому їх розміщенні. Лише положення всієї структури в цілому зміщується відповідно до величини $\epsilon_a + \epsilon_d$ (див. рис. 22). Це підтверджує дієвість моделі точкових зарядів, яка використана при одержанні формули (2.4).

Література до розділу 2

1. *Sturge, M. D.* Optical Absorption of Gallium Arsenide between 0.6 and 2.75 eV / M. D. Sturge // Phys. Rew. – 1962. – Vol. 127, № 3. – P. 768–773.
2. *Roosbroeck van, W.* Photon-Radiative Recombination of Electrons and Holes in Germanium / W. van Roosbroeck, W. Shockley // Phys. Rew. – 1954. – Vol. 94, № 6. – P. 1558–1560.
3. *Агекян, В. Ф.* Фотолюминесценция полупроводниковых кристаллов / В. Ф. Агекян // Соросовский образовательный журн. – 2000. – Т. 6, № 10. – С. 101–107.
4. *Гарлик, Дж.* Рекомбинационное излучение полупроводников / Дж. Гарлик // Излучательная рекомбинация в полупроводниках : сб. статей под ред. Я. Е. Покровского. – М. : Наука, 1972. – С. 125–223.
5. *Киттель, Ч.* Введение в физику твердого тела / Ч. Киттель. – М. : Физматгиз, 1963.
6. Методические рекомендации к выполнению лабораторной работы "Анализ электронно-колебательной структуры спектров люминесценции с помощью ЭВМ" / Сост. Б. М. Шутов. – К. : КГУ, 1987. – 8 с.
7. Оптические свойства полупроводников (полупроводниковые соединения $A^{III}B^{VI}$) / под ред. Р. Уиллардсона и А. Бира. – 1970. – М. : Мир.
8. *Панков, Ж.* Оптические процессы в полупроводниках / Ж. Панков. – М. : Мир, 1973.
9. *Ридли, Б.* Квантовые процессы в полупроводниках / Б. Ридли. – М. : Мир, 1986.
10. *Уханов, Ю. И.* Оптические свойства полупроводников / Ю. И. Уханов. – М. : Наука, 1977.
11. *Фистуль, В. И.* Введение в физику полупроводников / В. И. Фистуль. – М. : Высш. шк., 1984.

РОЗДІЛ 3

БЕЗВИПРОМІНЮВАЛЬНА РЕКОМБІНАЦІЯ НОСІЇВ ЗАРЯДУ

Електронно-діркова пара може прорекомбінувати без випромінювання фотона. При цьому енергія, що виділяється при рекомбінації, повністю передається тепловим коливанням ґратки. Безвипромінювальна рекомбінація є домінуючим процесом у багатьох напівпровідниках, особливо в непрямозонних.

Експериментальне дослідження безвипромінювальних процесів пов'язане із певними труднощами, оскільки ці механізми проявляють себе лише як відсутність певного очікуваного результату. При цьому вимірюваними параметрами є ефективність випромінювання, час життя носіїв і кінетичні характеристики рекомбінаційного процесу залежно від температури чи концентрації носіїв.

Квантовий вихід люмінесценції в загальному випадку описується виразом

$$\eta = \frac{P_r}{P_r + P_{nr}}, \quad (3.1)$$

де P_r – імовірність випромінювальних переходів, а P_{nr} – імовірність безвипромінювальних переходів.

Так, імовірність теплового температурного безвипромінювального переходу всередині центра рекомбінації описується виразом

$$P_{nr} = P_{nr0} \exp(-\varepsilon_T / k_B T),$$

де ε_T – енергія активації безвипромінювального переходу. Отже, температурна залежність квантового виходу матиме вигляд

$$\eta = \frac{1}{1 + C \exp(-\varepsilon_T / k_B T)}, \quad (3.2)$$

де $C = P_{nr0} / P_r$ – константа.

Ця формула називається *формулою Мотта*. Її використовували суто як характеристику внутрішньоцентрових безвипромінювальних переходів, проте вона застосовна і для деяких інших типів безвипромінювальної рекомбінації.

3.1. ТИПИ БЕЗВИПРОМІНЮВАЛЬНИХ ПРОЦЕСІВ У НАПІВПРОВІДНИКУ

У результаті безвипромінювальної рекомбінації енергія збуджених носіїв заряду розмінюється на фонони. Пряма передача цієї енергії коливанням ґратки (багатофоновна емісія) мало ймовірна. Найчастіше емісії фононів передують проміжні процеси. Основними з них є рекомбінація на різного роду дефектах ґратки (окремо виділяють поверхневу рекомбінацію) та Оже-ефект. Розглянемо ці процеси детальніше.

3.1.1. Рекомбінація через дефекти або включення

При переході електрона з верхнього енергетичного стану в нижній може випромінюватися не квант світла, а один або кілька фононів; їх кількість залежить від енергетичної відстані між відповідними станами. Якщо ця відстань невелика і утворюється лише один-два фонони, ймовірність такого безвипромінювального переходу може суттєво перевищувати ймовірність переходу з випромінюванням світлового кванта.

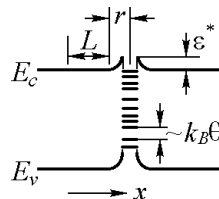


Рис. 24. Модель центра безвипромінювальної рекомбінації, що створює локалізований континуум станів

У випадку, коли між валентною зоною та зоною провідності існує набір станів, енергетична відстань між якими порядку енергії фонона $k_B\theta$, виникає можливість для безвипромінювальної рекомбінації електрона зони провідності з діркою валентної зони через ці стани. Такий набір близько розташованих станів, зокрема, можуть мати дефекти або включення кристалічної ґратки (рис. 24). Електрони й дірки, які знаходяться на відстані, що є меншою за дифузійну довжину L від границі дефекту з ефективним радіусом r , можуть підійти до цього дефекту і послідовно прорекомбінувати через неперервний набір станів без випромінювання фотона.

Навколо центра безвипромінювальної рекомбінації, енергетичну модель якого подано на рис. 24, для носіїв заряду одного типу (у нашому випадку електронів) існує потенціальний бар'єр із висотою ε^* , тому захопитися центром і прорекомбінувати можуть лише "гарячі" носії – із кінетичною енергією, достатньою для подолання бар'єра: $k_B T \geq \varepsilon^*$. Відповідно зростання температури підсилуватиме ймовірність безвипромінювальних переходів:

$$P_{nr} = P_{nr0} \exp(-\varepsilon^*/k_B T).$$

Отже, температурна залежність квантового виходу повинна описуватися формулою Мотта (3.2), де $\varepsilon_T = \varepsilon^*$.

3.1.2. Поверхнева рекомбінація

Найбільшим дефектом реального кристала, тобто порушенням періодичності його структури, є його зовнішня поверхня. Атоми ґратки на поверхні кристала мають вільні зв'язки, тому можуть адсорбувати домішки з навколишнього середовища. Як правило, поверхню напівпровідника вкриває шар природного окиснювача, забрудненого іншими домішками. Тому у приповерхневій області в забороненій зоні напівпровідника присутні стани, які поділяють на швидкі й повільні. Швидкі стани характеризуються часом захоплення на них носіїв порядку кількох мікросекунд, а для повільних станів цей термін становить мілісекунди, а в ряді випадків – навіть кілька годин.

Швидкі стани розташовані на межі між напівпровідником і окисною плівкою. Повільні стани містяться всередині й на поверхні окисного шару. Кількість тих та інших станів, а відповідно й загальна швидкість поверхневої рекомбінації носіїв заряду залежать від характеру обробки поверхні напівпровідника й від властивостей навколишнього середовища.

Невпорядкованість і велика концентрація адсорбованих домішок є причинами того, що їх енергетичні стани розміщуються в забороненій зоні на різній глибині, а відстані між ними достатньо малі. Якщо електрон і дірка знаходяться на поверхні на відстані, меншій від дифузійної довжини, вони рекомбінують через ці стани безвипромінювальним чином. Зазначимо, що для одного з носіїв (електрона або дірки залежно від типу поверхневих домішок) майже завжди існує деякий потенціальний бар'єр ε^* (рис. 25), тому формула Мотта спрацьовує і в цьому випадку.

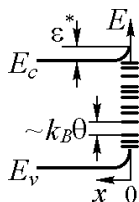


Рис. 25. Енергетичні рівні локалізованих станів поверхні напівпровідника

3.1.3. Оже-ефект

При Оже-ефекті енергія, що вивільнюється у процесі рекомбінації, одразу ж поглинається сусіднім електроном, який згодом розсіює цю енергію шляхом емісії фононів. При такому тричастинковому процесі, у якому беруть участь два електрони та дірка, не відбувається випромінювання фотона.

Існують різні типи Оже-процесів, деякі з них проілюстровано на рис. 26.

Зазначимо, що в жодному із цих процесів електрон, що першим бере участь у рекомбінації, не повертається у попереднє положення. Процес n не є Оже-ефектом, оскільки другий елект-

рон може вивільнити свою енергію шляхом випромінювання. Цей процес зветься *резонансним поглинанням*.

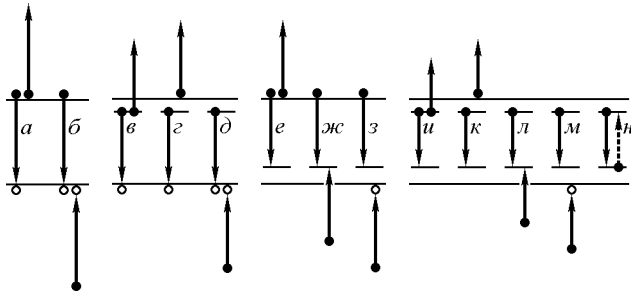


Рис. 26. Схематичне зображення Оже-процесів і процесу резонансного поглинання (н). Процеси а, в, з, и, к мають місце у напівпровідниках n-типу, а процеси б, г, жс, з, л, м – у напівпровідниках p-типу

Теоретичні оцінки дають змогу визначити час життя електронно-діркових пар при Оже-процесах:

$$\tau_A \sim \left(\frac{\varepsilon_g}{k_B T} \right)^{3/2} \exp \left(\frac{1 + 2M}{1 + M} \frac{\varepsilon_g}{k_B T} \right), \quad (3.3)$$

де $M = m_e^*/m_h^*$, якщо $m_e^* < m_h^*$ і τ_A визначається електронно-електронними зіткненнями, і $M = m_h^*/m_e^*$, якщо $m_h^* < m_e^*$ і τ_A визначається зіткненнями між дірками. Оскільки ймовірність Оже-рекомбінації $P_A = 1/\tau_A$, то неважко переконатися, що вихід люмінесценції $\eta = \frac{P_r}{P_r + P_A}$ зменшується з ростом температури.

Вираз (3.3) показує, що у вузькозонних напівпровідниках Оже-процес мусить сильно залежати від температури. У широкозонних матеріалах він залежить від рівня легування і стає суттєвим у вироджених напівпровідниках. Ефективність низькотемпературної фотолюмінесценції, як правило, швидко спадає, коли концентрація нейтральних донорів чи акцепторів у напівпровіднику перевищує деяке порогове значення.

Слід зазначити, що при концентраціях порядку 10^{19} см^{-3} стають суттєвими й інші процеси, що зменшують вихід люмінесценції (наприклад, утворення преципітатів).

3.1.4. Багатофононна емісія

Безвипромінювальний перехід може реалізуватися через емісію каскаду фононів. Оскільки енергія фонона набагато менша за очікувані втрати енергії при рекомбінації, зазначений процес вимагає, щоб була емітована велика кількість фононів. Оскільки в цьому випадку не передбачається наявності неперервного набору станів, який перекриває заборонену зону, багатофононний процес має бути переходом високого порядку з дуже низькою ймовірністю.

3.2. ГАСІННЯ ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ

Як зазначалося в попередньому розділі, гасінням люмінесценції називається підвищення ймовірності безвипромінювальних переходів у зразку. Воно реалізується прискоренням процесів безвипромінювальної рекомбінації, які протікають у напівпровіднику, відкриттям нових каналів безвипромінювальної рекомбінації чи зменшенням ймовірності люмінесцентних переходів.

3.2.1. Механізми гасіння

Як відомо, є кілька зовнішніх факторів, які зменшують вихід люмінесценції напівпровідника. Основними з них є підвищення температури, опромінення ІЧ-світлом, дія електричного поля та збільшення концентрації певних домішок – центрів гасіння і (в окремих випадках) центрів люмінесценції.

Перші три способи реалізуються зміною зовнішніх умов. У попередньому підрозділі вже зазначалося, що з підвищенням температури активуються всі розглянуті вище процеси безвипромінювальної рекомбінації, тому при нагріванні зразка інтенсивність люмінесценції, як правило, зменшується. Температурне й ІЧ-гасіння здебільшого зводяться до такого: надання носієві заряду додаткової енергії для активації того чи іншого безвипромінювального пере-

ходу, у результаті чого вихід люмінесценції зменшується (див., наприклад, формулу Мотта). На рис. 27 проілюстровано температурне гасіння внутрішньоцентрної люмінесценції. Слід зазначити, що як нагрівання, так і опромінення ІЧ-світлом за відповідних умов здатні не гасити, а навпаки, стимулювати люмінесценцію. Механізми стимуляції люмінесценції розглядатимуться нижче.

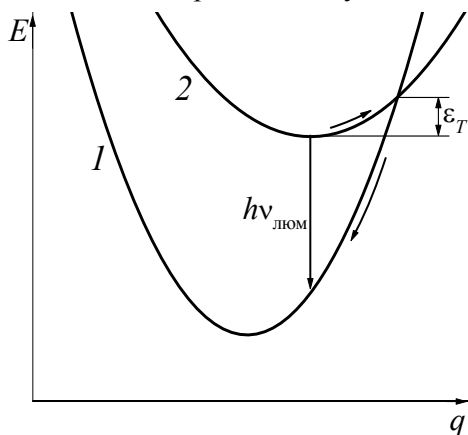


Рис. 27. Конфігураційна діаграма термічного гасіння внутрішньоцентрної люмінесценції: 1 – основний стан центра, 2 – збуджений стан

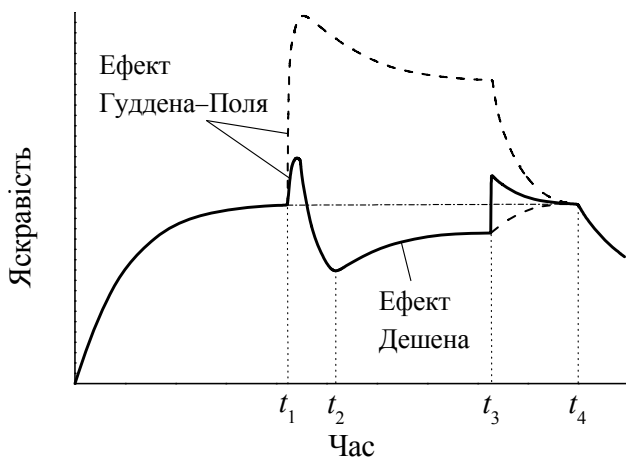


Рис. 28. Ефекти Гуддена–Поля і Дешена. Інтервал $\{0, t_4\}$ – час дії оптичного збудження; $\{t_1, t_3\}$ – час дії сталого електричного поля. Верхня пунктирна крива відповідає випадку, коли ефект Дешена відсутній [7]

У фосфорах може спостерігатися гасіння люмінесценції електричним полем (ефект Дешена), так само як і її розгоряння в електричному полі (ефект Гуддена–Поля). Обидва ефекти можуть спостерігатися спільно, причому останній здебільшого характеризується меншою сталою часу (рис. 28). Вплив електричного поля на люмінесценцію пояснюють порушенням рівноважного положення електронів у кристалічній ґратці і вивільненням їх із місць локалізації (див. конфігураційну діаграму рис. 27).

3.2.1.1. Домішкове гасіння

Уведення до складу люмінофора певних домішок може зменшити інтенсивність люмінесценції. Домішки можуть утворювати канали безвипромінювальної рекомбінації. Зазначимо, що домішкове гасіння тієї чи іншої смуги люмінесценції може бути умовним. Якщо введена домішка дає люмінесценцію в іншій області, ніж об'єкт без неї, то вихід основної смуги зменшиться, оскільки відкривається додатковий канал рекомбінації. Проте загальний вихід світіння може зрости, якщо нова смуга люмінесценції ефективніша за основну (або основні).

До домішкового гасіння можна віднести і збільшення ймовірності поверхневої безвипромінювальної рекомбінації певною обробкою поверхні. Найпростіший спосіб – збільшення площі поверхні (наприклад, шліфування полірованої поверхні). Така обробка збільшує середню концентрацію поверхневих станів із великою кількістю рівнів у забороненій зоні, через які відбувається безвипромінювальна рекомбінація (див. п. 3.1.2). Для підвищення ймовірності безвипромінювальних переходів поверхню можна вкрити шаром матеріалу, атоми якого є ефективними центрами безвипромінювальної рекомбінації. Слід додати, що пасивація поверхні іншою речовиною може, навпаки, збільшити вихід люмінесценції.

У випадку внутрішньоцентрової люмінесценції існує механізм домішкового гасіння, що є класичним для розчинів молекулярних люмінофорів. Домішки, присутність малих кількостей яких у фосфорі значно зменшує ефективність люмінесценції, часто називають "*отрутами люмінесценції*".

Зменшення виходу люмінесценції за наявності у кристалофосфорі "отрут" відбувається найчастіше не в результаті безпосереднього впливу "отрут" на центри світіння, а як наслідок утворення у кристалі *центрів гасіння*, тобто центрів безвипромінювальної рекомбінації.

На рис. 29 показано конфігураційну діаграму центра гасіння. Мінімум потенціальної кривої збудженого стану розташований праворуч від точки перетину кривих. У цьому випадку у збудженому електронному стані центр неминуче проходить через конфігурації, близькі до точки перетину кривих. Якщо енергія передається такому центру, то вона з великою ймовірністю перетворюється на енергію коливань кристалічної ґратки.

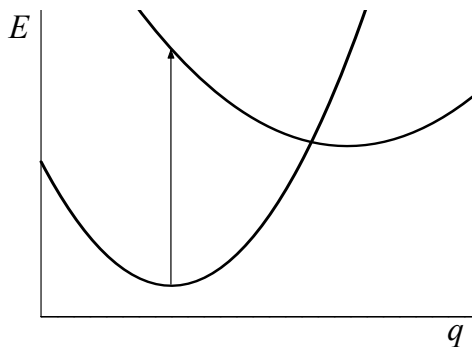


Рис. 29. Конфігураційна діаграма центра безвипромінювальної рекомбінації

Центрами гасіння можуть бути не лише центри, проілюстровані на рис. 29. Для значної навіть при низьких температурах імовірності гасіння необхідно, щоб при поглинанні кванта світла електронний перехід закінчувався у точці, яка лежить вище або поблизу точки перетину потенціальних кривих основного та збудженого станів (рис. 30). При досягненні цієї точки система може безвипромінювально перейти в основний стан, проте існує відмінна від нуля ймовірність досягнення мінімуму потенціальної кривої збудженого стану з наступною емісією кванта світла. Така ситуація ефективно реалізується, наприклад, за наявності великого стоксового зміщення.

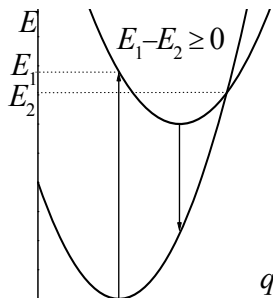


Рис. 30. Конфігураційна діаграма центра світіння з великою ймовірністю безвипромінювальних переходів

Найбільш типовими центрами гасіння у кристалофосфорах є центри, які містять у своєму складі іони Fe^{3+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} .

3.2.1.2. Концентраційне гасіння

Одним із окремих випадків домішкового гасіння є концентраційне гасіння. Його сутність така.

Експерименти показують, що інтенсивність внутрішньоцентрової люмінесценції при збільшенні концентрації активатора спочатку зростає, а потім починає зменшуватись; іноді ця залежність є складнішою. Розмір оптимальної концентрації, яка визначає максимальну інтенсивність світіння, залежить від речовини основи та природи активатора.

Роль центрів гасіння при підвищенні вмісту активатора можуть відігравати ті центри світіння, оточення яких змінюється зі збільшенням концентрації активатора (утворення парних і більш складних центрів, взаємодія іонів активатора з вакансіями, дислокаціями та іншими дефектами). За такої зміни оточення центра світіння може зростати ймовірність безвипромінювальних переходів.

Крім безпосереднього збільшення кількості центрів гасіння, при підвищенні концентрації активатора зростає ймовірність передачі енергії від одного центра до іншого. При такому перенесенні енергія може передатися центру гасіння, де вона розмінюється на фонони.

У випадку резонансної передачі енергії центрам гасіння від центрів світіння при збільшенні концентрації останніх сама ця ймовірність суттєво зростає. Адже при великій концентрації активатора передача енергії центру гасіння може відбуватися "ланцюжком" $A \rightarrow A \rightarrow \dots \rightarrow A \rightarrow G$, де A – центр світіння, G – центр гасіння. Оскільки ймовірність резонансної передачі енергії обернено пропорційна відстані між центрами у високому степені, то очевидно, що "естафетна" передача більш ефективна.

Специфічний механізм концентраційного гасіння здійснюється в іонних кристалах, активованих тривалентними рідкісноземельними іонами, що мають дві пари рівнів з однаковими різницями енергій (рис. 31).

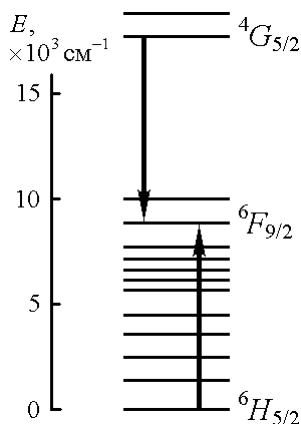
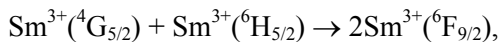


Рис. 31. Схема енергетичних рівнів іона Sm^{3+} . Стрілками сполучено рівні, що беруть участь у кросрелаксації

Рівнем збудження, із якого відбувається випромінювальний перехід в іоні Sm^{3+} , є рівень ${}^4G_{5/2}$. При великих концентраціях активатора взаємодія між двома іонами Sm^{3+} приводить до переходів типу



тобто обидва іони Sm^{3+} переходять у стан ${}^6F_{9/2}$. У результаті люмінесценція при переході з рівня ${}^4G_{5/2}$ виявляється загашеною. Такий механізм гасіння називають *кросрелаксацією*. Імовірність здійснення кросрелаксації визначається насамперед енергетичною

структурою іона активатора й відносно слабо залежить від структури кристала-матриці.

Незалежно від типу кристалічної ґратки, у яку вводяться іони Sm^{3+} , критична концентрація активатора, при якій починається кросрелаксація, складає один іон Sm^{3+} на $4600 \text{ \AA}^3$.

3.2.2. Зовнішнє та внутрішнє гасіння

Поняття про зовнішнє та внутрішнє гасіння (класифікація Льовшина) виникли при розгляді люмінесцентних процесів у газах і розчинах, тобто вони стосуються атомарної й молекулярної люмінесценції. У фізиці напівпровідників ці поняття, узагалі кажучи, уводяться лише для внутрішньоцентрової люмінесценції кристалофосфорів. Гасіння люмінесценції називають *внутрішнім*, якщо воно відбувається внаслідок безвипромінювальних переходів у самому центрі люмінесценції (див., наприклад, рис. 27), і *зовнішнім*, коли воно обумовлене безвипромінювальною рекомбінацією вільних носіїв заряду з центрами.

Для рекомбінаційної люмінесценції можливим є лише умовний поділ гасіння на внутрішнє і зовнішнє, адже принаймні один із рекомбінуючих носіїв є вільним і належить усьому кристалу. Тоді в будь-якому процесі безвипромінювальної рекомбінації бере участь не лише сама домішка чи екситон, але й "сторонній" носій – вільний чи локалізований на іншому домішковому рівні. У такому разі всяке гасіння люмінесценції можна класифікувати як зовнішнє, тобто класифікація Льовшина в цьому випадку втрачає сенс.

3.2.3. Самопоглинання

Одним із факторів, які зменшують вихід люмінесценції, є перепоглинання випроміненого світла у зразку. Однак, на відміну від інших факторів гасіння, цей процес відбувається вже після акту випромінювання кванта і впливає не лише на загальний вихід люмінесценції, але й на її спектр (так званий "ефект внутрішнього світлофільтра").

Згідно із законом Бугера, зареєстрована спостерігачем інтенсивність люмінесценції тонкого шару напівпровідника, розташованого на глибині x від поверхні, описуватиметься формулою

$$I(h\nu) = (1 - R) \cdot I_0(h\nu) \cdot \exp[-\alpha(h\nu)x],$$

де R – коефіцієнт відбивання поверхні зразка, α – коефіцієнт поглинання матеріалу, $I_0(h\nu)$ – істинний спектр випромінювання матеріалу. Проінтегрувавши праву частину по x у межах усього зразка завтовшки d , можна знайти, як відрізняється спостережуваний спектр усього зразка від істинного спектра.

Наприклад, якщо генерація і випромінювальна рекомбінація електронно-діркових пар відбувається однорідно в усьому зразку (наприклад, як у випадку об'ємної електролюмінесценції), то $I_0(h\nu)$ не залежить від x , і спостережуваний спектр одержуватиметься за формулою

$$I_{\text{ЕЛ}}(h\nu) = \frac{1}{d} I_0(h\nu) (1 - R) \frac{1 - e^{-\alpha(h\nu)d}}{\alpha(h\nu)}, \quad (3.4)$$

звідки, знаючи експериментальні залежності $I_{\text{ЕЛ}}(h\nu)$ і $\alpha(h\nu)$, можна дістати $I_0(h\nu)$. При обчисленні слід пам'ятати, що коефіцієнт відбивання R теж залежить від енергії квантів. Однак, якщо залежність $R = R(h\nu)$ є слабкою (наприклад, при обчисленні $I_0(h\nu)$ у домішковій області), то нею можна знехтувати.

При фотозбудженні концентрація генерованих пар є нерівномірною за глибиною зразка. Темп генерації нерівноважних носіїв (див. п. 4.1.1) є максимальним поблизу поверхні, де інтенсивність збуджувального світла найбільша (згідно із законом Бугера). Але в цій області відбувається й інтенсивна приповерхнева рекомбінація. Тому залежність концентрації нерівноважних носіїв при віддаленні від поверхні вглиб зразка проходить через максимум. Для функції генерації нерівноважних носіїв оптичним випромінюванням

$$G(x) = \alpha_{36} \cdot (1 - R) \cdot I_{36} \cdot \exp[-\alpha_{36}x]$$

(тут I_{36} – квантова інтенсивність збудження) кінетична теорія дає вираз для визначення залежності концентрації нерівноважних носіїв від глибини:

$$\Delta n(x) = \frac{G_0 \tau}{1 - \alpha_{36}^2 L^2} \left[\exp(-\alpha_{36} x) - \frac{\alpha_{36} D + s}{s + D/L} \exp\left(-\frac{x}{L}\right) \right],$$

де $G_0 = \alpha_{36} \cdot (1 - R) \cdot I_{36}$ – темп генерації нерівноважних носіїв на поверхні зразка (при $x = 0$), s – швидкість приповерхневої рекомбінації носіїв, D – коефіцієнт амбіполярної дифузії носіїв заряду, τ – час життя електронів у об'ємі зразка, $L = \sqrt{D\tau}$ – дифузійна довжина, а $\alpha_{36} = \alpha(h\nu_{36})$ – коефіцієнт поглинання світла на довжині хвилі збудження. Перший доданок у квадратних дужках характеризує генерацію носіїв при поглинанні квантів світла, другий – утрату носіїв через приповерхневу рекомбінацію.

З урахуванням цієї залежності можна обчислити спектр фотолюмінесценції на виході зразка:

$$I_{\Phi\Lambda}(h\nu) = \frac{1}{d} I_0(h\nu) (1 - R) C \left\{ \frac{1 - e^{-[\alpha(h\nu) + \alpha_{36}]d}}{\alpha(h\nu) + \alpha_{36}} - \frac{\alpha_{36} D + s}{s + D/L} \cdot \frac{1 - e^{-[\alpha(h\nu) + \frac{1}{L}]d}}{\alpha(h\nu) + \frac{1}{L}} \right\},$$

де C – безрозмірний коефіцієнт. Формула виведена з розрахунку, що і збуджувальне світло, і спостережувана люмінесценція поширюються нормально до поверхні зразка.

Другий доданок у фігурних дужках враховує безвипромінювальні втрати нерівноважних носіїв на поверхні. Якщо швидкість приповерхневої рекомбінації s мала, а глибина проникнення збуджувального світла є достатньо великою (α_{36} мале), то цим доданком можна знехтувати, і формула для $I_{\Phi\Lambda}$ набуває вигляду (3.4), якщо замість $\alpha(h\nu)$ підставити $\alpha(h\nu) + \alpha_{36}$.

Для товстого зразка ($d \rightarrow \infty$) формула спрощується до вигляду

$$I_{\Phi\Lambda}(h\nu) = I_0(h\nu) (1 - R) B \left\{ \frac{1}{\alpha(h\nu) + \alpha_{36}} - \frac{\alpha_{36} D + s}{s + D/L} \cdot \frac{1}{\alpha(h\nu) + \frac{1}{L}} \right\},$$

де B – константа.

Для реальних зразків це наближення справедливе у випадку зонно-зонної люмінесценції ($\alpha d \gg 1$).

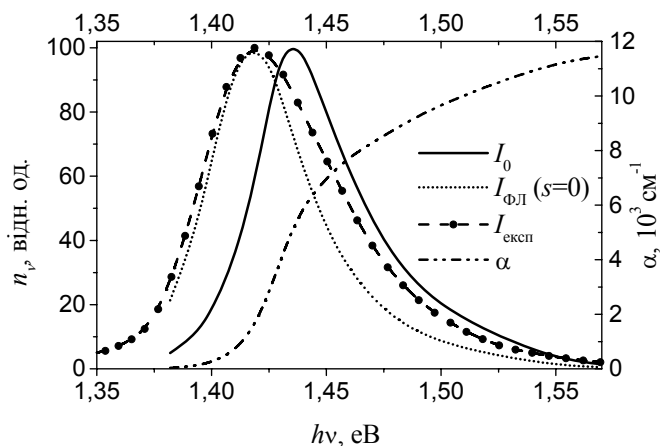


Рис. 32. Спектр поглинання GaAs (α), обчислений дійсний спектр фотоліюмінесценції (I_0) і спектр, спотворений самопоглинанням ($I_{\text{ФЛ}}$), а також експериментально виміряний спектр фотоліюмінесценції зразка GaAs ($I_{\text{експ}}$)

Вплив самопоглинання на власну люмінесценцію напівпровідника продемонстровано на рис. 32. Теоретична крива $I_0(h\nu)$ обчислювалася на базі літературних даних за залежністю $\alpha(h\nu)$ для n -GaAs із $n = 5,9 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ за допомогою співвідношення ван Рубрека–Шокклі (див. розділ 1). Спектр $I_{\text{ФЛ}}(h\nu)$ розрахований для зразка з ідеальною поверхнею ($s = 0$), $\alpha_{36} = 2 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ ($\lambda_{36} = 488 \text{ нм}$) і з використанням типових для вказаної концентрації n значень $D = 100 \text{ см}^2/\text{с}$ і $L = 10^{-3} \text{ см}$.

Для порівняння на рис. 32 подано експериментальний спектр фотоліюмінесценції зразка GaAs.

3.3. СТИМУЛЯЦІЯ ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ

Зовнішні чинники, такі як електричне поле, температура та ІЧ-світло, здатні не лише негативно впливати на люмінесценцію напівпровідника. У протипагу гасінню існує зворотний

процес – *стимуляція люмінесценції*. Так називають появу чи підсилення люмінесценції внаслідок дії на збуджений люмінофор деякого джерела енергії. Найчастіше розглядаються випадки термостимульованої та фотостимульованої люмінесценції. Спостерігається також стимуляція люмінесценції електричним полем (ефект Гуддена – Поля).

Явище стимуляції пов'язане з наявністю в напівпровіднику так званих *пасток*, які являють собою метастабільні стани в забороненій зоні. Вони захоплюють електрони зі стану з більш високою енергією й утримують їх протягом тривалого часу. Електрон може звільнитися, переходячи у попередній стан, і прорекомбінувати з вільною чи локалізованою на домішковому рівні діркою, випромінивши квант світла. Завдяки пасткам кінетика розгоряння і загасання люмінесценції сповільнюється.

3.3.1. Термостимульована люмінесценція

Швидкість вивільнення електронів із пасток визначається глибиною залягання ε_n енергетичних рівнів пасток відносно дна зони провідності (див. рис. 1, з). Якщо ε_n становить величину порядку $k_B T$ або вищу, то звільнення носіїв відбувається досить швидко. Якщо ж носії були захоплені глибокими рівнями, то вони здатні тривалий час залишатися на пастках після вимкнення збудження. Захоплені електрони можуть бути звільненими підвищенням температури зразка і взяти участь у випромінювальній рекомбінації. Відбувається висвічування люмінофора, яке називається *термостимульованою люмінесценцією*.

Імовірність звільнення електрона з пастки за одиницю часу визначається співвідношенням $P = s \cdot \exp(-\varepsilon_n/k_B T)$. Величина $s = N_B v \sigma_n$, де N_B – густина станів у зоні, у яку переходить електрон, v – теплова швидкість носіїв, σ_n – переріз захоплення носіїв пасткою.

Отже, середній час перебування носія на пастці

$$\tau = \frac{1}{P} = \frac{1}{s} \exp\left(\frac{\varepsilon_n}{k_B T}\right)$$

сильно залежить від глибини рівня та температури.

Якщо позначити концентрацію захоплених електронів (так звану *світлову суму* люмінофора) як n_n , то швидкість її зміни внаслідок теплового збудження визначають як

$$dn_n/dt = -n_n P.$$

Якщо припустити, що збуджені електрони знову не захоплюються пастками, то розв'язок рівняння матиме вигляд

$$n_n = n_{n0} \exp(-t/\tau),$$

де n_{n0} – початкова концентрація захоплених електронів. Якщо випромінювальний час життя набагато менший за час звільнення τ , то повна інтенсивність світла, виражена в кількості квантів за одиницю часу, дорівнюватиме $\eta(dn_n/dt) = \eta n_n P$, де η – квантовий вихід фотолюмінесценції. Підставивши вирази для n_n і P , отримаємо вираз для повної інтенсивності світла, вираженої в кількості квантів за одиницю часу з одиниці поверхні:

$$\int_v n_v dv = n_{n0} \eta s \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right).$$

Нагадуємо, що цей вираз справедливий, якщо ймовірність повторного захоплення носія у пастку значно менша за ймовірність випромінювальної рекомбінації. У протилежному випадку кінетика термовисвічування носить бімолекулярний характер (детальніше див. розділ 5).

Із підвищенням температури у першу чергу спустошуватимуться мілкі пастки, за ними – більш глибокі. Якщо в напівпровіднику існує тільки один рівень захоплення, то після вимкнення збудження інтенсивність термостимульованої люмінесценції проходить через максимум, а потім зменшується з вичерпанням носіїв заряду у пастках. Коли ж є кілька рівнів пасток, то кожен із них сприяє появі відповідного максимуму кривої висвічування при певній температурі (рис. 33). Температура, при якій спостерігається максимум, використовується для встановлення глибини енергетичного рівня відповідної пастки. Глибина пастки ε_n , визначена методом термовисвічування, позначається ε_T .

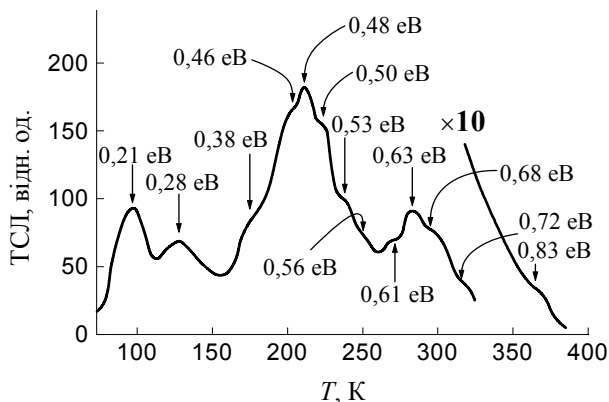


Рис. 33. Крива термостимульованої люмінесценції (ТСЛ) для ZnS, легованого Cu: швидкість нагрівання 0,06 К/с, наведені глибини залягання енергетичних рівнів пасток обчислювалися за формулою $\varepsilon_T = (T - 7)/433$ [3]

3.3.2. Фотостимульована люмінесценція

Носії можуть бути вивільненими із пасток оптичним збудженням з енергією квантів $\varepsilon_{\text{п}} \leq h\nu < \varepsilon_{\text{г}}$. Довжина хвилі світла, яка викликає висвічування люмінофорів, завжди більша за довжину хвилі збуджувального світла і часто більша за довжину хвилі світла люмінесценції. Оскільки в більшості напівпровідників глибина рівнів пасток не перевищує 1,5 eV, то збудження може здійснюватися ІЧ-випромінюванням.

При оптичному висвічуванні збуджений люмінофор під дією світла дає світіння, яке зазвичай називають *спалахом*. Це свічення швидко наростає після ввімкнення висвічувального світла, а потім загасає. Якщо дія світла була короткочасною і не вся світлова сума люмінофора висвічена, то після вимкнення світла спостерігається фосфоресценція. Якщо при низькій температурі виміряти інтенсивність спалаху I залежно від довжини хвилі або частоти ν висвічувального світла, то можна отримати графік, подібний до наведеного на рис. 33, – у деяких випадках на кривій $I(\nu)$ виявляються максимуми, кожен із яких відповідає вивільненню електронів із пасток певної глибини $\varepsilon_{\text{п}} = h\nu$. Однак глибина рівнів захоплення, визначена за допомогою термовисвічування

(ϵ_T) і оптичного висвічування (ϵ_v), різна. Так, наприклад, для центрів захоплення в лужно-галоїдних кристалах $\epsilon_T \approx 0,5\epsilon_v$. Така розбіжність пов'язана із тим, що енергія, необхідна для оптичної іонізації, відмінна від енергії термічної іонізації внаслідок того, що оптичні переходи підкоряються принципу Франка–Кондона (рис. 34).

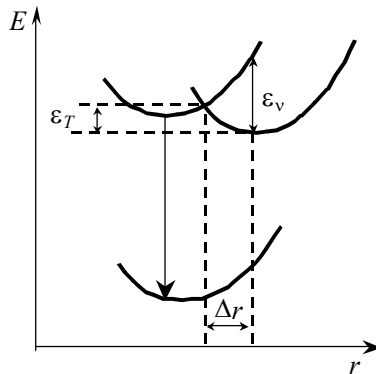


Рис. 34. Конфігураційна діаграма до пояснення різниці енергій термічної та оптичної стимуляції люмінесценції

На оптичному висвічуванні люмінофорів ґрунтується застосування так званих спалахових люмінофорів для детектування ІЧ-променів.

3.3.3. Люмінесценція, стимульована деформацією

Активация носіїв із пасток може бути механічною. У цьому випадку зміщення носія Δr уздовж метастабільного стану з положення рівноваги (рис. 34) відбувається внаслідок деформації, у результаті стає можливим вивільнення носія для радіаційного переходу. Наприклад, кристали CdS, збуджені при низькій температурі випромінюванням із $\lambda = 690$ нм, утримують носії на пастках протягом тривалого часу. Якщо такий кристал ударити в напрямку С-осі, спостерігається спалах зелено-голубого світла. Повторюючи удари, можна отримати сотні спалахів після однієї оптичної накачки.

3.3.4. Ефект Гуддена–Поля

Деякі фосфори спалахують при накладанні сильного електричного поля. Ефект висвічування люмінофора під дією електричного поля отримав назву *ефекту Гуддена–Поля* (див. рис. 28).

На рис. 35 показано спалах, що виникає при накладанні електричного поля з напруженістю $2 \cdot 10^4$ В/см на ZnS(Mn)-фосфор у деякий момент часу у процесі післясвітіння. Спалах швидко спадає, і загасання (кружечки) йде далі так само, як і за відсутності поля (хрестики). При послідовних короткочасних накладаннях поля спалахи повторюються, поступово послаблюючись. Зміна напрямку поля викликає новий спалах. Якщо фосфор збуджувався в електричному полі, то зняття поля також викликає спалах.

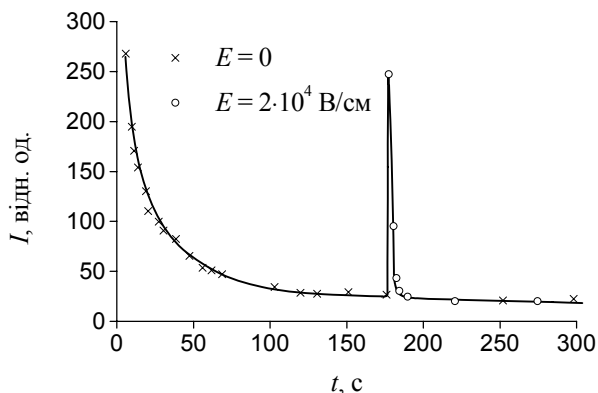


Рис. 35. Спалах у згасаючому світінні ZnS(Mn)-фосфору під дією електричного поля [7]

Дія поля зводиться до порушення рівноважного положення локалізованих у пастках електронів і вивільнення їх із місць локалізації. У моделі потенціальних кривих (див. рис. 34) носії зміщуються на відстань $r \geq \Delta r$ і отримують змогу рекомбінувати з випромінюванням кванта світла.

Слабке короткочасне світіння з'являється і при накладанні поля на незбуджений фосфор. Світіння швидко припиняється

внаслідок виникнення внутрішнього протилежного поля. У змінному електричному полі люмінесценція є яскравішою.

Накладання сильного магнітного поля також викликає спа-лах світіння збудженого фосфору, але слабший. Припускається, що дія магнітного поля зводиться до дії електричного поля, ко-тре виникає внаслідок індукції.

Література до розділу 3

1. *Ельяшевич, М. А.* Атомная и молекулярная спектроскопия / М. А. Ельяшевич. – М. : Физматгиз, 1962.
2. *Левшин, В. Л.* Фотолюминесценция жидких и твердых тел / В. Л. Левшин. – М. ; Л. : Гос. изд-во технико-теоретической л-ры, 1951.
3. *Панков, Ж.* Оптические процессы в полупроводниках / Ж. Панков. – М. : Мир, 1973.
4. *Пека, Г. П.* Люминесцентные методы контроля параметров полупроводниковых материалов и приборов / Г. П. Пека, В. Ф. Коваленко, В. Н. Куценко. – К. : Техніка, 1986.
5. *Ридли, Б.* Квантовые процессы в полупроводниках / Б. Ридли. – М. : Мир, 1986.
6. *Фистуль, В. И.* Введение в физику полупроводников / В. И. Фистуль. – М. : Высш. шк., 1984.
7. *Хениш, Г.* Электролюминесценция / Г. Хениш. – М. : Мир, 1964.

РОЗДІЛ 4

ЗБУДЖЕННЯ ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ У НАПІВПРОВІДНИКАХ

Головною умовою для виникнення випромінювання має бути вимога, щоб система не перебувала в рівновазі. Для відхилення від рівноваги потрібна одна з форм збудження. Процес випромінювання й називають *люмінесценцією*.

Властивості люмінесценції суттєво залежать від способу її збудження. Переважну більшість методів збудження було означено у п. 1.1.1.

Для напівпровідників основними методами є збудження квантами електромагнітного випромінювання, збудження пучком прискорених заряджених частинок та електричним полем.

4.1. ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ

Збудження фотонами з енергією, що перевищує ширину забороненої зони ε_g , застосовують для отримання крайової, домішкової та міждомішкової люмінесценції. Домішкова або внутрішньоцентрова люмінесценція може збуджуватись фотонами з енергією, меншою за ширину забороненої зони.

Якщо рекомбінація відбувається за участю тієї самої пари енергетичних рівнів, що й поглинання, то така фотолюмінесценція, як і у випадку простих молекул (див. п. 1.1.3), називається *резонансною*.

4.1.1. Генерація нерівноважних носіїв заряду

Якщо монохроматичне світло падає на поверхню тіла, то зменшення його інтенсивності за рахунок поглинання в речовині, як відомо, описується законом Бугера:

$$I = (1 - R) \cdot I_0 \cdot \exp(-\alpha x),$$

де x – координата в напрямку поширення світла, I – квантова або енергетична інтенсивність (див. п. 1.3.1), I_0 – інтенсивність падаючого світла, α – коефіцієнт поглинання. Множник $(1 - R)$ враховує втрати на відбивання світла від поверхні речовини.

Кількість квантів, поглинутих за одиницю часу на одиниці шляху, визначатиме швидкість утворення нерівноважних носіїв заряду. Так звана *функція генерації* носіїв визначатиметься похідною квантової інтенсивності збудження n_v за координатою x :

$$G(x) = -\partial n_v / \partial x = \alpha \cdot (1 - R) \cdot n_{v0} \cdot \exp(-\alpha x).$$

Функція генерації – це кількість актів генерації носіїв (кількість електронно-діркових пар, якщо $h\nu > \varepsilon_g$, або кількість носіїв одного знака, якщо $h\nu < \varepsilon_g$) за одиницю часу на одиницю шляху світла.

Якщо збудження не є монохроматичним, то повну інтенсивність отримуємо за формулою

$$N = \int_v n_v dv.$$

Тоді
$$G(x) = -\partial N / \partial x = -\partial \left[\int_v n_v dv \right] / \partial x = -\int_v \frac{\partial n_v}{\partial x} dv.$$

Отже, функція генерації матиме вигляд

$$G(x) = \int_v \alpha (1 - R) n_{v0} \exp(-\alpha x) dv.$$

Величини α , R і n_{v0} залежать від частоти ν .

Межами інтегрування в загальному випадку є довгохвильова і короткохвильова границі спектра джерела збудження. Однак слід враховувати і механізм поглинання у зразку. Якщо збудження зонно-зонне ($h\nu > \varepsilon_g$), то актуальною є область частот $\nu > \varepsilon_g/h$. За ефективного домішкового поглинання, слід врахувати й область $E_0/h < \nu < \varepsilon_g/h$, де E_0 – глибина залягання рівня відносно відповідної зони. Звичайно, домішки можуть іонізуватися і при $h\nu > \varepsilon_g$, однак у цій області зонно-зонне поглинання буде набагато суттєвішим.

4.1.2. Вихід фотолюмінесценції

Як уже зазначалося (див. підрозділ 1.5), *енергетичний вихід* люмінесценції показує, яка частина енергії збудження перетворюється на люмінесценцію. *Квантовий вихід* характеризує співвідношення між випромінювальними і безвипромінювальними процесами в напівпровіднику, див. формулу (3.1). Строго кажучи, у вираз (3.1) для квантового виходу люмінесценції напівпровідника потрібно додати ще один множник:

$$\eta = \frac{P_r}{P_r + P_{nr}} \eta_{\text{ФЕ}}, \quad (4.1)$$

де $\eta_{\text{ФЕ}}$ – *квантовий вихід внутрішнього фотоефекту*, тобто кількість вільних носіїв заряду (пар носіїв для зонно-зонного збудження), що припадає на один поглинутий квант. Для фотолюмінесценції в області ефективного збудження $\eta_{\text{ФЕ}}$ не дуже відрізняється від одиниці.

Енергетичний вихід фотолюмінесценції виражається через квантовий таким чином:

$$\eta_{\text{ен}} = \eta \frac{\overline{h\nu}}{E}, \quad (4.2)$$

де $\overline{h\nu}$ – середня енергія люмінесцентного фотона, а $E = h\nu_{\text{зб}}$ – енергія кванта збудження.

Із погляду фізики процесів збудження-рекомбінації квантовий вихід для фотолюмінесценції є більш показовою величиною, ніж енергетичний. При ефективному збудженні $\eta_{\text{ФЕ}} \approx 1$, а квантовий вихід не повинен залежати від енергії збудження. У цьому випадку енергетичний вихід, згідно з (4.2), пропорційний довжині хвилі збудження, тобто підкоряється закону Вавилова.

Тут необхідно зазначити, що у випадку збудження фотонами можливий випадок, коли $\eta_{\text{ФЕ}} > 1$. Якщо енергія квантів збуджувального світла у кілька разів більша за ширину забороненої зони напівпровідника, то внаслідок ударної іонізації поглинання одного кванта може спричинити утворення кількох електронно-діркових пар. У цьому випадку і квантовий вихід для фотолюмінесценції може перевищувати одиницю. Якщо ймовірність безвипромінювальної рекомбінації невисока, то переважна частина

утворених носіїв може захопитися на центри люмінесценції і прорекомбінувати з утворенням випромінювальних квантів. У результаті один квант збудження народжує кілька квантів люмінесценції (рис. 36). Тут можна бачити різке зростання відносного виходу люмінесценції кристала при збільшенні енергії збуджувального кванта до $2\varepsilon_g$.

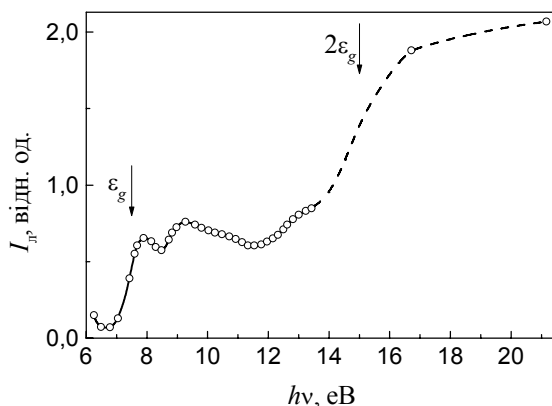


Рис. 36. Спектр власного збудження внутрішньоцентрної люмінесценції кристала KBr(In) [10]

4.2. КАТОДОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ

Одним із розповсюджених способів збудження люмінесценції твердого тіла є опромінення швидкими зарядженими частинками. Найбільш уживаним є збудження кристала пучком електронів з енергією до 150 кеВ. При гальмуванні бомбардувальних електронів їх кінетична енергія передається люмінофору. Переважна її частина (до 90 %) перетворюється на теплоту, а решта йде на збудження люмінесценції й на викидання вторинних електронів з екрана. Випромінювання, що виникає при рекомбінації пар, називають катодолюмінесценцією.

Більш важкі іонізуювальні частинки, наприклад, α -частинки, рідко використовуються для збудження люмінесценції внаслідок сильних ефектів відбивання у результаті кулонівської взаємодії при заря-

дженні мішені, а також унаслідок виникнення радіаційних дефектів, які збільшують імовірність безвипромінювальної рекомбінації.

Особливості катодолюмінесценції пов'язані зі способом підведення збуджувальної енергії до центрів люмінесценції і вторинними електричними явищами, які при цьому виникають. У домішкових катодолюмінофорах підведена енергія поглинається всіма вузлами кристалічної ґратки і передається по ній центрам люмінесценції. Тому переважає непряме збудження центрів; на їх пряме збудження перепадає не більше 1 % всього світіння. У некристалічних матеріалах через погану передачу енергії катодолюмінесценція є порівняно слабкою або відсутня взагалі.

У люмінофорах із центрами люмінесценції одного типу спектр катодолюмінесценції тотожний спектру фотолюмінесценції. За наявності центрів різного типу сумарне світіння може істотно відрізнятися. Унаслідок високої густини збудження в ньому часто присутні додаткові смуги, що не реєструються при слабкому збудженні. Крім того, через особливість механізму поглинання та випромінювання розподіл інтенсивностей між смугами у спектрі катодолюмінесценції може бути зовсім іншим порівняно із тим, що спостерігається при інших способах збудження (рис. 37).

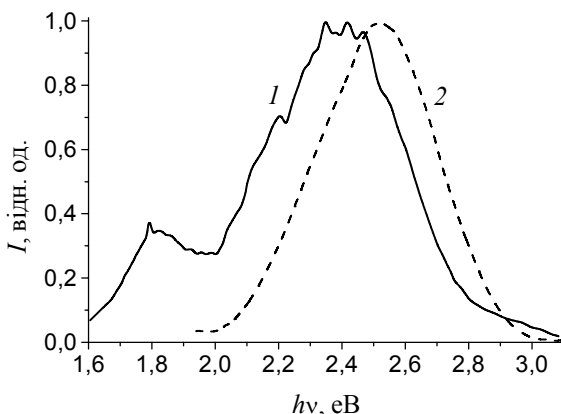


Рис. 37. Спектри: 1 – катодолюмінесценції (енергія електронів – 50 кеВ, сила струму пучка – 120 мкА) та 2 – фотолюмінесценції плівки ZnO(Ag) [27]

Висока густина збудження, спричинена малою глибиною проникнення бомбардувальних електронів у товщу люмінофора,

обумовлює особливості й інших властивостей світіння. Швидкість розгоряння й загасання катодолюмінесценції, що визначається природою використовуваного катодолюмінофора, охоплює діапазон від часток мікросекунд до кількох секунд. Однак в обох випадках переважають процеси короткої тривалості: на початкових етапах розгоряння й загасання залежність яскравості від часу наближається до експоненційної.

Унаслідок високої густини збудження температурне гасіння катодолюмінесценції спостерігається при більш високих температурах, ніж у фотолюмінесценції.

Процеси хімічної зміни й руйнування люмінофорів при електронному бомбардуванні здійснюються, навпаки, легше. При малих прискорювальних напругах і великих струмах пучка люмінофори виявляють зворотливу втому із тимчасовим зменшенням яскравості. При великих навантаженнях втома може перейти у незворотне вигорання з хімічним розкладанням матеріалу й різким спадом яскравості. Підвищення прискорювальної напруги послаблює, а підвищення густини струму підсилює втому й вигорання катодолюмінофорів.

Для збудження катодолюмінесценції взагалі достатньо енергії у декілька еВ. Однак до досягнення прискорювальної напруги 120–140 В світіння є нестійким, бо через малий коефіцієнт вторинної електронної емісії ($\delta < 1$) зразок заряджається негативно і починає відштовхувати електронний пучок. В області прискорювальних напруг до 10 – 12 кВ ($\delta > 1$) потенціал об'єкта за рахунок вивільнених вторинних електронів автоматично прямує до значення потенціалу прискорювального електрода (анода). У цій області катодолюмінесценція стає стабільною, а залежність яскравості від напруги наближається до квадратичної, оскільки глибина проникнення електронів у люмінофор пропорційна квадрату їх енергії. На практиці використовується переважно область таких напруг.

Гальмування електронів у люмінофорі здійснюється на невеликій глибині (для електронів з енергією 10 кеВ – близько $2,5 \cdot 10^{-4}$ см). Густина збудження, яка вимірюється потужністю на одиницю об'єму, а відповідно і яскравість світіння можуть досягати в ка-

тодолюмінесценції винятково великих значень, недосяжних при інших способах збудження.

Ефективна глибина проникнення збуджувальних електронів z_0 , яка визначає область генерації, залежить від їх енергії і, отже, від прискорювальної напруги U . Емпірична залежність z_0 від U (а отже, від енергії первинних електронів E_p) описується степеневим законом $z_0 = \text{const} \cdot U^\xi$, де $\xi = 1,5 \dots 2$. Найчастіше використовується значення $\xi = 1,7$.

Генерація пар електронним пучком відбувається неоднорідно за товщиною: концентрація утворених носіїв при віддаленні від поверхні зростає, проходячи через максимум. Функція генерації $G(z)$, яка визначає розподіл темпу генерації носіїв за координатою, залежить від характеру іонізаційних втрат енергії первинними електронами при їх проходженні через кристал. При описуванні характеристик катодолюмінесценції зазвичай використовують три типи апроксимації функції генерації:

а) ступінчаста: $G(z) = (G_0/z_0)\theta_+(z_0 - z)$;

б) δ -функція: $G(z) = G_0\delta(z - z_0)$;

в) гауссіан: $G(z) = G_N \exp[-\sigma^2(z - z_0)^2]$.

Тут z – координата в напрямку, перпендикулярному поверхні; z_0 – координата максимуму розподілу $G(z)$; G_0 і G_N – нормувальні множники; σ – параметр апроксимації (обернена півширина гауссіана); $\theta_+(z_0 - z)$ – функція Хевісайда.

Найближчим до експериментальної функції є гауссове наближення. Найпростішою для теоретичного розрахунку характеристик катодолюмінесценції є ступінчаста функція.

4.2.1. Перетворення енергії у кристалофосфори

На відміну від фотолюмінесценції, процес збудження катодолюмінесценції є багатостадійним. Перший його етап відображає взаємодію первинних (прискорених) електронів із речовиною люмінофора. Проходячи через речовину, вони зазнають *іонізаційних втрат* – кулонівських зіткнень з електронами внутрішніх оболонок, – що призводить до іонізації атомів середовища. При цьому створюються швидкі вторинні електрони. Вторинні електрони, маючи велику енергію, можуть, у свою чергу, утворювати

третинні і т. д. електрони. Цей процес називають *лавинним розмноженням носіїв*, а самі швидкі електрони називають *лавинними*.

Поки енергія швидких електронів більша за енергію іонізації внутрішніх оболонок атомів кристала, основним каналом втрати енергії для них є ті самі іонізаційні втрати. Оскільки енергія швидких електронів суттєво перевищує енергію зв'язку електронів зовнішніх оболонок, що зумовлюють структуру кристала, то ця структура практично не впливає на характер процесу.

Процес втрати енергії триває протягом часу порядку 10^{-13} с і закінчується, коли середня кінетична енергія електронів у лавині не стає нижчою за потенціал іонізації внутрішніх оболонок атомів ґратки. Після цього енергії швидких електронів уже недостатньо для іонізації внутрішніх оболонок, але лавинне розмноження носіїв продовжується за рахунок зіткнень із валентними електронами напівпровідника. Вільні електрони й дірки, що при цьому виникають, теж у свою чергу створюють вторинні частинки і т. д. Цей процес триває, доки кінетична енергія електронів і дірок не стане нижча за порогову, яка, згідно з розрахунками [13], для електронів становить

$$E_e^{\text{пор}} = \varepsilon_g \left(1 + \frac{m_e^*}{m_e^* + m_h^*} \right), \quad (4.3)$$

а для дірок

$$E_h^{\text{пор}} = \varepsilon_g \left(1 + \frac{m_h^*}{m_e^* + m_h^*} \right), \quad (4.4)$$

де m_e^* і m_h^* – відповідно ефективні маси електрона та дірки, а ε_g – ширина забороненої зони напівпровідника.

Теоретичні обчислення середньої енергії, що йде на утворення однієї електронно-діркової пари, дають значення

$$\langle E_y \rangle = 2,8\varepsilon_g.$$

Цей вираз добре виконується для речовин із порівняно великою шириною забороненої зони, а для вузькозонних напівпровідників, де ефективна маса електронів мала, він порушується. Загалом залежність величини $\langle E_y \rangle$ від ширини забороненої зони досить добре апроксимується лінійною залежністю (рис. 38).

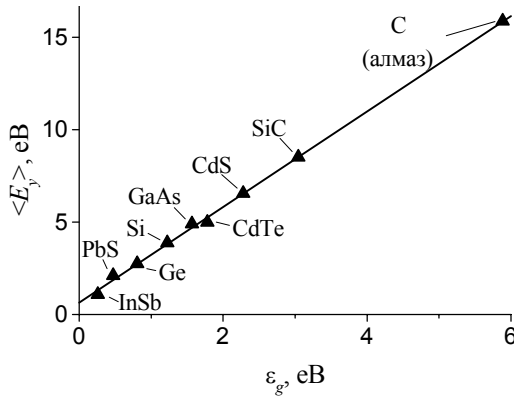


Рис. 38. Залежність середньої енергії утворення електронно-діркової пари від ширини забороненої зони напівпровідника [13]

Подальші втрати кінетичної енергії гарячими носіями з енергіями $\epsilon_g < E < E^{\text{пор}}$ вже йдуть без збільшення кількості носіїв. Гарячі носії термалізуються за участю фононів кристалічної ґратки напівпровідника.

Знаючи енергію іонізації і розподіл втрат енергії, можна визначити швидкість генерації пар. Таким чином, концентрація електронно-діркових пар N_p наближено описується виразом

$$N_p = (J/e) \cdot (E_p / \langle E_y \rangle) \cdot (\tau / z_0),$$

де e – заряд електрона; J – густина струму в електронному пучку (J/e – кількість електронів, що падають на 1 cm^2 напівпровідника за 1 с); $E_p / \langle E_y \rangle$ – кількість пар, що генеруються одним електроном; τ – час життя електронно-діркової пари; z_0 – ефективна глибина проникнення первинних електронів.

Таким чином, процес катодолюмінесценції проходить такі основні стадії:

- проникнення первинних електронів у кристалічну ґратку люмінофора й утворення у результаті непружних зіткнень каскаду вторинних електронів, частина яких втрачається через вторинну емісію;
- утворення електронно-діркових пар і їх наступне термалізування;
- випромінювальна рекомбінація.

4.2.2. Вихід катодолюмінесценції

Квантовим виходом катодолюмінесценції називатимемо відношення кількості квантів, випромінених люмінофором, до кількості первинних електронів, що взяли участь у збудженні. Відповідно енергетичний вихід катодолюмінесценції – це відношення випроміненої фосфором енергії до поглинутої енергії збуджувального електронного пучка.

Розсіювання первинних електронів поверхнею напівпровідника, а також вторинна електронна емісія ускладнюють визначення енергетичного виходу, тому вводиться така величина, як енерговіддача – відношення випроміненої люмінофором енергії $E_{\text{л}}$ до підведеної енергії $E_{\text{п}}$, тобто $\xi = E_{\text{л}}/E_{\text{п}}$, де $E_{\text{п}} = IUt$ – енергія електронного променя, витрачена на збудження люмінофора. Зазначимо, що енерговіддача скоріше є технічним енергетичним виходом, оскільки величина $E_{\text{п}}$ не еквівалентна енергії, поглинутій речовиною. Крім того, у виразі для ξ не враховується перепоглинання світіння речовиною фосфору.

Оскільки енергії первинного електрона здебільшого вистачає на утворення кількох електронно-діркових пар, то квантовий вихід катодолюмінесценції може перевищувати одиницю. Натомість енергетичний вихід катодолюмінесценції завжди суттєво нижчий за одиницю, оскільки енергія утворення пари носіїв $\langle E_y \rangle$ при збудженні прискореними електронами є величиною порядку $3\varepsilon_g$.

Через те, що у результаті рекомбінації електронно-діркової пари випромінюється фотон з енергією $h\nu \approx \varepsilon_g$, максимальна ефективність перетворення енергії, що очікується у випадку катодолюмінесценції, становить

$$\varepsilon_g / \langle E_y \rangle = \varepsilon_g / (2,8\varepsilon_g) \approx 0,36.$$

У випадку домішкової люмінесценції це відношення ще менше. Енерговіддача найкращих люмінофорів не перевищує 20–25 %.

4.3. РАДІОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ

Радіолюмінесценція збуджується іонізуючим випромінюванням, тобто частинками, що випромінюються під час ядерних реакцій. До неї, зокрема, відноситься катодолюмінесценція, хоча

пучок швидких електронів здебільшого отримують і без ядерних реакцій. Іншими випадками радіolumінесценції є рентгенолюмінесценція, яка збуджується жорстким рентгенівським і γ -випромінюванням, та іонолюмінесценція, що є результатом опромінення пучком прискорених іонів.

Люмінесценція від однієї частинки реєструється у вигляді короткочасного спалаху (сцинтиляції), тривалість якого визначається часом загасання люмінесценції, оскільки час, за який енергія частинки передається люмінофору, набагато менший за характерні проміжки часу кінетики світіння. Енергія сцинтиляційного спалаху пропорційна енергії, наданій люмінофору в результаті взаємодії із налітаючою частинкою. За амплітудою люмінесцентного імпульсу, зокрема, визначають енергію поглинутої частинки у сцинтиляційних детекторах.

У будь-якому з варіантів радіаційного збудження люмінесценції першим його етапом є передача енергії збуджувальної частинки електронам люмінофора. Як окремий випадок, існує нейтронна люмінесценція, де утворенню вільних електронів передують ядерні реакції збуджувальних нейтронів із ядрами атомів мішені.

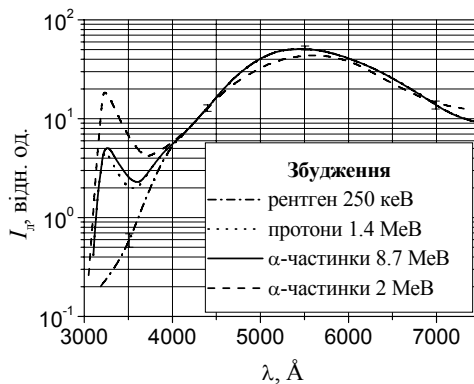


Рис. 39. Спектри радіolumінесценції кристала CsI(Tl) при різних збудженнях. Криві для рентгенівських променів, протонів і α -частинок з енергією 8,7 МеВ на хвилях із довжинами вище $\lambda = 4000 \text{ \AA}$ збігаються [4]

Механізм і швидкість передачі енергії налітаючої частинки електронам залежить від природи частинки та її енергії. Вони

визначають функцію генерації нерівноважних носіїв заряду $G(x)$, а також густину збудження, а відтак мають великий вплив на вихід люмінесценції. Часто і спектр радіолюмінесценції залежить від типу та енергії частинки (рис. 39).

Якщо енергія вибитого електрона достатньо велика, відбувається лавинне розмноження носіїв заряду. Розмін енергії лавинних електронів детально описаний у попередньому підрозділі, тому далі ми розглянемо лише механізми взаємодії збуджувальних частинок із речовиною.

4.3.1. Іонолюмінесценція

Іонолюмінесценція збуджується атомними ядрами та іонами. Сюди можна віднести протони, дейтрони, тобто ядра дейтерію, α -частинки (α -люмінесценція) та інші продукти ядерних реакцій.

Відомо два основні види взаємодії заряджених частинок нуклонної маси з речовиною. Це розсіювання іонів на електронних оболонках і розсіювання на ядрах атомів речовини. Причому ймовірність першого процесу значно більша, ніж ймовірність другого, відповідно втрати енергії частинок при кулонівському гальмуванні на атомних ядрах у тисячі разів менші, ніж на електронах.

У результаті взаємодії зарядженої частинки з оболонкою атома утворюється вільний електрон, енергія якого згодом і витрачається на випромінювання. Оскільки маса електрона на кілька порядків менша за масу нуклона, швидкість і напрямок руху збуджувальної частинки внаслідок розсіювання на одному електроні змінюються несуттєво. У процесі гальмування частинка встигає утворити на своєму шляху багато вільних електронів із різними енергіями.

Зазначимо, що ці електрони не завжди мають велику енергію, достатню для лавинного розмноження. Відповідно до законів механіки, частинка маси $M \gg m_0$ із кінетичною енергією E може передати вільному електрону енергію не більше $4Em_0/M$, де m_0 – маса спокою електрона. Так, у результаті лобового зіткнення з α -частинкою, що має енергію 20 кеВ, електрон "розганяється" лише до 11 еВ. Ця енергія менша за потрібну

ширину забороненої зони багатьох сцинтиляторів і тому замала для лавинного розмноження.

Створені частинкою вільні електрони мають відносно невисоку швидкість і відповідно малий пробіг. Більш швидкі електрони, утворені при малих кутах зіткнення, рухаються переважно в напрямку руху частинки. Тому генерація теплових носіїв заряду і, відповідно рекомбінація, відбуваються, в основному, у межах вузького треку налітаючої частинки (так званий *стовп первинної іонізації*), діаметр якого навіть для важкого іона оцінюють значенням 80 нм [5]. За межі цього треку виходить невелика частка порівняно швидких електронів, які називаються *δ-електронами*. Середня по зразку густина збудження залишається низькою, проте в межах треку вона значна, – тим більша, чим більші питомі іонізаційні втрати налітаючої частинки.

За теорією Бете–Блоха, іонізаційні втрати енергії частинки на одиницю довжини її траєкторії залежать від швидкості та заряду частинки і описуються формулою [12]:

$$\begin{aligned} -\left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{ion}} &= \frac{4\pi e^2}{m_0} \left(\frac{ze}{V}\right)^2 n_0 \left[\ln \frac{2m_0 V^2}{I(Z)} - \ln(1-\beta^2) - \beta^2 \right] = \\ &= \frac{\pi z e^4}{E} n_0 \left[\ln \frac{4E}{I(Z)} - \ln(1-\beta^2) - \beta^2 \right], \end{aligned} \quad (4.5)$$

де z і V – заряд і швидкість частинки, n_0 – кількість електронів у одиниці об'єму, $I(Z) \approx Z \cdot 13,5$ eV – середній потенціал іонізації атомів середовища (Z – середній атомний номер матеріалу розсіювача); e і m_0 – заряд і маса спокою електрона, $\beta = V/c$. Для нерелятивістських частинок двома останніми доданками у квадратних дужках нехтують. Величина $(dE/dx)_{\text{ion}}$ називається *гальмівною здатністю речовини*. Гальмівну здатність зручно віднести до густини речовини, тоді її подають в одиницях, пропорційних [eV·см²/г].

Згідно із формулою (4.5), для частинок однакової швидкості з однаковими z , але різною масою спокою іонізаційні втрати однакові. Відповідно і криві іонізації для них мають однакову форму, але зміщені за енергіями (рис. 40).

Зі збільшенням енергії частинки її іонізаційні втрати зменшуються, проте в області релятивістських енергій спостерігається невелике зростання гальмівної здатності. Тому при значеннях E , дещо більших за енергію спокою частинки m_0c^2 , функція має мінімум.

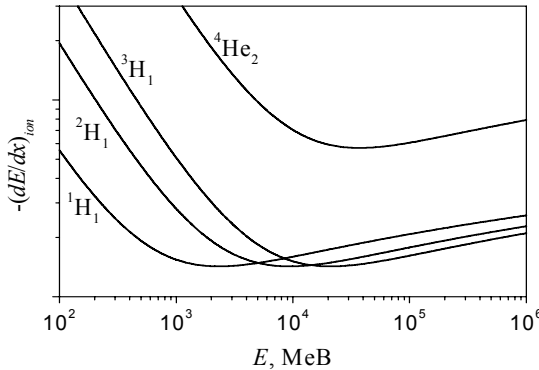


Рис. 40. Криві іонізаційних втрат протона, дейтрона, тритона і α -частинки, розраховані для повітря ($Z \approx 7$), у подвійному логарифмічному масштабі

Залежність (4.5), отримана в наближенні, що енергія, яка передана частинкою електрону в результаті зіткнення, набагато перевищує середній потенціал іонізації. Тому формула має обмеження для використання. В області малих енергій вона не діє.

На завершальному етапі руху зарядженої частинки її іонізаційні втрати досягають максимуму, а потім зменшуються (рис. 41). Зменшення іонізаційних втрат під час гальмування частинки пояснюється процесами перезарядки – захоплення-втрати частинкою електронів середовища. Ці процеси актуальні лише при малих швидкостях руху. За теорією, для важких елементів розсіювача ефективний переріз захоплення $\sigma_c \sim V^{-6}$, для легких елементів залежність ще сильніша: $\sigma_c \sim V^{-12}$ [12].

Заряджена частинка гальмується, втрачаючи енергію на іонізацію атомів середовища. Скориставшись формулою (4.5), можна розрахувати залежність питомої іонізації (кількість іонізованих атомів на одиницю пробігу частинки) від довжини пробігу частинки, якщо відома середня енергія іонізації атомів у середовищі. Для нерелятивістської частинки питома іонізація

за теорією монотонно зростає із заглибленням у середовище. На рис. 42 подано залежність цієї величини від залишкового пробігу α -частинки у повітрі, тобто величини $(R - x)$, де x – довжина пройденого частинкою шляху, а R – повний пробіг. Цю залежність називають *іонізаційною кривою Брегга*. Можна бачити, що для енергій частинки $E < 1$ MeV експериментальна залежність узгоджується із теорією Бете–Блоха, при подальшому сповільненні частинки залежність (4.5) уже не описує експерименту. Іонізаційні втрати досягають максимуму, а далі крива швидко спадає і на довжині пробігу частинки $x = R$ досягає нуля. Іонізаційна крива характеризує густину збудження носіїв заряду на шляху руху частинки.

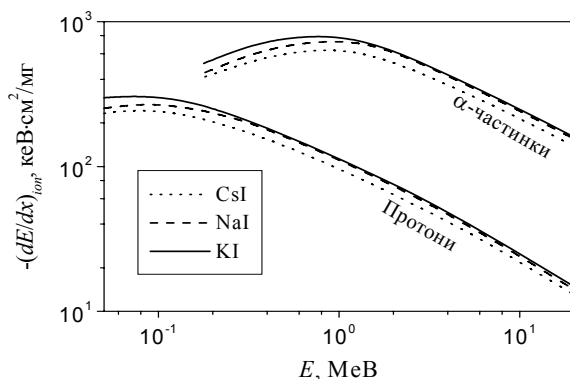


Рис. 41. Іонізаційні втрати протона і α -частинки в лужно-галогідних кристалах (область малих енергій) [7]

Зазначимо, що криві, показані на рис. 42, відображають іонізацію повітря; для середовищ із більшою густиною криві будуть якісно подібними, але всі характерні відстані набагато менші.

У процесі іонізації в середовищі виникають вторинні електрони, які в люмінофорі збуджують люмінесценцію. Крива розподілу їх кількості за глибиною x буде подібна до кривої, наведеної на рис. 42. Відповідно і функція генерації носіїв на шляху частинки $G(x)$ матиме приблизно такий самий вигляд.

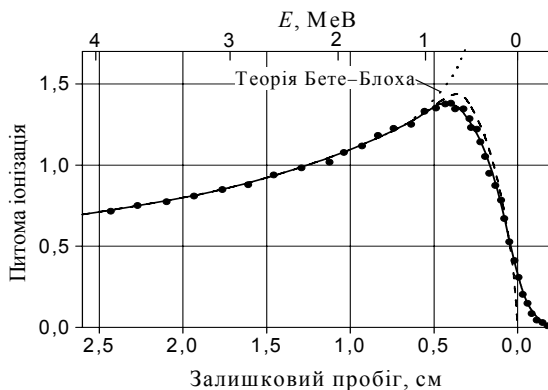


Рис. 42. Іонізаційні криві Бреґга для великої кількості α -частинок (суцільна крива) і для однієї частинки (пунктир) у повітрі при 15 °С та 760 мм рт. ст. [11]

Частинки з більшим зарядом і масою (уламки ядер) при проходженні крізь поглинальне середовище поводять себе якісно подібно до легких ядерних частинок. Проте іонізаційні втрати уламків суттєво більші, тому, незважаючи на більшу енергію, їх довжини пробігу складають величини того самого порядку, що й для α -частинок тієї самої швидкості. Уламки як частинки з більшим зарядом починають зазнавати впливу перезарядки на більших швидкостях (рис. 43, а). Для важких частинок, крім іонізаційних втрат, на малих швидкостях руху з'являється ще один канал втрати енергії – розсіювання на атомах, коли уламок передає енергію атому як цілому (рис. 43, б).

Розсіювання частинки на атомах спричиняє утворення в середовищі дефектів, що псує люмінофор, зменшуючи його прозорість і ефективність люмінесценції (рис. 44). Концентрація дефектів, які частинка вносить у кристал на своєму шляху, залежить від її поточної енергії таким чином [9]:

$$N_D \propto \left(\frac{Z}{A}\right)^2 \frac{az^2}{E} \left[\frac{2}{W_D} - \frac{A}{2aE} \left(1 + \frac{a}{A}\right)^2 \right],$$

де a і z – атомна маса і заряд налітаючої частинки, A і Z – відповідно середні атомна маса і заряд розсіювача, а W_D – енергія зв'язку атома розсіювача з найближчим сусідом.

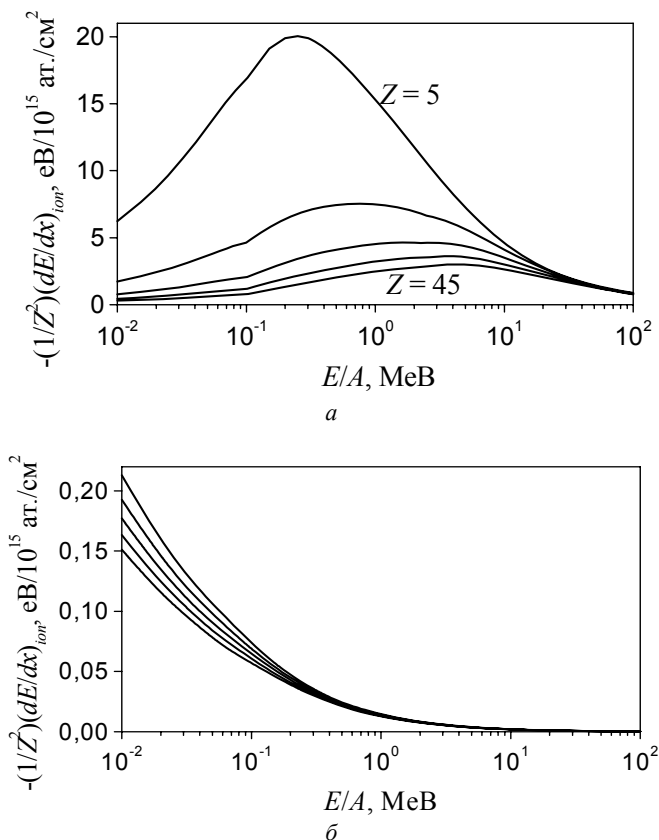


Рис. 43. Залежність питомих втрат енергії для іонів із різним зарядом ($\Delta Z = 10$) у кристалі CsI(Tl) від енергії падаючої частинки, що припадає на один нуклон: *a* – іонізаційні втрати; *б* – втрати при розсіюванні на ядрах [9]

Часто дефекти ґратки відіграють роль центрів люмінесценції, тому іноді на початкових етапах опромінення спостерігається не спад, а наростання виходу люмінесценції.

Чим більша маса та заряд іона, тим швидше проявляються радіаційні пошкодження. Тому збудження люмінесценції важкими частинками становить інтерес для наукових досліджень лише як метод детектування цих частинок.

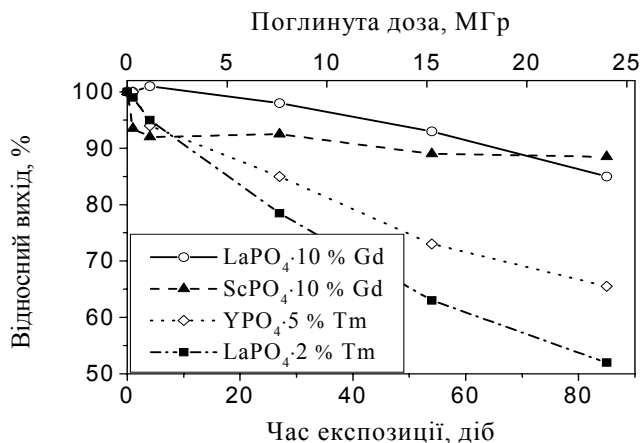


Рис. 44. Зміна відносного виходу α -люмінесценції ортофосфатних кристалофосфорів під час збудження [20]

4.3.2. Рентгенолюмінесценція

Рентгенолюмінесценцію збуджують квантами електромагнітного випромінювання, енергія яких перевищує енергію зв'язку електронів у атомах. На відміну від заряджених частинок, γ -кванти не мають електричного заряду, тому на них не діють кулонівські сили. Через це їх взаємодія з електронами обмежена областю порядку комптонівської довжини хвилі електрона (10^{-11} см). При проходженні крізь речовину γ -кванти досить рідко зіштовхуються з електронами. Не маючи маси спокою, вони не сповільнюються, а тільки поглинаються у речовині або розсіюються, передаючи частину енергії кристалу. Кванти виводяться з паралельного пучка лише у результаті одиничних актів взаємодії з електронами. Для них не існує поняття довжини пробігу, хоча є певний аналог – лінійний коефіцієнт послаблення пучка $\tau = n\sigma$, де n – кількість атомів в одиниці об'єму поглинача, а σ – ефективний переріз послаблення (поглинання або розсіяння). Інтенсивність паралельного пучка γ -випромінювання підкоряється *закону Бугера–Ламберта*: $I(x) = I(0) \cdot \exp(-\tau x)$.

Відомі три основні канали взаємодії такої радіації із речовиною: фотоелектричний ефект, ефект Комптона та генерація пар. Існують ще фотоядерні реакції (вибивання з ядра нуклонів або розщеплення ядра під дією γ -випромінювання), але вони стають актуальними лише для великих енергій квантів і мають поріг в області енергій 6–10 MeV.

Фотоелектричний ефект (фотопоглинання) полягає у тому, що γ -квант взаємодіє із атомом як цілим і передає усю свою енергію одному з його електронів (переважно із внутрішніх оболонок). Вільний електрон з енергією $E_e = \hbar\omega - I_i$, де I_i – енергія зв'язку відповідної оболонки, утрачає її при русі в матеріалі люмінофора на іонізацію та збудження атомів, що врешті-решт призводить до випромінювання сцинтиляційних фотонів. Після вилітання електрона на оболонці залишається вакансія – атом набуває збудженого стану. Це збудження знімається при переході атомного електрона з вищої оболонки (заповнення вакансії). При цьому випромінюється або квант характеристичного рентгенівського випромінювання, або електрон Оже. Останнє є більш імовірним для відносно легких матеріалів ($Z < 33$). Рентгенівський квант і Оже-електрон теж можуть узяти участь у збудженні люмінесценції. Імовірність фотоефекту пропорційна Z^n , де $n = 4-5$ [25]. У результаті фотоелектричного ефекту енергія γ -кванта повністю передається люмінофору й перетворюється у люмінесценцію.

Комптонівським розсіянням називається пружне розсіяння γ -квантів на вільних електронах, у результаті якого електрон набуває кінетичної енергії, а фотон відповідно частково її втрачає і відхиляється від напрямку поширення на кут θ . Довжина хвилі розсіяного кванта змінюється на величину $\Delta\lambda = \lambda_c (1 - \cos \theta)$, де стала $\lambda_c = h/(m_0c) \approx 0,0247 \text{ \AA}$ називається *комптонівською довжиною хвилі* (тут m_0 – маса електрона). У результаті γ -квант набуває енергії [15]:

$$\hbar\omega' = \frac{\hbar\omega}{1 + \frac{\hbar\omega}{m_0c^2}(1 - \cos \theta)}. \quad (4.6)$$

Залишок енергії передається електрону, енергія якого врешті-решт перетворюється на люмінесценцію. Що ж до розсіяного

γ -кванта, то він може або вийти з речовини, або знову провзаємодіяти з нею одним із механізмів і теж дати внесок у люмінесценцію.

Електронно-позитронні пари утворюються квантами великих енергій у полі зарядженої частинки – ядра або електрона. Ця частинка необхідна для забезпечення виконання закону збереження енергії – імпульсу, передача імпульсу відбувається за рахунок кулонівської взаємодії.

Сумарну кінетичну енергію електрона і позитрона знаходять із закону збереження енергії: $E_+ + E_- = \hbar\omega - 2m_0c^2$ (енергія ядра є незначною, її можна не враховувати). Зрозуміло, що утворення пар можливе лише для $\hbar\omega > 2m_0c^2 \approx 1,02$ MeV. Після утворення пари може відбутися анігіляція позитрона з електроном. При цьому утворюється, як правило, два γ -кванти з енергіями $\hbar\omega = m_0c^2 \approx 511$ keV, які можуть взаємодіяти з речовиною двома попередніми способами і відтак теж дати внесок у люмінесценцію.

Найімовірнішою є генерація пари у полі ядра, оскільки воно масивніше за електрон і при зіткненні із квантом набуває малої енергії. Зрозуміло, що чим масивніше ядро (більший атомний номер Z), тим імовірніше це явище. Утворення пари, узагалі кажучи, може відбуватися й у полі електрона. у цьому випадку енергія γ -кванта має суттєво перевищувати величину $2m_0c^2$, оскільки, крім утвореної пари, набуває руху електрон, у полі якого відбувається взаємодія. Явище генерації пари у полі електрона називають *утворенням триплету*.

На практиці є ймовірність проявитися кожному з трьох описаних ефектів, і ця ймовірність залежить від енергії випромінювання та атомного номера Z поглинача. Залежність коефіцієнтів послаблення пучка від $\hbar\omega$ для цих ефектів наведена на рис. 45.

Загальний коефіцієнт послаблення є сумою цих трьох коефіцієнтів:

$$\tau = n\sigma_{\text{ф}} + nZ\sigma_{\text{К}} + n\sigma_{\text{пар}},$$

де $\sigma_{\text{ф}}$, $\sigma_{\text{К}}$ і $\sigma_{\text{пар}}$ – відповідно поперечні перерізи фотоефекту, ефекту Комптона та генерації пар, nZ – кількість електронів в одиниці об'єму речовини.

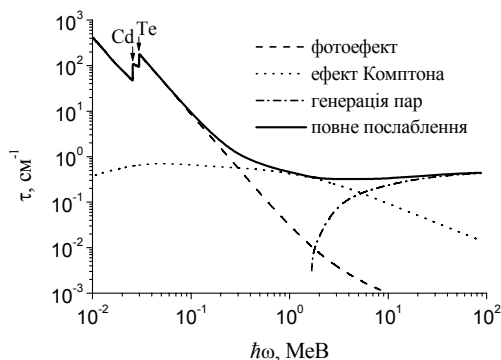


Рис. 45. Коэффициенти послаблення пучка γ -квантів у сцинтиляційному кристалі CdTe для різних механізмів взаємодії випромінювання з речовиною (за даними [17]). Стрілками показано початок поглинання у K -оболонках атомів кристала

Як і у випадку збудження зарядженими частинками, тривале опромінення γ -променями здебільшого призводить до зменшення виходу рентгенолюмінесценції через радіаційне пошкодження люмінофора, хоча можуть спостерігатися й випадки тимчасового посилення ефективності свічення, якщо утворені дефекти самі є центрами люмінесценції (рис. 46).

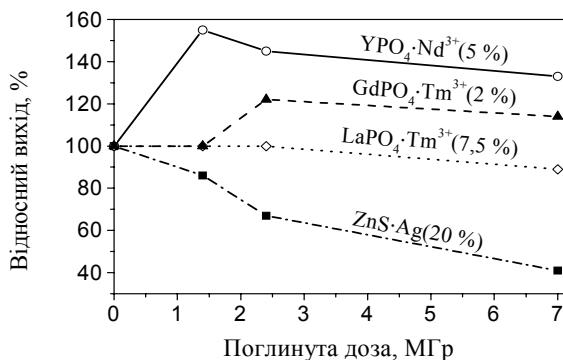
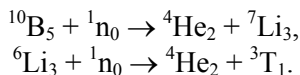


Рис. 46. Відносний вихід рентгенолюмінесценції кристаллофосфорів під час опромінення γ -квантами ^{60}Co [20]. У дужках зазначено початковий абсолютний енергетичний вихід фосфорів

4.3.3. Збудження нейтронами

Оскільки нейтрони не мають електричного заряду, при проходженні крізь середовище вони практично не взаємодіють з електронною оболонкою атомів. І єдиним ефектом, наслідком якого може бути люмінесценція, є поглинання нейтронів ядрами атомів. Імовірність захоплення нейтрона ядром атома тим більша, чим менша його енергія. При цьому в результаті ядерних реакцій типу (n, α) , (n, p) , (n, γ) виникає вторинне іонізуюче випромінювання, взаємодія якого з речовиною і породжує лавинні електрони. Прикладами таких реакцій можуть бути α -розпади бору і літію:



Перша реакція, зокрема, є причиною ефективної люмінесценції, що спостерігається в нітриді бору; друга реакція спричиняє світіння в LiF [1].

Із ряду причин збудження люмінесценції нейтронами практично майже не використовується. Мабуть, єдиним практичним застосуванням цього типу радіолюмінесценції є сцинтиляційні детектори, які можуть фіксувати нейтрони.

4.3.4. Вихід радіолюмінесценції

Як уже зазначалося у підрозділі 1.5, *квантовий вихід радіолюмінесценції* є відношенням кількості квантів люмінесценції до кількості поглинутих збуджувальних частинок. Відповідно *енергетичний вихід* являє собою відношення енергії, випроміненої люмінофором у вигляді фотонів, до енергії, переданої люмінофору збуджувальними частинками. Для сцинтиляційних кристалів ще вводиться поняття *сцинтиляційної ефективності*, яку обчислюють як відношення кількості випромінених фотонів до поглинутої сцинтилятором енергії.

Через те, що енергії збуджувальних частинок здебільшого набагато перевищують ширину забороненої зони напівпровідника, квантова ефективність радіолюмінесценції може бути значно

більшою за одиницю. Наприклад, при рентгенолюмінесценції люмінофора $\text{ZnS}\cdot\text{CdS}(\text{Ag})$ для $\lambda_{36} = 0,27 \text{ \AA}$ (46 кеВ) квантовий вихід становить $\eta = 4 \cdot 10^3$.

На відміну від фотолюмінесценції, де одна збуджувальна частинка, як правило, здатна спричинити випромінювання одного люмінесцентного фотона (одиничний вихід внутрішнього фото-ефекту), енергетичний вихід радіолюмінесценції є більш показовою величиною, ніж квантовий. Дійсно, згідно із формулою (4.1), квантовий вихід пропорційний виходу внутрішнього фото-ефекту $\eta_{\text{ФЕ}}$. Останній у випадку радіолюмінесценції суттєво перевищує одиницю і здебільшого лінійно залежить від енергії E_0 збуджувальної частинки, а саме:

$$\eta_{\text{ФЕ}} = E_0 / \langle E_y \rangle, \quad (4.7)$$

де $\langle E_y \rangle$ – середня енергія, необхідна для утворення однієї електронно-діркової пари. Тому й квантовий вихід радіолюмінесценції пропорційний енергії частинки. Енергетичний вихід виражається через квантовий згідно із формулою (4.2), де $E = E_0$. Підставивши (4.1) у (4.2), з урахуванням (4.7) отримуємо

$$\eta_{\text{ен}} = \frac{P_r}{P_r + P_{nr}} \frac{\overline{h\nu}}{\langle E_y \rangle}.$$

Величини $\overline{h\nu}$ і $\langle E_y \rangle$ можна вважати константами середовища, тому енергетичний вихід радіолюмінесценції не залежить явно від енергії частинки. Відтак спектри збудження, подані у вигляді $\eta_{\text{ен}}(E_0)$, відображають тільки залежність відношення ймовірностей випромінювальної та безвипромінювальної рекомбінацій P_r/P_{nr} від E_0 .

Енергетичний вихід радіолюмінесценції завжди суттєво нижчий від одиниці. У її збудженні беруть участь лавинні електрони. Як було показано в п. 4.2.1, для створення однієї електронно-діркової пари прискорений електрон має витратити енергію, що суттєво перевищує ε_g , цим можна пояснити низький $\eta_{\text{ен}}$ рентгенолюмінесценції. Для іонолюмінесценції він знижується ще й за рахунок великої локальної густини збудження, що створюється на шляху руху частинки. Порівняно швидкі δ -електрони виходять за межі області сильного збудження і випромінювально ре-

комбінують із більшою ефективністю. Для важчих іонів із вищим атомним номером внесок δ -електронів є значно суттєвішим при одних і тих самих іонізаційних втратах.

Технічний квантовий вихід радіолюмінесценції часто істотно відрізняється від фізичного. Експериментальне значення квантової ефективності значною мірою залежить від способу взаємодії частинки з речовиною; це особливо актуально для рентгенолюмінесценції, де механізмів взаємодії може бути кілька, а коефіцієнт поглинання незначний. Так, у результаті фотоэффекту вся енергія $\hbar\omega$ γ -кванта передається лавинним електронам. Під час ефекту Комптона квант, за теорією, передає люмінофору енергію в діапазоні

$$0 < E < \frac{2(\hbar\omega)^2}{2\hbar\omega + m_0c^2}$$

залежно від кута розсіяння (m_0 – маса спокою електрона). Розсіяний квант уже може не поглинутись у речовині, і тоді його енергія втрачається. Якщо поглинання γ -кванта спричиняє утворення електронно-позитронної пари, то люмінесцентна енергія залежить від того, чи поглинуться в речовині вторинні γ -кванти, утворені анігіляцією позитрона з електроном.

Глибина проникнення рентгенівських і γ -променів у речовину досить велика, тому технічний вихід рентгенолюмінесценції залежить від геометрії експерименту, зокрема від товщини зразка. Зі збільшенням товщини фіксована інтенсивність люмінесценції зростає, що можна бачити на рис. 47 (уздовж осі абсцис відкладено так зване *навантаження* люмінофора, тобто добуток товщини на густину речовини зразка). При спостереженні люмінесценції "на просвітлення" перевищення деяких значень товщини призводить до зменшення інтенсивності внаслідок самопоглинання люмінесценції матеріалом люмінофора (рис. 47, крива 2).

Перепоглинання особливо виразно проявляється в прикрайовій спектральній області. На рис. 48 можна бачити, що спектр люмінесценції при рентгенівському збудженні суттєво спотворюється з боку коротких хвиль.

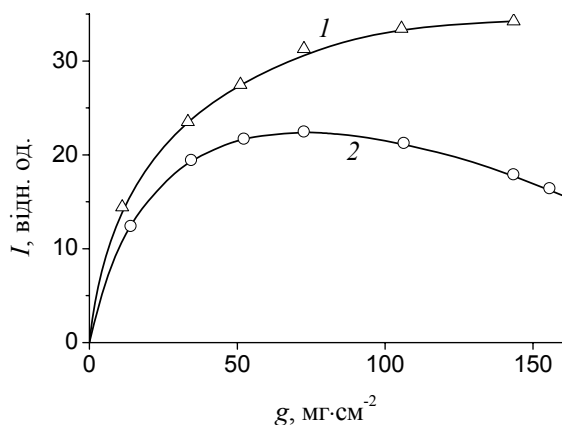


Рис. 47. Залежність інтенсивності люмінесценції зразка $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2(\text{Eu}^{2+})$ від навантаження люмінофора при спостереженні з боку збудження (1) і з протилежного боку (2). Збудження γ -випромінюванням $\hbar\omega = 48 \text{ кеВ}$ [18]

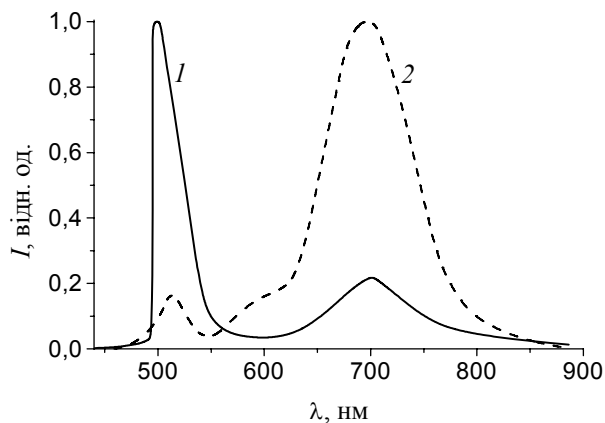


Рис. 48. Спектри фото- (1) та рентгенолюмінесценції (2) кристала $\text{PbI}_2(\text{Mn})$ при 85 К [19]

4.4. ЕЛЕКТРОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ

Електролюмінесценція спричиняється електричним полем, прикладеним до фосфору. Дія такого означення на катодолімінесценцію не поширюється, оскільки необхідна енергія надасть-

ся електронам за допомогою різниці потенціалів, прикладеної поза фосфором. У ряді випадків різниця потенціалів прикладається до електродів, що знаходяться в безпосередньому контакті з кристалом. В інших випадках між контактами та люмінофором розміщують ізоляційний шар.

За звичайних температур можна виділити два основні механізми створення нерівноважної концентрації носіїв електричним полем: 1) введення їх іззовні через границю кристала (інжекція носіїв); 2) створення їх за допомогою електричної іонізації всередині кристала. Отже, будемо розрізняти *два типи електролюмінесценції – інжекційну та іонізаційну*. Останню ще називають *передпробійною*, оскільки генерація полем носіїв заряду призводить до порушення закону Ома, так що струм зростає зі збільшенням напруги – спочатку експоненційно, а далі ще швидше. Це спричиняє в речовині електричний, а потім і тепловий пробій.

Розглянемо основні механізми збудження інжекційної та іонізаційної люмінесценції. Для спрощення далі йтиметься лише про зонно-зонну люмінесценцію, хоча пам'ятатимемо і про можливість інших механізмів випромінювальної рекомбінації вільних носіїв заряду в напівпровіднику.

4.4.1. Інкєкція носіїв у кристал

Увести неосновні носії заряду у кристал можна ззовні за допомогою інжекції. Інкєкція неосновних носіїв заряду в напівпровідниках може відбуватися або з поверхні, яка перебуває у контакті з металом (*n*-контакт), або в *p-n*-переході.

4.4.1.1. Інкєкція з металічних контактів

Метал і напівпровідник, приведені в контакт, обмінюються зарядами, унаслідок чого поблизу контакту енергетичні зони напівпровідника викривлюються. Рис. 49 ілюструє випадок контакту матеріалу *n*-типу з металом. Викривлення зон напівпровідника залежить від положення рівня Фермі в напівпровіднику та різниці робіт виходу електрона з напівпровідника і металу. За відповідних

умов у приповерхневій області може утворитися інверсійний шар завтовшки x_i , де напівпровідник набуває провідності p -типу. Такий контакт називається *випрямним*. Для носіїв виникає потенціальний бар'єр, його висота позначена eU_D . У результаті прикладання різниці потенціалів у прямому напрямку (рис. 49, в) бар'єр знижується на величину eU_B , де через U_B позначено частку прикладеної напруги U , яка припадає на бар'єр. Зниження бар'єра уможливлює надходження неосновних носіїв заряду (у цьому випадку дірок) углиб напівпровідника, де вони можуть рекомбінувати з основними носіями заряду з випромінюванням фотона.

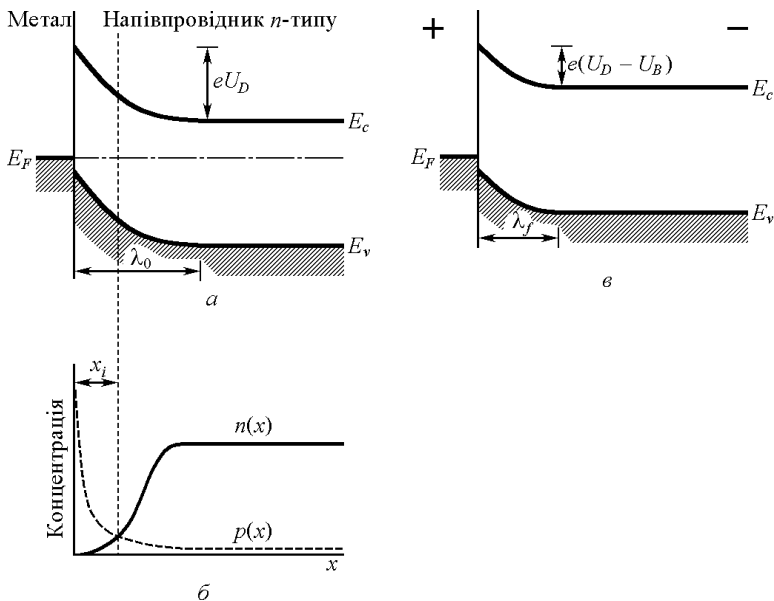


Рис. 49. Викривлення енергетичних зон напівпровідника поблизу контакту з металом (а); розподіл концентрацій носіїв заряду в області контакту (б); область контакту при ввімкненій напрузі U_B (в)

4.4.1.2. Тунелювання крізь шар ізолятора

Якщо напівпровідник відокремлюється від металу тонким шаром діелектрика, то електрони можуть тунелювати в напівпровідник або з напівпровідника (в останньому випадку має міс-

це інжекція дірок). На рис. 50 показано подібну структуру "метал – окисел – напівпровідник" (МОН-структура).

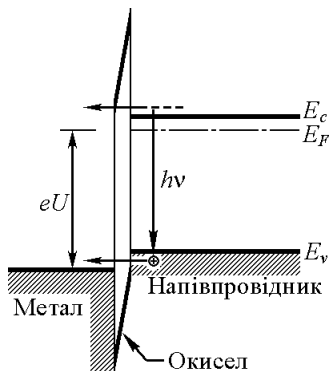


Рис. 50. МОН-структура із прикладеною напругою U , яка забезпечує екстракцію електронів (або інжекцію дірок) із напівпровідника n -типу провідності. Викривлення зон поблизу границь поділу не показано для спрощення

Якщо до металу прикласти додатне зміщення достатньої величини, то електрони можуть тунелювати з валентної зони напівпровідника, залишаючи там дірки й викликаючи їхню випромінювальну рекомбінацію з електронами зони провідності. Описаний пристрій є особливо корисним для CdS, у якому, незважаючи на багаторічні зусилля, не вдалося створити p - n -перехід.

Структура, яка розглянута вище дозволяє отримати яскраву люмінесценцію в даному матеріалі.

Однак МОН-структура є неефективним інжектором дірок, оскільки в метал можуть тунелювати також електрони із зони провідності.

Найефективнішим електролюмінесцентним випромінювачем, де використовується інжекція носіїв заряду, є p - n -перехід із додатним зміщенням.

4.4.1.3. Інжекція носіїв заряду в p - n -переходах

Додатне зміщення дозволяє забезпечити дуже високу густину електронно-діркових пар поблизу p - n -переходу.

На рис. 51, *а* показано *p-n*-перехід із сильно легованими областями (рівні Фермі знаходяться в дозволених зонах). При однаковому легуванні рівень Фермі в *n*-області заходить глибше в зону провідності (мала ефективна маса), ніж рівень Фермі в глибину валентної зони в *p*-області (велика ефективна маса).

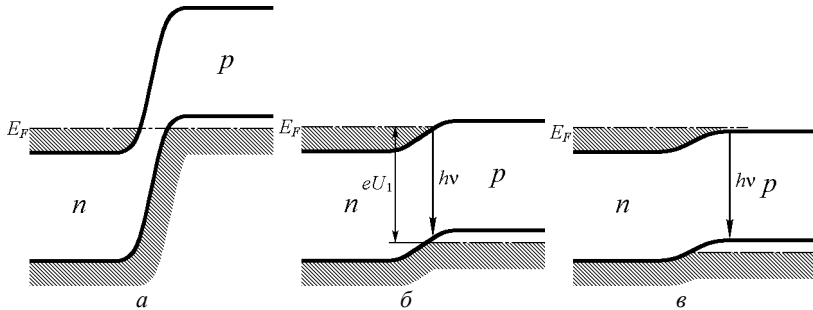


Рис. 51. *p-n*-перехід між сильно легованими напівпровідниками: *а* – нульове зміщення; *б* – випромінювальна рекомбінація в межах переходу при додатному зміщенні; *в* – інжекція електронів у *p*-область

Пряме зміщення зменшує потенціальний бар'єр для носіїв заряду, і при деякій напрузі з'являється можливість для випромінювальної рекомбінації вільних електронів і дірок у межах переходу (рис. 51, *б*).

Якщо пряме зміщення є достатньо великим, щоб дозволити електронам поширюватися по зоні провідності над переходом, тоді відбувається інжекція електронів у *p*-область (рис. 51, *в*).

Випромінювання світла з переходу можливе й при напругах, менших від U_1 (рис. 51, *б*).

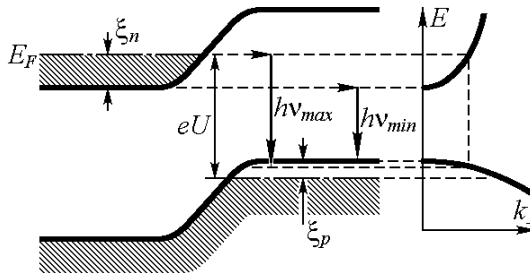


Рис. 52. Тунелювання за участю фотона в *p-n*-переході

Електрон здатний перейти у валентну зону внаслідок двоступеневого процесу, який складається з тунелювання й випромінювання фотона (рис. 52). Тому в аспекті явищ перенесення цей процес називається *тунелюванням за участю фотона*.

Відповідно до простої моделі параболічних зон для зміщення U запишемо мінімальну енергію випромінених фотонів

$$h\nu_{\min} = eU - \xi_n - \xi_p,$$

що відповідає переходам між краями зон. Максимальна енергія фотонів при 0 К:

$$h\nu_{\max} = eU - \xi_p + \xi_n \cdot (m_e^*/m_h^*),$$

де член $[-\xi_p + \xi_n \cdot (m_e^*/m_h^*)]$ враховує збереження поперечного імпульсу, як це видно з рис. 52.

Отже, тунелювання за участю фотонів характеризується зсувом спектра випромінювання в напрямку великих енергій зі збільшенням зміщення U (рис. 53).

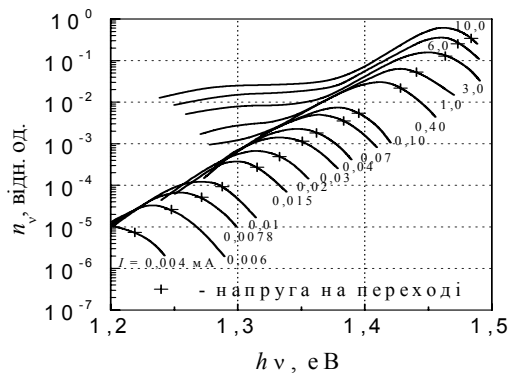


Рис. 53. Рухома смуга у спектрі випромінювання (77 К) різко асиметричного переходу із концентрацією електронів $n = 1,74 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ при різних прямих зміщеннях [22]

4.4.1.4. Гетеропереходи

Якщо p - і n -області виготовлені з різних напівпровідників, то відповідний перехід називається *гетеропереходом*. Коли напівпровідники є взаєморозчинними (наприклад, n -ZnSe і p -ZnTe), тоді перехід є плавним і називається *квазігомопереходом*. Мате-

ріали по обидва боки переходу мають неоднакову ширину заборонених зон. Схематично зонну схему ідеального гетеропереходу показано на рис. 54, а.

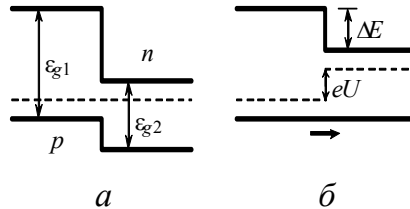


Рис. 54. Ідеальна зонна схема гетеропереходу в умовах рівноваги (а) і при прямому зміщенні U (б)

Прикладаючи пряме зміщення в гетеропереході, можна отримати високоефективну інжекцію неосновних носіїв у вузькозонний напівпровідник. Коли валентна зона вирівнюється (рис. 54, б), дірки інжектуються в n -область, а інжекції вільних електронів у p -область перешкоджає потенціальний бар'єр $\Delta E = \varepsilon_{g1} - \varepsilon_{g2}$.

Випромінювальна рекомбінація відбувається лише у вузькозонній області, а широкозонний матеріал є прозорим для випромінювання і може використовуватися як вивідне вікно.

Однак у реальних гетеропереходах рівень Фермі є фіксованим на границі матеріалів через поверхневі стани, тому поблизу переходу зони викривлюються; для носіїв утворюється бар'єр типу Шотткі. Це є недоліком гетеропереходів.

4.4.2. Іонізаційна люмінесценція

При великих полях вільні носії заряду можуть створюватися внаслідок іонізаційних процесів у самому кристалі. Наведемо кілька механізмів іонізації.

4.4.2.1. Лавинний пробій

Найвідомішим з іонізаційних процесів у сильному електричному полі є ударна іонізація. Це явище полягає в тому, що при-

скорені вільні електрони (дірки) можуть збудити зв'язані електрони валентної зони за рахунок своєї великої кінетичної енергії.

Звичайно, у речовині гарячі електрони зазнають гальмування, розмінюючи енергію на фонони, і характеризуються певною довжиною вільного пробігу. Тому для надання носіям великої кінетичної енергії потрібні сильні електричні поля. Отже, до зразка необхідно прикладати великі напруги, що з огляду на лавинне розмноження носіїв заряду породжує великий струм, а це може призвести до руйнування зразка.

Проте зазначимо, що ударну іонізацію за певних умов можна локалізувати в невеликій області зразка, де й падатиме основна напруга.

У p - n -переходах ударна іонізація реалізується у вигляді лавинного пробігу. Його механізм такий. Якщо вільний носій, наприклад електрон, прискориться електричним полем до кінетичної енергії $\geq E_e^{\text{пор}}$, що описується виразом (4.3), то він зможе передати певну частину цієї енергії електрону з валентної зони й закинути його в зону провідності (рис. 55). При цьому виникає електронно-діркова пара, а первинний електрон термалізується на дні зони провідності. Утворюється два електрони й дірка, які можуть "розігріватися" полем переходу. Якщо зміщення достатньо велике (більше, ніж на рис. 55), то вони, у свою чергу, теж набувають кінетичної енергії, вищої за порогову, кожен із них може створити додаткову пару, і цей процес повторюватиметься багато разів, розвиваючись як лавина.

Зазначимо, що для дірок порогова енергія пробігу, згідно з формулою (4.4), дещо вища, ніж для електронів, оскільки $m_h^* > m_e^*$.

Якщо поле має величину, ледве достатню для підтримання лавини, то енергії частини носіїв не вистачить для іонізації. Тоді на короткі проміжки часу підсилення струму призупинятиметься; із цим пов'язують сильні шуми (флуктуації струму) у передпробійній області.

Вільні електрони й дірки, що рухаються в p - n -переході, можуть випромінювально рекомбінувати. Оскільки носії заряду розігріваються електричним полем до значних енергій, то й випромінювальні переходи між носіями дають фотони з енергією, більшою за ширину забороненої зони. Тому електролюмінесценція при лавинному пробігу характеризується широким спектром випромінювання.

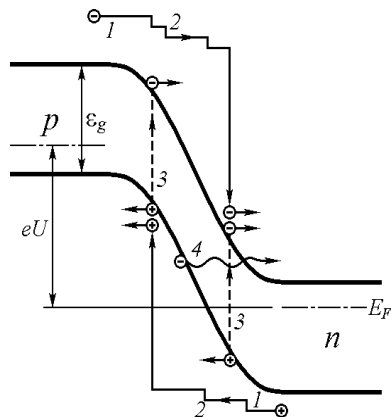


Рис. 55. Пробій у p - n -переході. 1, 2, 3 – етапи лавинного пробію: 1 – екстракція неосновних носіїв, 2 – прискорення носія і розмін енергії на фонони, 3 – генерація електронно-діркової пари; 4 – тунелювання електрона крізь заборонену зону (ефект Зінера)

Характер високоенергетичної частини спектра люмінесценції при лавинному пробіі показано на рис. 56. Низькоенергетичне спадання спектра випромінювання тягнеться в область енергій, менших за ширину забороненої зони Si (~ 1.1 eV), що зумовлено випромінюванням фотонів, яке супроводжується тунелюванням.

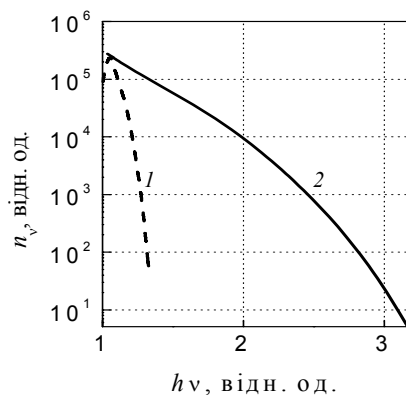


Рис. 56. Спектри випромінювання p - n -переходу в Si при прямому (1) і зворотному зміщеннях (2) згідно із [22]

Відповідно до теорії, форма високоенергетичної ділянки спектра лавинної електролюмінесценції описується виразом

$$n_v(v) = A[1 - \text{erf}(hv/C)],$$

де A – константа,

$$\text{erf}(x) = \int_0^x e^{-t^2} dt -$$

так звана функція помилок ("інтеграл імовірностей") і

$$C = \left(\frac{3\pi}{8}\right)^{1/2} \frac{\mu E k T_e}{v_s},$$

де μ – рухливість, E – напруженість електричного поля, kT_e – енергія гарячих носіїв, v_s – швидкість звуку.

Випромінювання, особливо у високоенергетичній частині спектра, легко самопоглинається, тому його можна виявити лише в переходах малих розмірів, спеціально виготовлених із метою зменшення самопоглинання.

Зазначимо, що процес ударної іонізації може мати місце не лише у p - n -переходах. Він може відбуватися в будь-якій області з великою напруженістю поля незалежно від способу його утворення.

4.4.2.2. Об'ємне збудження ударною іонізацією

Одним із методів, які дозволяють отримати значення ударної іонізації, наприклад, у GaAs, є генерація доменів Ганна у слабо легovanому матеріалі n -типу провідності. Електрони прискорюються електричним полем (для GaAs $E = 2,2 \cdot 10^3$ В/см). Коли гарячі електрони набувають кінетичної енергії, достатньої для заселення непрямої долини, яка характеризується більшою ефективною масою, їх рухливість різко зменшується і виникає область із високим опором, або домен (рис. 57).

Переважна частина прикладеної напруги спадає на домені, що має великий опір. Оскільки товщина домену є малою, електричне поле в цій області досягає достатнього для ударної іонізації значення ($E \approx 2 \cdot 10^5$ В/см) і відбувається генерація великої кількості електронно-діркових пар. Їх рекомбіна-

ція призводить до випромінювання світла, джерело якого (домен Ганна) переміщується вздовж зразка.

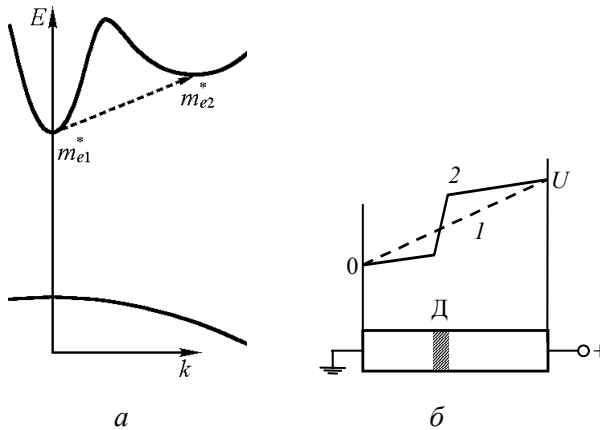


Рис. 57. Об'ємне збудження за допомогою домену Ганна:
 а – перехід електрона в непряму долину з низькою рухливістю;
 б – розподіл потенціалу у зразку до (1)
 і після (2) виникнення рухливого домену Д

4.4.2.3. Ефект Зінера

Крім лавинного розмноження носіїв, відомий ще один механізм пробою – тунелювання електронів крізь заборонену зону (див. рис. 55). Це явище зветься *ефектом Зінера*. При виникненні зінерівського пробою струм різко збільшується і зростає дуже швидко із підвищенням зміщення.

Згідно із теорією, імовірність іонізації валентної зони за одиницю часу в найзагальнішому випадку визначається формулою

$$P = \frac{ea}{2\pi\hbar} E \exp \left(-\frac{\pi\sqrt{2m^*}\epsilon_g^{3/2}}{4\hbar eE} \right),$$

де m^* – ефективна маса, E – напруженість локального електричного поля, ϵ_g – ширина забороненої зони, a – об'єм комірки кристалічної ґратки.

Вважається, що цей механізм пробою виникає лише в дуже тонких переходах, де внутрішні електричні поля є значними. У переходах із достатньо широкою областю просторового заряду імовірність пробою Зінера стає дуже малою й основним механізмом створення носіїв стає ударна іонізація.

4.4.2.4. Іонізаційна люмінесценція на поверхневому бар'єрі

Як зазначалося раніше, в області поверхні напівпровідника зони викривлюються й утворюється градієнт концентрації основних носіїв заряду, навіть може утворитися шар з іншим типом провідності (див. рис. 49, *а*). Тому приповерхнева область (зокрема область контакту з металом), так само як і p - n -перехід, має підвищений опір порівняно з об'ємом напівпровідника. На неї падає значна частина прикладеної до зразка напруги, унаслідок цього утворюються великі електричні поля. Якщо до поверхні прикладено достатньо велику електричну напругу, полярність якої забезпечує відтік основних носіїв заряду від поверхні (зворотне зміщення), може виникнути лавинний пробій або тунелювання. У цьому випадку можливе підвищення концентрації неосновних носіїв біля поверхні напівпровідника. Коли після цього полярність прикладеної напруги змінюється на протилежну, неосновні носії заряду починають випромінювально рекомбінувати з основними. Уперше явище електролюмінесценції на поверхневому бар'єрі спостерігалось при прикладанні змінного поля до порошкоподібних кристалів ZnS, розташованих у рідкій діелектричній матриці, і отримало назву *ефект Дестріо*.

Якщо до поверхні прикладено синусоїдальну напругу з частотою f , то максимум густини неосновних носіїв досягається при $ft = 1/4$. Після цього протягом чверті періоду напруженість електричного поля зменшується, пробій припиняється і носії течуть назад у збіднений шар. При досягненні $ft = 1/2$ відбувається рекомбінація. Оскільки випромінювана потужність пропорційна частоті, вигідно використовувати напівпровідники з малим випромінювальним часом життя.

Експериментальні дослідження на GaP показали, що вхідна потужність зростає пропорційно до прикладеної напруги у тре-

тьому степені, тоді як випромінювана потужність – лінійно. Тому ефективність перетворення енергії такої електролюмінесцентної системи (енергетичний вихід) проходить через максимум, розташований приблизно на координаті подвійної напруги пробою.

Значимо, що люмінесценція виникає і під час лавинного пробою та характеризується широким спектром, який простягається й у видиму область довжин хвиль. Проте основна частина світлової потужності випромінюється під час прямого зміщення.

4.4.2.5. Пряма іонізація домішки полем

Іонізуватися можуть не лише основні атоми ґратки, а й домішкові центри; механізми цього процесу мають ту саму природу, що й для ґратки – ударна іонізація і тунелювання.

На рис. 58 показано основні можливості іонізації донорного центра з основним рівнем у забороненій зоні. По-перше, гарячий електрон може іонізувати центр при безпосередньому зіткненні. У такому разі зв'язаний електрон переходить у зону провідності (рис. 58, *а*). Очевидно, що ударна іонізація домішки потребує меншої енергії, ніж іонізація ґратки.

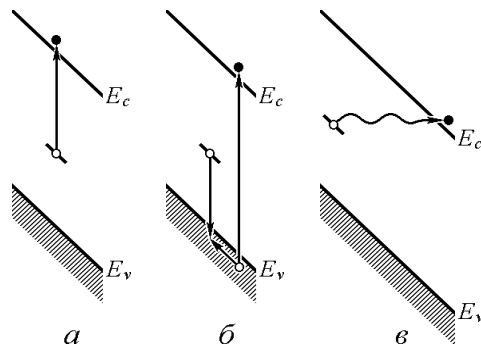


Рис. 58. Іонізація донорного центра: *а* – безпосередня іонізація ударом; *б* – непряма іонізація з попереднім утворенням електронно-діркової пари; *в* – іонізація внаслідок тунельного переходу

Другий механізм (рис. 58, *б*) починається з ударної іонізації атома ґратки, що призводить до утворення пари вільних носіїв. Після цього дірка може захопити електрон з основного рівня до-

норного центра й анігілювати. У результаті з'являється іонізований домішковий центр та вільний електрон. Для такої непрямой іонізації потрібна більша енергія. Однак повна ймовірність процесу залежить не лише від енергії, що передається, а й від імовірності зіткнення, яка для ґратки значно більша.

Крім розглянутих вище випадків можливий процес іонізації центра полем за рахунок квантовомеханічного тунельного ефекту. При цьому відбувається безпосередній перехід електрона з центра активації в зону провідності без зміни енергії (рис. 58, в). Імовірність іонізації сильно залежить від напруженості поля, оскільки остання визначає відстань, яка долається при тунельному переході. Із цієї самої причини ймовірність іонізації залежить від глибини залягання рівня домішки відносно зони провідності.

4.4.3. Вихід електролюмінесценції

Квантовим виходом електролюмінесценції називається кількість фотонів люмінесцентного випромінювання, що припадає на кожен електрон, який надійшов у люмінофор іззовні під дією електричного поля.

Величина квантового виходу електролюмінесценції визначається не лише процесами гасіння, як у фотолюмінесценції. По-перше, не всі електрони, що пройшли крізь люмінофор, призводять до утворення нерівноважних електронно-діркових пар*. По-друге, не всі електронно-діркові пари рекомбінуватимуть у межах люмінофора; вони можуть виводитися електричним полем в інші ланки електричного кола, де рекомбінація відбувається безвипромінювально.

На інтенсивність електролюмінесценції істотно впливає і самопоглинання. Цей вплив більш суттєвий, ніж у фотолюмінесценції, де зонно-зонне збудження відбувається переважно поблизу поверхні фосфору. Тому на практиці, як правило, вимірюють технічний квантовий вихід електролюмінесценції; він визначається відношенням повної кількості квантів світла, що

* Відповідно відносна частка інжекційних електронів, що призвели до утворення електронно-діркових пар, називається *квантовим виходом іонізації*.

вийшли через поверхню зразка, до кількості електронів, що пройшли крізь люмінофор:

$$\eta_{\text{т}} = \frac{e}{I} \int_{\nu} n_{\nu}(\nu) d\nu,$$

де $n_{\nu}(\nu)$ – експериментально отриманий спектр випромінювання, I – сила струму, e – заряд електрона.

Енергетичний вихід електролюмінесценції – це відношення повної енергії люмінесцентних квантів до енергії, витраченої електричним полем на утворення нерівноважних носіїв заряду. Залежність енергетичного і квантового виходів електролюмінесценції має вигляд

$$\eta_{\text{ен}} = \eta_{\text{кв}} h\nu_0 / E_0,$$

де $h\nu_0$ – середня енергія люмінесцентного випромінювання, E_0 – енергія, витрачена електричним полем на утворення однієї електронно-діркової пари. Зазвичай $h\nu_0 < E_0$, а значить, як і для фотолюмінесценції, $\eta_{\text{ен}} < \eta_{\text{кв}}$. Однак у випадку інжекційної електролюмінесценції, коли утворення нерівноважних електронно-діркових пар відбувається за рахунок вторинних потоків основних носіїв у околі p – n -переходу, величина E_0 може бути меншою за $h\nu_0$. Тоді $\eta_{\text{ен}} > \eta_{\text{кв}}$.

Про вихід електролюмінесценції при різних значеннях сили струму і напруг можна мати уявлення, проаналізувавши залежність яскравості B від цих параметрів. Яскравість люмінесценції, як уже зазначалося у підрозділі 1.5, можна розглядати як відносний енергетичний вихід.

У загальному випадку для інжекційної люмінесценції $B \sim I^m$. Експериментально отримана залежність $B(I)$ зонно-зонної електролюмінесценції містить три ділянки: надлінійну, лінійну та сублінійну. При малих струмах через зразок (низьких рівнях інжекції) безвипромінювальна рекомбінація може переважати випромінювальну. У цьому випадку теоретичні розрахунки дають $B \sim I^2$. Це співвідношення справедливе для випадку, коли весь вимірюваний струм проходить крізь зразок. Насправді ж помітна частина струму являє собою струм витікання, що може бути пов'язаний із поверхневою провідністю структури чи з наявністю провідних включень в області p – n -переходу; у переходах на ос-

нові високолегованих матеріалів існують також тунельні струми. При низьких напругах, коли дифузійні струми є малими (світіння відсутнє), струми витікання переважають. При підвищенні напруги дифузійний струм зростає експоненційно. Якщо струми витікання залежать від напруги слабше, ніж дифузійні, то останні швидко наростають; з'являється світіння переходу. При цьому величина m може виявитися більшою від двох.

За надлінійною областю лежить ділянка лінійної залежності $B(I)$. Тут випромінювальна рекомбінація переважає безвипромінювальну. Сублінійна ж область пов'язана з розширенням області рекомбінації при збільшенні інжекційного струму. Останнє призводить до зменшення частки випромінювальних переходів. Крім того, частина актів рекомбінації може переноситися в область металевих електродів.

Якщо спектр електролюмінесценції складається з кількох смуг випромінювання, то вигляд залежності $B(I)$ у різних спектральних областях може різнитися. При малих струмах переважатиме випромінювальна рекомбінація через локальні рівні, тоді яскравість домішкової люмінесценції буде пропорційна струму, а міжзонної – I^2 . При великих струмах, коли переважає міжзонна рекомбінація, яскравість домішкового випромінювання пропорційна $I^{1/2}$, а яскравість власної люмінесценції має лінійну залежність.

Залежність яскравості інжекційної люмінесценції від напруги можна отримати з вольт-амперної характеристики p – n -переходу. Як відомо, вона має вигляд

$$I = I_s \cdot \left[\exp\left(\frac{eU}{AkT}\right) - 1 \right],$$

де I_s – зворотний струм насичення, A – стала величина ($1 \leq A \leq 2$). При прямому зміщенні

$$I \approx I_s \cdot \exp\left(\frac{eU}{AkT}\right).$$

Оскільки яскравість інжекційної електролюмінесценції пропорційна I^m , то

$$B \sim \exp\left(\frac{m eU}{A kT}\right).$$

Для іонізаційної електролюмінесценції графік $B(U)$, як правило, апроксимують залежністю $B \sim U^n \exp(bU^{-k})$, де $n = 0, 1$ або 2 , $k = 0,5$ або 1 , а $b = \text{const}$.

4.5. СПЕКТРИ ЗБУДЖЕННЯ

Поняття спектра збудження люмінесценції виникло як характеристика фотолюмінесценції. Під цим терміном розуміли залежність інтегральної інтенсивності від довжини хвилі чи енергії фотонів збуджувального світла. Інтегральна інтенсивність визначається як площа під кривою спектра випромінювання, тобто є фактично абсолютним чи відносним квантовим або енергетичним виходом. Цю величину можна виміряти безпосередньо, якщо між випромінювачем і приймачем немає спектрального приладу, причому приймач світла має бути не-селективним у відповідній спектральній області.

Узагалі спектром збудження можна вважати залежність виходу люмінесценції від енергії збуджувальної частинки чи від величини, яка залежить від цієї енергії або визначає її.

У випадку, коли у спектрі люмінесценції присутні кілька смуг, можна визначити спектр збудження кожної смуги. Ясно, що збуджувальний спектр люмінесценції в цілому є сумою спектрів збудження окремих смуг.

Для отримання спектра збудження окремої смуги люмінесценції можна не ресструвати весь спектр цієї смуги (повну інтенсивність), а обмежитись лише вимірюваннями на одній довжині хвилі люмінесценції, вважаючи, що спектр збудження смуги однаковий для всіх її ділянок. При цьому вказана смуга на цій довжині хвилі не повинна перекриватися іншими смугами люмінесценції.

Незалежно від способу збудження й механізму рекомбінації спектр збудження об'ємної люмінесценції у найпростішому одновимірному випадку розраховують як інтеграл від розподілу за координатою темпу рекомбінації в цьому каналі:

$$J = \int_{l_{\text{ОПЗ}}}^{\infty} \frac{\Delta p(z)}{\tau_r} dz.$$

Тут $l_{\text{ОПЗ}}$ – товщина приповерхневої області просторового заряду, яка залежить від вигину зон; $\Delta p(z)$ – розподіл нерівноважних носіїв за координатою z напрямку збудження, перпендикулярному до поверхні; τ_r – випромінювальний час життя для певного механізму рекомбінації. Люмінесценція в області просторового заряду визначається тим самим виразом, але інтегрування відбувається від 0 до $l_{\text{ОПЗ}}$.

Для напівнескінченного кристала n -типу, товщина якого значно перевищує всі характеристичні довжини задачі (α^{-1} , $l_{\text{ОПЗ}}$, дифузійну довжину нерівноважних носіїв заряду L), розподіл за координатою z нерівноважних носіїв $\Delta p(z)$ визначають із рівняння неперервності

$$\frac{d^2 \Delta p}{dz^2} - \frac{\Delta p}{L^2} + \frac{1}{D_p} G(z) = 0$$

при граничних умовах $\Delta p(z) \big|_{z \rightarrow \infty} = 0$ та

$$D_p \frac{d \Delta p}{dz} \bigg|_{z=l_{\text{ОПЗ}}} = G_0 - s \Delta p(l_{\text{ОПЗ}}).$$

Тут D_p – коефіцієнт дифузії дірок, $G_0 = I_0[1 - \exp(-\alpha l_{\text{ОПЗ}})]$ – швидкість генерації електронно-діркових пар на поверхні та в області поверхневого заряду; s – ефективна швидкість поверхневої рекомбінації, що враховує як суто поверхневу, так і рекомбінацію в ОПЗ; $G(z)$ – функція генерації.

4.5.1. Спектр збудження фотолюмінесценції

У випадку фотолюмінесценції спектр збудження залежить від кількості каналів поглинання світла в об'єкті, ефективності поглинання в цих каналах та ефективності передачі збудження у канал люмінесценції. Найпростішим є випадок, коли поглинання й люмінесценція відбуваються в межах однієї квантової системи або підсистеми, а спектр поглинання каналу накачки не перекривається зі спектрами поглинання в інших каналах (наприклад, зонно-зонна фотолюмінесценція в чистому напівпровіднику або резонансна домішкова люмінесценція). Тоді за умови слабого поглинання ($\alpha d \ll 1$) у кристалі завтовшки d спектр

збудження визначатиметься спектром поглинання і його можна отримати з формули (1.2) за спектром ФЛ.

Коли ж за випромінювання і поглинання відповідають переходи в різних підсистемах, то формула (1.2) уже не спрацює. У цьому випадку спектр збудження складатиметься зі смуг, які відповідають поглинанню в різних каналах накачки. Відносна інтенсивність цих смуг визначається як інтенсивністю поглинання, так і ефективністю передачі збудження.

При вимірюваннях спектра збудження квантова інтенсивність збуджувального випромінювання на різних довжинах хвиль має бути однакою. Це дещо ускладнює вимірювання, оскільки всі джерела світла мають відповідний спектральний розподіл випромінювання n_{ν} ³⁶. Проте спектр збудження фотолюмінесценції здебільшого реєструють, використовуючи реальне джерело, а згодом отриманий результат ділять на спектр цього джерела на виході монохроматора. Цей підхід є коректним лише тоді, коли інтенсивність люмінесценції в усьому спектральному діапазоні лінійно залежить від інтенсивності збудження.

Результатом вимірювання спектра збудження є залежність квантового виходу (квантової інтенсивності) люмінесценції від енергії кванта збуджувального світла. Проте інколи на осі абсцис відкладають довжину хвилі або іншу величину, яка залежить від енергії збуджувального фотона. Наприклад, іноді експериментальний спектр збудження фотолюмінесценції зручно подавати у вигляді залежності від коефіцієнта поглинання збуджувального світла. Це інформативно у випадку, коли поглинання у зразку слабе, тобто однорідне за товщиною.

Важливо зазначити, що для поверхневої та об'ємної фотолюмінесценції спектри збудження якісно відрізняються: у першому випадку зі збільшенням α інтенсивність люмінесценції зростає, у другому – спадає. Таким чином, за виглядом експериментально виміряного спектра збудження в даній смузі можна визначити об'ємну чи поверхневу природу рекомбінаційних центрів.

Для фотолюмінесценції функція генерації нерівноважних носіїв збуджувальним світлом має вигляд $G(z) = \alpha(1 - R)I_0 \exp(-\alpha z)$, де I_0 – квантова інтенсивність збуджувального світла. Підставивши зале-

жність $G(z)$ у рівняння неперервності, можна розрахувати спектр збудження об'ємної фотолюмінесценції:

$$J = \eta_{in} \frac{I_0}{1 + sL/D_p} \left[1 + \frac{\exp(-\alpha l_{опз})}{1 + \alpha L} \frac{sL}{D_p} \right].$$

Приклади спектрів збудження домішкових смуг фотолюмінесценції кристала можна бачити на рис. 59.

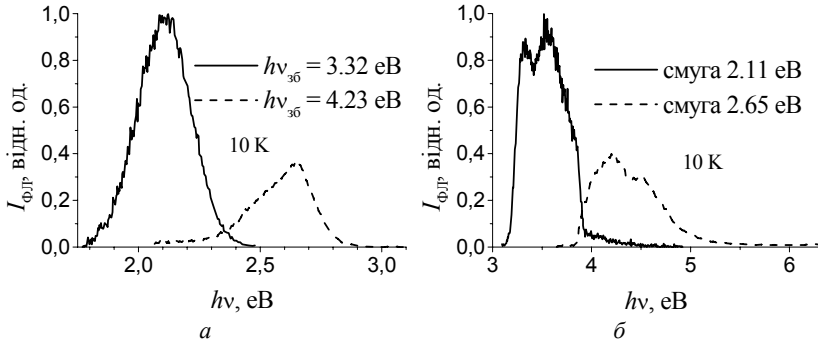


Рис. 59. Смути фотолюмінесценції кристала CsSnCl_3 при 10 K
(а) та відповідні їм спектри збудження (б) [8]

4.5.2. Спектр збудження катодолюмінесценції

У випадку катодолюмінесценції спектром збудження вважають залежність інтегральної інтенсивності випромінювання від енергії збуджувальних первинних електронів (рис. 60) або від напруги, що їх прискорює, при сталій потужності пучка. Часто аргументом у цій характеристиці вважають глибину проникнення збуджувального пучка z_0 , яка є степеневою функцією від прискорювальної напруги (див. підрозділ 4.2).

Спектр збудження об'ємної катодолюмінесценції як функцію глибини проникнення можна теоретично розрахувати, підставивши в рівняння неперервності один із виразів для функції генерації $G(z)$, зазначених у підрозділі 4.2. Наприклад, для ступінчастої функції генерації спектр збудження описується формулою

$$J = G_0 \eta_{in} \left\{ 1 - \frac{L}{z_0} \frac{sL/D_p}{1 + sL/D_p} \left[1 - \exp\left(-\frac{z_0}{L}\right) \right] \right\}.$$

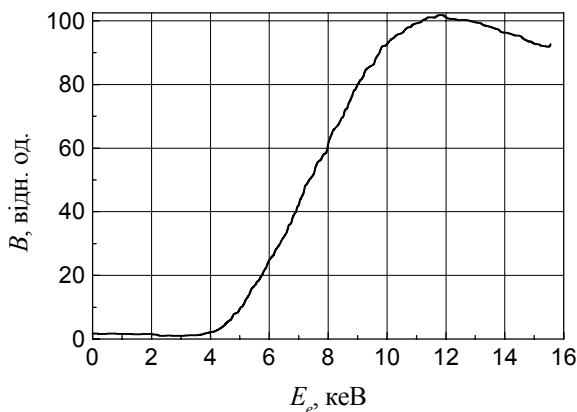


Рис. 60. Типова залежність яскравості катодолюмінесценції від енергії збуджувального електрона [2]

Експериментальна залежність яскравості катодолюмінесценції B від напруги U в області прискорювальних напруг до 10 – 12 кВ ($\delta > 1$) достатньо точно описується виразом

$$B = KI(U - U_0)^p,$$

де коефіцієнт пропорційності K та величина p , близька до 2, залежать від природи люмінофора і властивостей екрана; I – густина струму пучка; U_0 – "мертвий потенціал", тобто та мінімальна напруга, яка потрібна електрону для проходження неактивного поверхневого шару в технічних люмінофорах. Відхилення від формули при малих напругах пов'язане з відносно великими втратами на вторинну емісію. В області більш високих прискорювальних напруг зі збільшенням глибини проникнення електронів у товщу люмінофора, коли $\delta > 1$, потенціал екрана починає прямувати до потенціалу катода, а фактична енергія електронів, що надходять у люмінофор, спадає.

Яскравість світіння тим більше відстає від напруги, чим вищою є остання. Границі напруг, у яких залежність $B(U)$ порушується, визначаються природою люмінофора і властивостями екрана.

Яскравість катодолюмінесценції пропорційна густині струму пучка, але при великих значеннях струму настає стан її насичення. Таке насичення може зумовлюватись обмеженням кількості

випромінювальних центрів за малої концентрації активатора в люмінофорі чи за надто великої тривалості існування їх збуджених станів. ККД катодолюмінесценції не перевищує 20 % і зазвичай лежить у межах 1–10 %. Однак у режимі сканування пучка електронів по поверхні люмінофора при достатньо великих значеннях струму ефект насичення практично відсутній, і миттєва яскравість екрана в рухомій плямі може досягати винятково високих значень (10^5 стильб).

4.5.3. Спектр збудження радіолюмінесценції

Вище зазначалося, що ефективність перетворення енергії у фосфорі залежить від кінетичної енергії налітаючої частинки.

Найпоширенішим практичним застосуванням явища люмінесценції під дією іонізуючої радіації є, безперечно, сцинтиляційні детектори. Із них найкраще досліджені лужно-галогідні кристали, які є ефективними сцинтиляторами. Спектри збудження радіолюмінесценції розглянемо на прикладі кристала йодиду цезію, активованого талієм. Люмінесцентні властивості цих кристалів, у тому числі і спектри збудження, детально досліджені саме з позиції їх використання як сцинтиляторів.

Часто для сцинтиляційних детекторів використовують поняття *світлового виходу*. Це амплітуда сцинтиляційного імпульсу фотопомножувача – реакція на люмінесцентний спалах у фосфорі, викликаний збуджувальною частинкою. Якщо знехтувати селективністю фотокатода і вважати, що спектр люмінесценції не залежить (або слабо залежить) від енергії частинки, світловий вихід буде пропорційний квантовому виходу фосфору.

Графічна залежність світлової реакції L (відносного квантового виходу) сцинтилятора від початкової енергії збуджувальної частинки E_0 не дуже показова. Оскільки квантовий вихід внутрішнього фотоефекту пропорційний E_0 , то і функція $L(E_0)$ здебільшого монотонно зростає. Це справедливо і для фотонів, і для заряджених частинок – як для легких, так і для важких уламків атомних ядер (рис. 61).

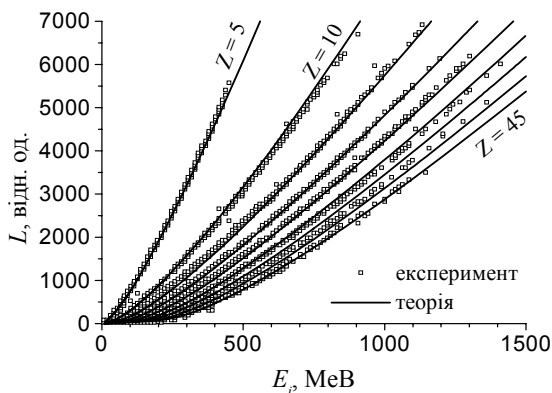


Рис. 61. Залежність світлового відгуку іоніюлюмінесценції CsI(Tl) від початкової енергії збуджувальних іонів із різними атомними номерами ($\Delta Z = 5$) [9]

Більш інформативним є інший варіант подання спектра збудження – енергетична залежність величини сцинтиляційної ефективності L/E_0 , яку можна трактувати як відносний енергетичний вихід речовини сцинтилятора. Залежність сцинтиляційної ефективності CsI(Tl) від енергії γ -променів наведено на рис. 62.

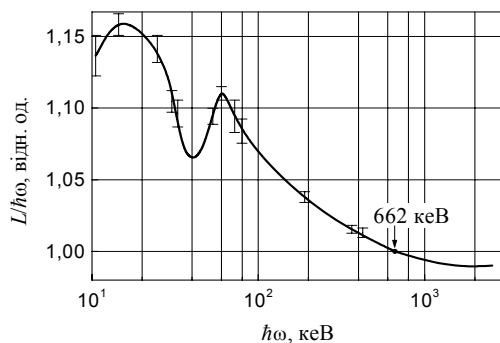


Рис. 62. Сцинтиляційна ефективність CsI(Tl) залежно від енергії збуджувального γ -кванта [3]

Для енергій, менших за 80 кеВ, взаємодія γ -квантів із речовиною сцинтилятора характеризується переважно фотоелементом. Як зазначалося у підрозділі 4.3, у цьому випадку енергетична віддача квантів у люмінесценцію максимальна. При збільшенні енергії вище вказа-

ної величини відіграє все суттєвішу роль, а згодом і домінує ефект Комптона; для енергій понад 1 MeV має вплив і механізм утворення пар. Оскільки ефективність висвічування залежно від енергії вторинних електронів проходить через максимум (рис. 63) [3], крива на рис. 62 має два максимуми. Низькоенергетичний максимум обумовлений вторинними електронами фотоефекту, високоенергетичний – вторинними електронами, утвореними через ефект Комптона.

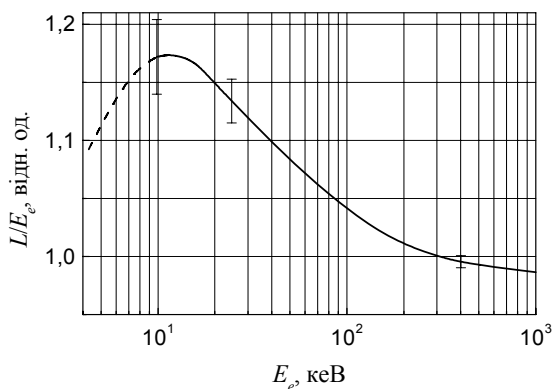


Рис. 63. Залежність сцинтиляційної ефективності рентгенолюмінесценції сцинтиляційного кристала CsI(Tl), від початкової енергії вторинних електронів. Уздовж осі ординат відкладено амплітуду сцинтиляційного імпульсу фотопомножувача, віднесену до енергії збуджувального електрона [3]

Механізм перетворення кінетичної енергії заряджених частинок у люмінесценцію не залежить від розміру енергії частинки, проте ефективність цього перетворення залежить від поточної енергії частинки і характеризується *диференціальною сцинтиляційною ефективністю* dL/dE . Ця динамічна величина пропорційна кількості люмінесцентних фотонів, що припадають на одиницю втрат енергії частинки. Диференціальна сцинтиляційна ефективність визначається густиною збудження носіїв заряду, тобто є функцією питомих іонізаційних втрат $-(dE/dx)_{ion}$ частинки в люмінофорі (рис. 64). Іонізаційні втрати, у свою чергу, визначаються поточною кінетичною енергією частинки (див. п. 4.3.1). Подану на рис. 64 криву можна назвати *динамічним спектром збудження* іонізаційної люмінесценції сцинтилятора.

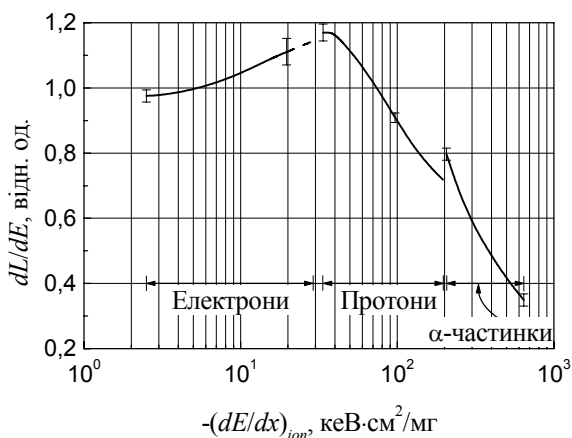


Рис. 64. Диференціальна сцинтиляційна ефективність CsI(Tl) як функція іонізаційних втрат частинки. Криву побудовано на основі даних для різних частинок [3]

Як бачимо, ця крива проходить через максимум. Тракувати вказаний спектр можна так. При великих іонізаційних втратах локальна густина збудження (концентрація вторинних електронів) на шляху частинки висока, центри люмінесценції насичуються, відповідно ефективність люмінесценції невелика. Зі зменшенням люмінесцентних втрат вона зростає. Нарешті, коли величина $(dE/dx)_{ion}$ менша за відповідне значення, тобто енергія збуджувальної частинки (і, відповідно, вторинних електронів) або мала, або дуже велика, вплив безвипромінювальних процесів знову значний і сцинтиляційна ефективність спадає.

Зазначимо, що ділянка кривої, побудованої на основі даних для α -частинок, погано стикується з відрізком, який відповідає сцинтиляційній ефективності протонів. Пояснимо це впливом швидких δ -електронів, які генеруються α -частинками з великими енергіями (тоді іонізаційні втрати малі) і рекомбінують поза областю сильного збудження з великою ефективністю. Повна сцинтиляційна ефективність люмінофора визначатиметься так:

$$\frac{L}{E_0} = \frac{1}{E_0} \int_{E_0}^0 \left(\frac{dL}{dE} \right) dE = \frac{1}{E_0} \int_0^R \left(\frac{dL}{dE} \right) \left(\frac{dE}{dx} \right)_{ion} dx,$$

де E_0 – енергія налітаючої частинки, R – її повний пробіг у люмінофорі.

Приклади спектрів збудження сцинтиляторів, опромінених протонами, подано на рис. 65, α -частинками – на рис. 66.

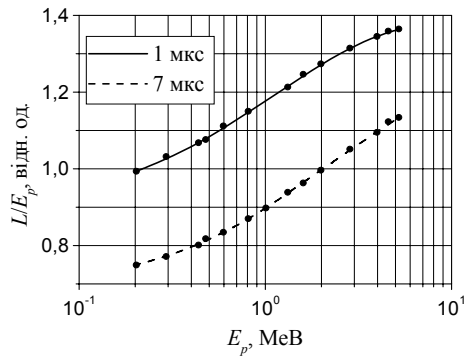


Рис. 65. Спектр протонного збудження CsI(Tl). Криві відповідають різним проміжкам часу аналізу імпульсу і нормовані на значення сцинтиляційної ефективності збудження γ -квантами енергії 662 кеВ (див. рис. 62) для одних і тих самих проміжків часу аналізу імпульсу [3]

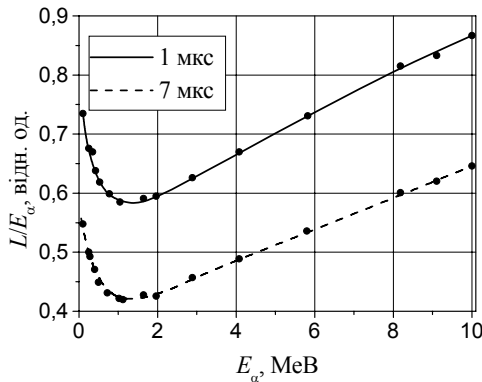


Рис. 66. Сцинтиляційна ефективність CsI(Tl) при збудженні α -частинками різних енергій. Криві нормовані на значення для γ -квантів енергії 662 кеВ (див. рис. 62) [3]

Зазначимо, що спектр збудження має мінімум; це видно з рис. 66 для α -частинок. Він розміщений в області енергій, де спостерігається максимум іонізаційних втрат (див. рис. 41), і теж

пояснюється із погляду ефективності перетворення енергії в люмінесценцію при гальмуванні частинки.

Література до розділу 4

1. *Dzhosyuk, S. N.* Neutron-Induced Luminescence and Activation in Neutron Shielding and Scintillation Detection Materials at Cryogenic Temperatures / S. N. Dzhosyuk, C. E. H. Mattoni, D. N. McKinsey, et al. // Nucl. Instrum. Meth. B. – 2003. – Vol. 217, № 3. – P. 457–470.
2. *Feldman, C.* Range of 1-10 keV Electrons in Solids / C. Feldman // Phys. Rev. – 1960. – Vol. 117, № 2. – P. 455–459.
3. *Gwin, R.* Scintillation process in CsI(Tl). I. Comparison with activator saturation model / R. Gwin and R. B. Murray // Phys. Rev. – 1963. – Vol. 131, № 2. – P. 501–508.
4. *Gwin, R.* Scintillation process in CsI(Tl). II. Emission spectra and the possible role of self-trapped holes / R. Gwin and R. B. Murray // Phys. Rev. – 1963. – Vol. 131, № 2. – P. 508–512.
5. *Meyer, A.* Effect of Energetic Secondary Electrons on the Scintillation Process in Alkali Halide Crystals / A. Meyer and R. B. Murray // Phys. Rev. – 1962. – Vol. 128, № 1. – P. 98–105.
6. *Mordkovich, V. Z.* Photo- and Cathodoluminescence in Cerium-Activated Yttrium-Aluminium Borates / V. Z. Mordkovich // MRS Symp. Proc. – 2000. – Vol. 621. – P. Q5.1.1–Q5.1.7.
7. *Murray, R. B.* Scintillation response of activated inorganic crystals to various charged particles / R. B. Murray and A. Meyer // Phys. Rev. – 1961. – Vol. 122, № 3. – P. 815–826.
8. *Ohno, N.* Photoluminescence of CsSnCl₃ crystal / N. Ohno, K. Sasaki // UVSOR Act. Rep. – 2001. – Vol. 2001. – P. 122–123.
9. *Pârlog, M.* Response of CsI(Tl) scintillators over a large range in energy and atomic number of ions (Part I): recombination and δ -electrons / M. Pârlog, B. Borderie, M. F. Rivet et al. // Nucl. Instrum. Meth. A. – 2002. – Vol. 482, № 3. – P. 674–692.
10. *Алукер, Э. Д.* Электронные возбуждения и радиолюминесценция щелочно-галогидных кристаллов / Э. Д. Алукер, Д. Ю. Лусис, С. А. Чернов. – Рига : Зинатне, 1979.
11. Альфа-, бета- и гамма-спектроскопия: в 4 т. Т. 1 / под ред. К. Зигбана. – М. : Атомиздат, 1969.

12. Принципы и методы регистрации элементарных частиц / под ред. Л. А. Арцимовича. – М. : Изд-во иностр. л-ры, 1963.
13. *Богданкевич, О. В.* Полупроводниковые лазеры / О. В. Богданкевич, С. А. Дарзбек, П. Г. Елисеев. – М. : Наука, 1976.
14. *Бонч-Бруевич, В. Л.* Физика полупроводников / В. Л. Бонч-Бруевич, С. Г. Калашников. – М. : Наука, 1977.
15. *Вальтер А. К.* Ядерная физика / А. К. Вальтер, И. И. Залюбовский. – Х. : Основа, 1991.
16. *Варшни И. П.* Собственная излучательная рекомбинация в полупроводниках / И. П. Варшни // Излучательная рекомбинация в полупроводниках: сб. статей под ред. Я. Е. Покровского. – М. : Наука, 1972. – С. 9–124.
17. *Гринев Б. В.* Сцинтилляционные детекторы и системы контроля радиации на их основе / Б. В. Гринев, В. Д. Рыжиков, В. П. Семиноженко. – К. : Наук.думка, 2007.
18. *Гурвич А. М.* Рентгенолюминофоры и рентгеновские экраны / А. М. Гурвич. – М. : Атомиздат, 1976.
19. *Кравчук И. М.* Люминесцентные свойства кристаллов иодистого свинца с примесью марганца / И. М. Кравчук, С. С. Новосад, И. С. Новосад // ЖТФ. – 2001. – Т. 71. – Вып. 2. – С. 133–136.
20. *Михальченко Г. А.* Радиолюминесцентные излучатели / Г. А. Михальченко. – М. : Энергоатомиздат, 1988.
21. *Пайпер В.* Электролюминесценция / В. Пайпер, Ф. Вильямс // УФН. – 1960. – Т. 70. – Вып. 4. – С. 621–677.
22. *Панков, Ж.* Оптические процессы в полупроводниках / Ж. Панков. – М. : Мир, 1973.
23. *Пека, Г. П.* Люминесцентные методы контроля параметров полупроводниковых материалов и приборов / Г. П. Пека, В. Ф. Коваленко, В. Н. Куценко. – К. : Техніка, 1986.
24. *Сердюк, В. В.* Люминесценция полупроводников / В. В. Сердюк, Ю. Ф. Ваксман. – К. ; Одесса : Выща шк., 1988.
25. *Сивухин, Д. В.* Атомная и ядерная физика. В 5 ч. Ч. 2. Ядерная физика / Д. В. Сивухин. – М. : Физматлит; изд-во МФТИ. – 1989.
26. *Хениш, Г.* Электролюминесценция / Г. Хениш. – М. : Мир, 1964.
27. Люминесцентные и структурные свойства пленок ZnO(Ag) / В. С. Хомченко, В. И. Кушниренко, В. П. Папуша и др. // ФТП. – 2010. – Т. 44, № 5. – С. 713–718.

РОЗДІЛ 5

КІНЕТИКА ЗАГАСАННЯ ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ

Важливою характеристикою напівпровідника є кінетика його люмінесценції. Провівши кінетичні вимірювання, можна визначити механізм або механізми рекомбінації, кількість каналів рекомбінації, час життя збуджених рівнів, а також вихід люмінесценції.

5.1. ЗОННО-ЗОННА ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ

Схему можливих переходів для власної люмінесценції в напівпровіднику наведено на рис. 67. Поруч із кожним переходом указано параметр, який характеризує його ймовірність. Вважаємо, що після генерації електрон може випромінювально прорекомбінувати з діркою з ймовірністю γp . Вільний електрон може, крім того, захопитися вільною пасткою. Ймовірність цього акту характеризує коефіцієнт C_{n1} . Ймовірність вивільнення електрона із пастки описується параметром r_1 .

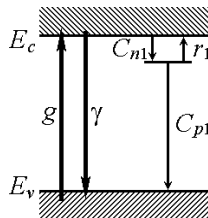


Рис. 67. Схема переходів для зонно-зонної люмінесценції

5.1.1. Напівпровідник без пасток

Розглянемо найпростіший випадок. Припустимо, що напівпровідник не має домішок, які можуть бути пастками і центрами гасіння. У такому разі кінетичне рівняння матиме вигляд

$$\partial n / \partial t = \partial p / \partial t = g - \gamma(np - n_0 p_0),$$

де g – темп генерації пар носіїв; $n = n_0 + \delta n$ і $p = p_0 + \delta p$ – концентрації електронів і дірок. Відповідно δn , δp – концентрації нерівноважних носіїв, а n_0 , $p_0 = \text{const}$ – концентрації рівноважних носіїв заряду, обумовлені тепловою генерацією. Темп випромінювальної рекомбінації, тобто кількість квантів, що випромінюються в одиниці об'єму за одиницю часу, визначається другим доданком правої частини рівняння. Він дорівнює інтегральній квантовій інтенсивності люмінесценції (див. п. 1.3.1).

Підставивши вирази для n і p в кінетичне рівняння, отримуємо

$$\partial(\delta n) / \partial t = \partial(\delta p) / \partial t = g - \gamma(n_0 \delta p + p_0 \delta n + \delta n \delta p).$$

Розглянемо два випадки.

1. Відхилення концентрацій від рівноважних є невеликими (слабке збудження):

$$\delta n \delta p \ll n_0 \delta p + p_0 \delta n.$$

Якщо напівпровідник є, наприклад, електронним, тоді

$$\partial(\delta n) / \partial t = \partial(\delta p) / \partial t = g - \gamma n_0 \delta p.$$

В умовах стаціонарного збудження, коли $\partial(\delta p) / \partial t = 0$, маємо стаціонарну концентрацію дірок $\delta p = (\delta p)_0 = g / (\gamma n_0)$.

При вимкненому збудженні ($g = 0$) концентрація нерівноважних дірок змінюватиметься за законом

$$\delta p(t) = (\delta p)_0 \exp(-\gamma n_0 t).$$

Така кінетика називається *лінійною*, оскільки в кінетичному рівнянні швидкість зміни надлишкової концентрації пропорційна цій концентрації.

Залежність $\delta n(t)$ дістаємо з рівняння

$$\partial(\delta n) / \partial t = -\gamma n_0 \delta p.$$

Підставивши вираз $\delta p(t)$, інтегруємо й отримуємо

$$\delta n(t) = (\delta p)_0 \exp(-\gamma n_0 t) + C,$$

значення константи $C = 0$ визначаємо з умови $\delta n \rightarrow 0$ при $t \rightarrow \infty$, тобто $\delta n = \delta p$.

Кінетику загасання люмінесценції описуємо виразом

$$I = \gamma \delta n \delta p = \gamma (\delta n)^2 = [g^2 / (\gamma n_0^2)] \cdot \exp(-2\gamma n_0 t). \quad (5.1)$$

Отже, для слабкого збудження кінетика загасання зонно-зонної люмінесценції є лінійною і характеризується часом загасання $\tau_e = (2\gamma n_0)^{-1}$, протягом якого інтенсивність люмінесценції зменшується в e разів. Зазначимо, що цей характерний час не залежить від потужності збудження.

2. Великі надлишкові концентрації (сильне збудження):

$$\delta n \delta p \gg n_0 \delta p + p_0 \delta n.$$

У цьому випадку кінетичне рівняння для δn має вигляд

$$\partial(\delta n)/\partial t = g - \gamma \delta n \delta p = g - \gamma (\delta n)^2.$$

Для стаціонарного збудження знаходимо $(\delta n)_0 = (g/\gamma)^{1/2}$.

Для обчислення кінетики зміни δn після вимкнення збудження покладемо $g = 0$. Інтегрування отриманого рівняння дає вираз

$$\delta n(t) = [\gamma t + 1/(\delta n)_0]^{-1},$$

де враховано умову $\delta n|_{t=0} = (\delta n)_0$.

Загасання люмінесценції відбуватиметься за законом

$$I = \gamma (\delta n)^2 = \gamma (\delta n)_0^2 / [\gamma (\delta n)_0 t + 1]^2. \quad (5.2)$$

Бачимо, що в умовах сильного збудження кінетика загасання зонно-зонної люмінесценції описується гіперболічним законом; її можна охарактеризувати часом $\tau_g = [\gamma (\delta n)_0]^{-1}$, протягом якого інтенсивність зменшується в 4 рази. Цей час залежить від інтенсивності збудження через величину $(\delta n)_0$. Враховуючи $(\delta n)_0 = (g/\gamma)^{1/2}$, отримуємо $\tau_g = [\gamma g]^{-1/2}$.

Зазначимо, що гіперболічну кінетику часто називають *квадратичною*, оскільки концентрація δn у правій частині кінетичного рівняння стоїть у другому степені.

На практиці, як ми побачимо далі, у кінетиці люмінесценції проявляються обидва закони загасання. Якщо збудження достатньо сильне (значення $\delta n \delta p$ велике), у кінетиці спочатку домінує квадратичний закон. У процесі рекомбінації нерівноважних носіїв заряду їх концентрація зменшується, і на передній план виходить лінійна кінетика.

5.1.2. Вплив пасток на кінетику власної люмінесценції

Припустимо, що в забороненій зоні напівпровідника присутні мілкі донорні рівні електронних пасток. Темп захоплення ними вільних електронів дорівнюватиме $C_{n1}nN_L^+$, де N_L^+ – кількість вільних (позитивно заряджених) пасток. Кількість зайнятих електронами пасток позначимо N_L^0 , відповідно темп вивільнення електронів із пасток дорівнюватиме $r_1N_L^0$. Величину N_L^0 ще називають *запасеною світлосумою люмінофора*. Вважатимемо, що ймовірність електронних переходів із пастки у валентну зону дорівнює нулеві ($C_{p1} = 0$).

Запишемо кінетичні рівняння для вільних дірок і зайнятих пасток, а також рівняння електронейтральності:

$$\begin{aligned} dp/dt &= g - \gamma np, \\ dN_L^0/dt &= C_{n1}nN_L^+ - r_1N_L^0, \\ n &= p + N_L^+, \\ N_L &= N_L^0 + N_L^+. \end{aligned}$$

Остання балансна рівність дозволяє виразити N_L^+ через N_L^0 і сталу величину N_L – кількість (концентрацію) пасток у напівпровіднику. Інтегральна інтенсивність зонно-зонної люмінесценції, виражена кількістю квантів, випромінених за одиницю часу, дорівнює величині γnp . Зазначимо, що будь-який із зазначених на схемі рис. 67 переходів згори вниз може бути випромінювальним, але зараз ми обчислюємо саме зонно-зонні переходи.

Із третього і четвертого рівнянь системи виразимо величини n і N_L^+ через p і N_L^0 і підставимо у перші два рівняння. Маємо систему з двох рівнянь для невідомих p і N_L^0 :

$$\begin{aligned} dp/dt &= g - \gamma p(p + N_L - N_L^0), \\ dN_L^0/dt &= C_{n1}(p + N_L - N_L^0)(N_L - N_L^0) - r_1N_L^0. \end{aligned} \quad (5.3)$$

Аналітично розв'язати цю систему квадратичних диференціальних рівнянь досить складно, у цьому випадку для розрахунку слід застосувати чисельні методи. Приклад теоретично розрахованої кінетики загасання власної люмінесценції наведено на рис. 68. Для розрахунків рівняння зведені до безрозмірного вигляду поділом обох частин на величину γN_L^2 . Усі безрозмірні коефіцієнти, крім окремо зазначених, покладено одиничними.

На рис. 68 можна бачити кінетику загасання люмінесценції при різних рівнях попереднього збудження в лінійному (а), гіперболічному (б) та логарифмічному (в) масштабах осі ординат. Наявність пасток не вносить у кінетику люмінесценції якісних змін. Загасання люмінесценції якісно подібне до розрахованого у п. 5.1.1. Для невеликих інтенсивностей збудження кінетика зонно-зонної люмінесценції є лінійною, тобто описується суто експоненційним законом: $I = A \cdot \exp(-t/\tau_e)$. При збільшенні інтенсивності збудження на початку кінетичної кривої з'являється гіперболічна складова. Причому характерний час загасання τ_g , який визначає нахил прямої ділянки графіка рис. 68, б, зменшується при збільшенні інтенсивності збудження, так само, як і за відсутності пасток, див. (5.2). На кінцевому етапі загасання домінує експоненційна складова. Прямолінійні "хвости" графіка рис. 68, в мають практично однаковий нахил, тобто стала часу τ_e на цьому етапі не залежить від рівня попереднього збудження.

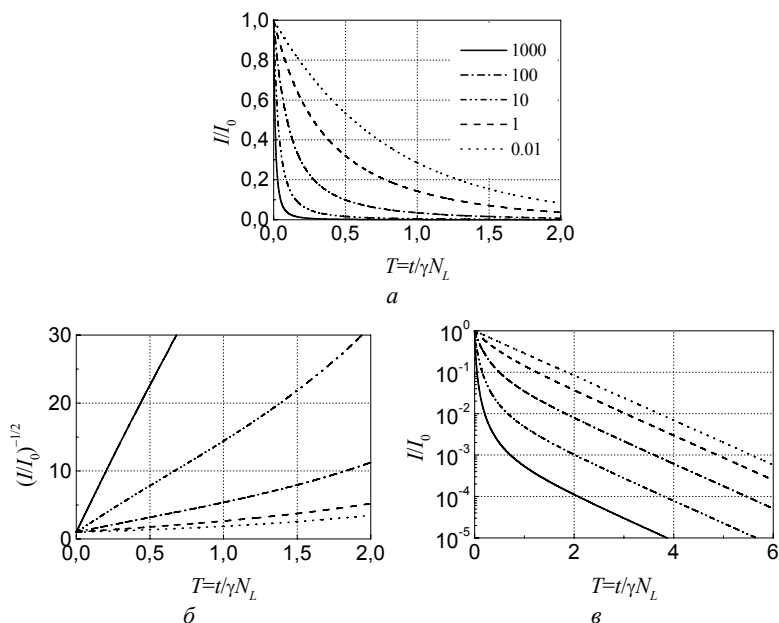


Рис. 68. Загасання зонно-зонної люмінесценції в лінійному (а), гіперболічному (б) та логарифмічному (в) представленні інтенсивності для різних параметрів збудження $g/(\gamma N_L^2)$

Вплив пасток на кінетику зонно-зонної люмінесценції детально проаналізовано в додатку А.

5.2. ВИПРОМІНЮВАЛЬНІ ПЕРЕХОДИ "ЗОНА-ДОМІШКА"

Зонну схему напівпровідника з одним типом акцепторних центрів випромінювальної рекомбінації та одним типом донорних пасток зображено на рис. 69.

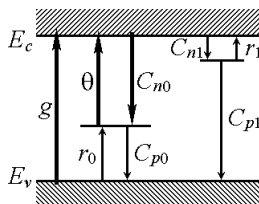


Рис. 69. Зонна схема напівпровідника з центрами свічення і пастками

Вважатимемо, що крім зонно-зонного збудження електронно-діркових пар із темпом генерації g можливим є резонансне збудження вільних електронів безпосередньо з негативно заряджених акцепторних центрів, концентрація яких складає N^- ; відповідний характеристичний параметр генерації позначимо літерою θ . Вільний електрон може випромінювально перейти на один із N^0 незаряджених акцепторних центрів, нехай коефіцієнт імовірності цього переходу складає C_{n0} . Електрони з акцепторного рівня можуть переходити у валентну зону, відповідний коефіцієнт імовірності позначимо C_{p0} . Можливий і зворотний процес – захоплення електронів валентної зони центром рекомбінації, що характеризується імовірністю r_0 .

Вважаємо, що в напівпровіднику присутні електронні пастки; імовірності пов'язаних із ними переходів розглянуто в попередньому підрозділі.

5.2.1. Зонно-зонне збудження

Якщо збудження власне ($\theta = 0$, $g \neq 0$), то кінетичні рівняння для нейтральних центрів рекомбінації, нейтральних пасток і вільних електронів мають вигляд

$$\begin{aligned} dN^0/dt &= -C_{n0}N^0n - r_0N^0 + C_{p0}N^-p, \\ dN_L^0/dt &= C_{n1}nN_L^+ - r_1N_L^0 - C_{p1}N_L^0p, \\ dn/dt &= g - C_{n0}N^0n + r_1N_L^0 - C_{n1}nN_L^+. \end{aligned}$$

Темп випромінювальної рекомбінації, а отже й інтенсивність люмінесценції характеризує величина $C_{n0}N^0n$. Знову зазначимо, що внесок у загальну люмінесценцію можуть давати всі переходи (рис. 69) із більш високих енергетичних положень у нижчі, проте зараз ми розглядаємо конкретний випромінювальний електронний перехід "зона провідності – акцептор".

Із рівняння електронейтральності

$$n + N^- = p + N_L^+,$$

та балансних рівнянь

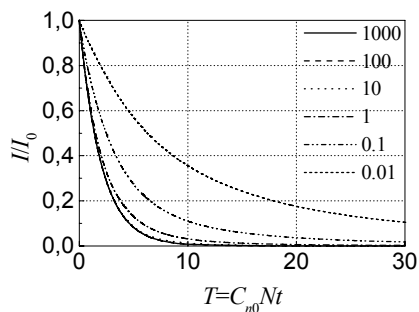
$$N = N^0 + N^-, \quad N_L = N_L^0 + N_L^+$$

можна виразити змінні p , N^- і N_L^+ через n , N^0 і N_L^0 . Підставивши останні величини в кінетичні рівняння, отримуємо систему із трьох диференціальних рівнянь для трьох змінних:

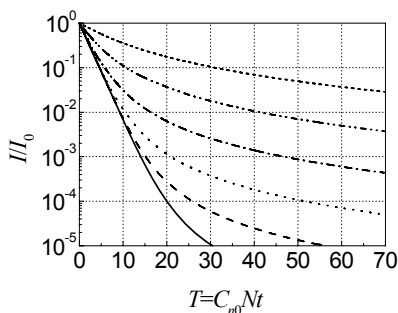
$$\begin{aligned} dN^0/dt &= -C_{n0}N^0n - r_0N^0 + C_{p0}(N - N^0)(n + N - N^0 - N_L + N_L^0), \\ dN_L^0/dt &= C_{n1}n(N_L - N_L^0) - r_1N_L^0 - C_{p1}N_L^0(n + N - N^0 - N_L + N_L^0), \\ dn/dt &= g - C_{n0}N^0n + r_1N_L^0 - C_{n1}n(N_L - N_L^0). \end{aligned} \quad (5.4)$$

Спершу припустимо, що безвипромінювальні переходи електронів із пастки у валентну зону відсутні ($C_{p1} = 0$), як і гасіння люмінесценції внаслідок переходу електрона з валентної зони у центр рекомбінації ($r_0 = 0$). Вважатимемо також, що кількість донорних пасток дорівнює кількості акцепторних центрів рекомбінації, $N = N_L$.

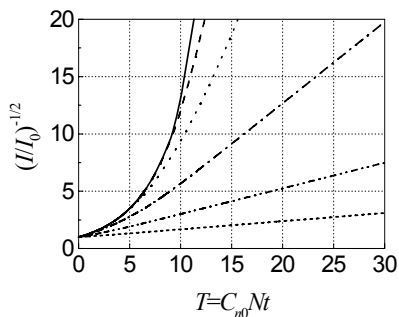
Розрахунки показують, що кінетика загасання домішкової люмінесценції, як і власної, має дві компоненти – лінійну і квадратичну (рис. 70). Проте, на відміну від власної, інтенсивність домішкової люмінесценції зменшується спочатку за експоненціальним законом, а на кінцевому етапі домінує гіперболічне загасання.



a



б



в

Рис. 70. Загасання люмінесценції "зона-домішка" в лінійному (а), логарифмічному (б) та гіперболічному (в) представленні інтенсивності для різних параметрів збудження $g/(C_{n0}N^2)$

Як і у випадку власної люмінесценції, збільшення інтенсивності попереднього збудження g пришвидшує квадратичну кінетику, але не змінює сталої часу експоненційного загасання τ_e (рис. 70). Зазначимо, що тривалість експоненційної ділянки збільшується зі збільшенням темпу генерації; для надмалих інтенсивностей збудження фактично вся кінетика є квадратичною.

Із розрахунками впливу інших параметрів на кінетику люмінесценції можна ознайомитись у додатку А.

5.2.2. Резонансне збудження

Нехай у напівпровіднику відбувається лише пряме збудження центрів світіння ($g = 0$, $\theta \neq 0$). Для цього випадку у кінетичних рівняннях замість g слід поставити доданок θN^- . Отже, запишемо систему кінетичних рівнянь:

$$\begin{aligned} dN^0/dt &= \theta N^- - C_{n0}N^0n - r_0N^0 + C_{p0}N^-p, \\ dN_L^0/dt &= C_{n1}nN_L^+ - r_1N_L^0 - C_{p1}N_L^0p, \\ dn/dt &= \theta N^- - C_{n0}N^0n + r_1N_L^0 - C_{n1}nN_L^+. \end{aligned}$$

За допомогою рівняння електронейтральності та балансних рівнянь записуємо p , N^- і N_L^+ через n , N^0 і N_L^0 . У результаті кінетичні рівняння набувають вигляду

$$\begin{aligned} dN^0/dt &= \theta(N - N^0) - C_{n0}N^0n - r_0N^0 + C_{p0}(N - N^0)(n + N - N^0 - N_L + N_L^0), \\ dN_L^0/dt &= C_{n1}n(N_L - N_L^0) - r_1N_L^0 - C_{p1}N_L^0(n + N - N^0 - N_L + N_L^0), \\ dn/dt &= \theta(N - N^0) - C_{n0}N^0n + r_1N_L^0 - C_{n1}n(N_L - N_L^0). \end{aligned} \quad (5.5)$$

Якщо обмінні процеси між рівнями та валентною зоною відсутні ($C_{p0} = C_{p1} = 0$ і $r_0 = 0$), перші два рівняння системи спрощуються до вигляду

$$\begin{aligned} dN^0/dt &= \theta(N - N^0) - C_{n0}N^0n, \\ dN_L^0/dt &= C_{n1}n(N_L - N_L^0) - r_1N_L^0. \end{aligned}$$

Кінетику можна розрахувати аналітично в деяких граничних випадках. Наприклад, припускають, що

$$N^0 \ll N \text{ і } N_L^0 \ll N_L, \quad (5.6)$$

а також

$$p \ll N^0 \text{ та } n \ll N_L^0. \quad (5.7)$$

Тоді, якщо кількість актів рекомбінації $C_{n0}N^0n$ набагато перевищує кількість актів захоплення електронів пастками $C_{n1}N_L^+n$ ($C_{n0}N^0 \gg C_{n1}N_L^+$), то має місце лінійна кінетика загасання

$$I(t) = I_0 \exp(-r_1t),$$

де $I_0 = r_1N_L^0(0)$ – інтенсивність у момент вимкнення збудження.

Якщо ж кількість актів повторного захоплення електронів пастками значно більша за кількість їх рекомбінацій у центрах ($C_{n0}N^0 \ll C_{n1}N_L^+$), то загасання йде за гіперболічним законом

$$I = L \cdot N_L^0(0)^2 / [L \cdot N_L^0(0) \cdot t + 1]^2,$$

де $L = C_{n0} \cdot r_1 / [C_{n1} \cdot N_L^+(0)]$.

Однак слід зазначити, що умови (5.6) та (5.7) не завжди узгоджуються із припущеннями про співвідношення каналів захоплення електронів у пастки і центри рекомбінації. Тому зазначені формули кінетики мають, скоріше, ілюстративне значення. Більш точні розрахунки за кінетичними формулами (5.5) наведено в додатку А. Вони якісно подібні до тих, що отримані для випадку зонно-зонного збудження.

5.3. ВНУТРІШНЬОЦЕНТРОВА ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ

Кінетика внутрішньоцентрної люмінесценції, як резонансної (рис. 71, *а*), так і спонтанної (рис. 71, *б*), подібна до кінетики люмінесценції молекулярних розчинів (див. розділ 1). Закон загасання її інтенсивності описується експоненціальним законом

$$I = I_0 \exp(-t/\tau),$$

де I_0 – інтенсивність при $t = 0$; τ – середній час життя збудженого стану.

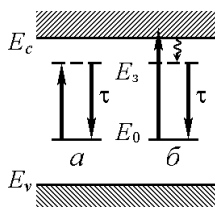


Рис. 71. Резонансна (*а*) і спонтанна (*б*) внутрішньоцентркова люмінесценція

Література до розділу 5

1. Киреев, П. С. Физика полупроводников / П. С. Киреев. – М. : Высш. шк., 1975.
2. Сердюк В. В. Люминесценция полупроводников / В. В. Сердюк, Ю. Ф. Ваксман. – К. ; Одесса : Выща шк., 1988.
3. Фок М. В. Введение в кинетику люминесценции кристаллофосфоров / М. В. Фок. – М. : Наука, 1964.

РОЗДІЛ 6

НЕОРДИНАРНІ ЯВИЩА В ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ

Розглянуті у попередніх розділах властивості люмінесценції не є вичерпними. У цьому розділі наведено приклади нестандартної поведінки люмінесцентних систем.

6.1. СЕНСИБІЛІЗОВАНА ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ

Сенсибілізованою називається люмінесценція, що виникає після перенесення енергії електронного збудження від одних оптичних центрів (що називаються *донорами енергії* або *сенсибілізаторами*) до інших (які зветься *центрами світіння* або *акцепторами енергії*).

Унаслідок такого перенесення в оптичних спектрах збудження люмінесценції з'являються нові, як правило, інтенсивніші смуги, обумовлені поглинанням енергії у сенсибілізуювальних центрах, а спектр люмінесценції визначається енергетичною структурою центрів світіння. Тому спектральні інерційні та поляризаційні властивості сенсибілізованої люмінесценції істотно відрізняються від властивостей звичайної люмінесценції: вони сильно залежать від механізму перенесення енергії збудження (резонансно-індукційний, обмінний, рекомбінаційний, кооперативний і т. д.), який реалізується в цій системі, від концентрації центрів, їх взаємного розташування та індивідуальних характеристик, а також від умов збудження системи (наприклад, температури).

Узагалі теорія показує, що передача енергії між двома центрами можлива тоді, коли інтеграл перекриття не дорівнює нулеві, тобто

$$\int_0^{\infty} \left(\frac{\bar{\nu}}{\nu} \right)^4 n_{\nu}(\nu) \alpha(\nu) d\nu \neq 0,$$

де $\bar{\nu}$ – середня частота в області перекриття спектрів випромінювання і поглинання; $n_{\nu}(\nu)$ – спектр випромінювання центра – сенсibilізатора; $\alpha(\nu)$ – спектр поглинання центра – акцептора енергії. При цьому ймовірність передачі енергії в наближенні дипольної взаємодії центрів пропорційна r^{-6} (r – відстань між центрами).

Сенсibilізована люмінесценція зазвичай супроводжується значним зменшенням інтенсивності люмінесценції сенсibilізувальних іонів, так що загальний квантовий вихід люмінесценції не підвищується, а в більшості випадків дещо знижується. Однак у деяких системах (наприклад, у системах із рідкісноземельними іонами) при введенні сенсibilізатора вдається отримати й збільшення загального виходу за рахунок зниження ймовірності якого-небудь безвипромінювального процесу релаксації збудження.

Сенсibilізована люмінесценція спостерігається у різних системах – порошкоподібних кристалофосфорах, молекулярних і діелектричних (лазерних) кристалах, стеклах із рідкісноземельними іонами, тонких плівках, розчинах барвників, газах – при перевищенні деяких критичних значень концентрацій взаємодіючих центрів. Вона застосовується для підвищення ефективності використання збуджувального випромінювання (у полікристалічних люмінофорах для люмінесцентних ламп, у так званих міграційних лазерах та ін.), для контролю або вивчення взаємодії оптичних центрів у різних середовищах (наприклад, при люмінесцентному аналізі біологічних об'єктів). Пари оптичних центрів підбирають у такий спосіб, щоб іони сенсibilізувальної речовини добре поглинали збуджувальне випромінювання, а іони, що утворюють центри світіння, емітували випромінювання з необхідними характеристиками. Так, у типових сенсibilізованих люмінофорах – складних гранатах (наприклад, ітрій-скандій-галлієвих) – світло лампи накачки ефективно поглинається іонами Cr^{3+} , а індуковані переходи виникають в іонах Nd^{3+} , які мають кращу для генерації випромінювання чотирирівневу систему. У люмінесцентних лампах використовують, наприклад, пари іонів Ce^{3+} – Mn^{2+} або Pb^{2+} – Mn^{2+} , у яких сенсibilізувальний іон (Ce^{3+} або Pb^{2+}) добре поглинає вузькосмугове УФ-випромінювання ртутного розряду і майже повністю передає енергію збудження іонові Mn^{2+} . У люмінесцентному аналізі застосовують пари барвників (наприклад, тензол жовтий і аура-

мін), які дають змогу за співвідношенням інтенсивностей смуг активатора і сенсibilізатора вивчати навіть незначні зміни взаємного розташування їх молекул (на десятки Å), що робить можливим, наприклад, вивчення динаміки м'язових скорочень.

6.2. АНТИСТОКСОВА ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ

Згідно із правилом Стокса, спектр світіння завжди має бути зсунутим відносно спектра оптичного поглинання (спектра збудження) у бік низьких енергій кванта. Однак за певних умов це правило може порушуватися. Люмінесценцію, спектр якої зміщено у короткохвилову область відносно спектра збудження, називають *антистоксовою*. Зазначимо, що в напівпровідниках це явище можливе лише для внутрішньоцентрових переходів. Розглянемо основні механізми збудження антистоксової люмінесценції.

6.2.1. Послідовне поглинання двох квантів одним центром

У результаті поглинання двох квантів збуджувального світла центр послідовно переходить з основного стану 1 у збуджений 4 через проміжний стан 2 (рис. 72, а).

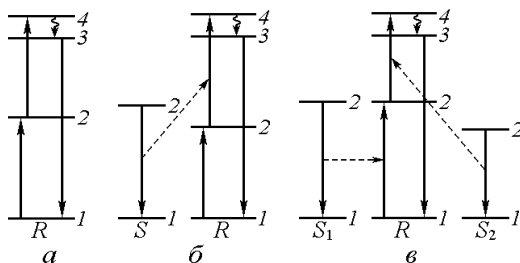


Рис. 72. Механізми збудження антистоксової люмінесценції: а – збудження люмінесценції у результаті послідовного поглинання двох квантів світла центром люмінесценції; б – послідовне збудження люмінесценції через резонансну передачу енергії раніше збудженому центру від іншого центра; в – збудження люмінесценції послідовною сенсibilізацією. Тут R – позначення центра випромінювальної рекомбінації, а S – сенсibilізаційного центра

Після релаксації у метастабільний стан 3 відбувається випромінювальний перехід $3 \rightarrow 1$, унаслідок якого випромінюється квант

світла з енергією $h\nu_{31} > h\nu_{36}$. Так, наприклад, під дією збуджувального світла з довжиною хвилі 980 нм спостерігається антистоксова люмінесценція іона Er^{3+} в області 540 нм.

6.2.2. Резонансна передача енергії збудженому центру

Центр люмінесценції збуджується квантом світла у стан 2 (рис. 72, б), після чого в результаті резонансу між переходами $2 \rightarrow 1$ у межах сенсibilізатора S і переходами $2 \rightarrow 4$ в межах центра світіння R останній переходить зі стану 2 у стан 4. Сенсibilізаторами можуть бути як центри світіння, так й інші дефекти.

6.2.3. Кооперативна люмінесценція

Кооперативною називається люмінесценція, що виникає при передачі енергії від двох або більше центрів, які поглинули кванти збуджувального випромінювання, одному центру люмінесценції. При цьому випромінюється фотон більшої енергії, ніж енергія кванта збудження.

Кінетика післясвітіння (у тому числі початкове розгоряння світіння після припинення збудження), надлінійна залежність яскравості світіння від концентрації робочих іонів (при малих її значеннях), а також тонка структура спектрів збудження уможливають однозначно відокремити кооперативну люмінесценцію від менш ефективного процесу послідовного поглинання декількох квантів в одному і тому самому центрі світіння.

Центр люмінесценції може послідовно отримати енергію від двох центрів іншої природи. Це явище називається *послідовою сенсibilізацією*. Збудження активаторного центра R у стан 4 (рис. 72, в) відбувається внаслідок резонансу переходів $2 \rightarrow 1$ у центрах сенсibilізації S_1 і S_2 і відповідних переходів $1 \rightarrow 2$ і $2 \rightarrow 4$ центра випромінювальної рекомбінації.

Якщо передача енергії від двох чи кількох центрів одному люмінесцентному центру відбувається не послідовно, а одночасно, таке явище називають *кооперативною сенсibilізацією*. Досліджуючи кінетику люмінесценції і її залежність від концентрації домішок, можна відрізнити механізм послідовної і кооперативної

сенсифілізації. На відміну від кооперативної сенсифілізації, важливою умовою здійснення послідовного збудження є достатньо тривалий час життя іона активатора у проміжному стані, оскільки протягом цього часу має відбутися другий акт збудження.

Кооперативна люмінесценція спостерігається при оптичному збудженні особливих, так званих кооперативних люмінофорів. Спеціально підібрані пари рідкісноземельних іонів (Yb^{3+} і Er^{3+} ; Yb^{3+} і Ho^{3+} ; Yb^{3+} і Tm^{3+} ; Yb^{3+} і Tb^{3+} та ін.), один із яких служить сенсифілізатором, а інший активатором, укорінюються у кристалічну матрицю чи скло.

При збудженні люмінофора ІЧ-випромінюванням у ближній ІЧ-області спектра (вузькі смуги з довжиною хвилі 0,9-1,1 мкм і 1,4-1,6 мкм) виникає світіння у червоній, зеленій і навіть синій областях спектра. Люмінесценція (менш ефективна) спостерігається й за відсутності іонів сенсифілізатора.

Для прикладу на рис. 73 наведено спектр кооперативної фотолюмінесценції кристала CsCdBr_3 , легованого Er, який виступає активатором, та Yb, що є сенсифілізатором.

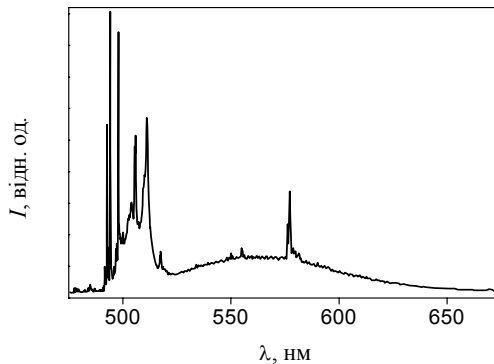


Рис. 73. Спектр кооперативної люмінесценції $\text{CsCdBr}_3(\text{Er}, \text{Yb})$ (збудження 943 нм, 185 мВт) [2]

Сенсифілізація в цьому випадку відбувається завдяки резонансності переходів ${}^4I_{15/2}(1) \rightarrow {}^4I_{11/2}(0')$ і ${}^4I_{11/2}(4) \rightarrow {}^4F_{7/2}(0')$ в Er з переходом ${}^2F_{5/2}(0') \rightarrow {}^2F_{7/2}(0)$ в Yb (рис. 74).

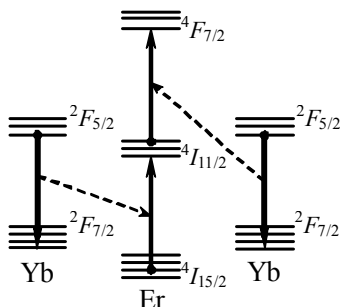


Рис. 74. Механізм послідовної сенсбілізації в люмінофорі $\text{CsCdBr}_3(\text{Er}, \text{Yb})$ [2]

6.3. ГАРЯЧА ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ НАПІВПРОВІДНИКІВ

Гарячою люмінесценцією взагалі називають емісію світла квантовою системою (молекулою, твердим тілом), яка знаходиться у збудженому електронному стані, під час встановлення теплової рівноваги з навколишнім середовищем (звичайна люмінесценція відбувається при тепловій рівновазі системи з навколишнім середовищем). Гаряча люмінесценція випромінюється при переходах із високих коливальних рівнів енергії (що заселяються при збудженні); у звичайній люмінесценції вони відіграють істотну роль лише при високих температурах.

При міжзонному поглинанні світла в напівпровідниках фотозбуджені електрони в зоні провідності народжуються з кінетичною енергією $E \sim \hbar\omega - \varepsilon_g$, де $\hbar\omega$ – енергія кванта світла, ε_g – ширина забороненої зони. Надалі ці електрони зазнають розсіювання на домішках, основних носіях і коливаннях ґратки, унаслідок чого втрачають початковий імпульс і енергію. Вони можуть рекомбінувати з дірками. Як правило, час рекомбінації на кілька порядків більший за час енергетичної й імпульсної релаксації, тому переважна частина фотозбуджених ("гарячих") електронів встигає термалізуватися в зоні провідності до рекомбінації. У рекомбінаційному випромінненні, таким чином, беруть участь, в основному, саме термалізовані електрони з енергією порядку теплової $E \sim kT$, які й визначають основну (довгохвильову) час-

тину спектра фотолюмінесценції. Ця частина при не дуже великих інтенсивностях збудження практично не залежить від енергії збуджувальних квантів.

Однак при $\hbar\omega - \varepsilon_g \neq kT$ у спектрі люмінесценції існує також слабкий короткохвильовий хвіст, обумовлений рекомбінацією носіїв заряду, що не встигли термалізуватися. Це і є гаряча люмінесценція.

6.3.1. Загальні властивості

Як уже зазначалося, процеси релаксації гарячих електронів набагато швидші за середню тривалість життя термалізованого нерівноважного носія. Тому гаряча люмінесценція відзначається кінетикою, набагато швидшою за кінетику прикрайової люмінесценції. Відповідно й інтенсивність гарячої люмінесценції на кілька порядків менша за інтенсивність прикрайової. Через це на відповідних графіках інтенсивність такої люмінесценції відкладають у логарифмічному масштабі.

Спектральна крива інтенсивності фотолюмінесценції кристала InP (див. рис. 75) спадає від максимуму у короткохвильову область за експоненційним законом (у напівлогарифмічному масштабі – пряма лінія). Це ділянка звичайної рекомбінаційної люмінесценції термалізованих електронів, інтенсивність якої пропорційна $\exp[-(\hbar\omega - \varepsilon_g)/kT]$, характеристична температура $T = 96$ К є близькою до температури досліджуваного кристала (82 К); ε_g при температурі кипіння рідкого азоту в InP становить 1,41 еВ. За значень, близьких до 1,55 еВ, залежність інтенсивності від $\hbar\omega$ порушується. Подальший хід кривої характеризує саме гарячу люмінесценцію, яка обумовлена рекомбінацією гарячих електронів і дірок у процесі їх термалізування (рис. 76). Її інтегральна інтенсивність для різних зразків становить 10^{-5} – 10^{-6} частку від сумарного випромінювання.

"Надлишкова" енергія створених світлом пар носіїв становить $\hbar\omega - \varepsilon_g = 0,55$ еВ. Унаслідок великої різниці ефективних мас електронів і дірок (відповідно $m_e^* = 0,077m_0$ та $m_h^* = 0,4m_0$) переважна частина енергії (близько 0,48 еВ) припадає на частку електронів і лише 0,07–0,08 еВ – на частку дірок, тобто $E_i^{(m)} - E_c \gg E_v - E_h^{(m)}$ (див. рис. 76).

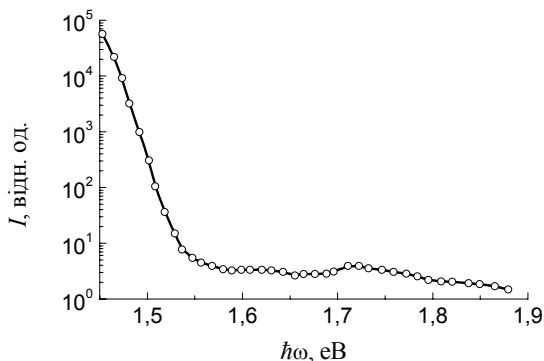


Рис. 75. Залежність інтенсивності люмінесценції в $n\text{-InP}$ ($1,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$) від енергії фотонів [5]

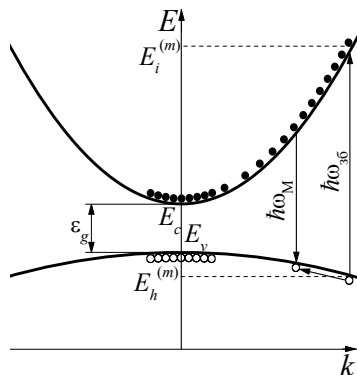


Рис. 76. Релаксація гарячих носіїв у прямозонному напівпровіднику внаслідок розсіювання на фононах: $\varepsilon_g = E_c - E_v$ – ширина забороненої зони; $E_i^{(m)}$ – енергія щойно збуджених світлом електронів; $E_h^{(m)}$ – енергія щойно створених дірок; $\hbar\omega_{36} = E_i^{(m)} - E_h^{(m)}$ – енергія кванта збудження; $\hbar\omega_M$ – енергія кванта гарячої люмінесценції в максимумі (1,71 eV) спектра, представленого на рис. 75

Ефективний час загасання гарячої люмінесценції визначається часом релаксації гарячих носіїв, який, у свою чергу, залежить від механізму релаксації. Наприклад, основним механізмом термалізування створених світлом електронів у InP є послідовне спонтанне випромінювання кількох поздовжніх оптичних фононів. Час релаксації носіїв заряду в такому процесі $\tau_\varepsilon = \sum_{i=1}^n \tau_i^{opt}$, де

n – загальна кількість актів випускання фонона у процесі термалізування електрона, а τ_i^{opt} – час релаксації відносно процесу випромінювання одного фонона. Його можна оцінити за формулою

$$\frac{1}{\tau_i^{opt}} = \alpha \omega_{LO} \left(\frac{\hbar \omega_{LO}}{E_i} \right)^{1/2} \ln \frac{4E_i}{\hbar \omega_{LO}},$$

де E_i – поточна енергія електрона, відрахована від дна зони провідності, $\hbar \omega_{LO}$ – енергія фонона (0,042 eV для InP), α – константа електронно-фононної взаємодії.

Роль інших процесів релаксації гарячих носіїв в InP є порівняно невеликою. Показано, що при концентрації нерівноважних електронів 10^{17} см^{-3} термалізування за рахунок електронно-електронних зіткнень на порядок повільніше, ніж за рахунок оптичних фононів. Однак міжелектронні зіткнення, як і випромінювання акустичних фононів, а також дисперсія випромінюваних оптичних фононів за енергіями згладжують функцію розподілу нерівноважних електронів за енергіями. Якби не ці фактори, то спектр гарячої люмінесценції являв би собою сукупність еквідистантних максимумів на відстанях $\hbar \omega_{LO}$ один від одного. У спектрах гарячої люмінесценції об'єктів, де випускаються оптичні фонони тільки одного значення $\hbar \omega_{LO}$, спостерігаються відповідні осциляції.

Максимум на 1,71 eV (рис. 75) також пов'язують із немонотонністю функції розподілу дірок за енергіями. Дійсно, енергія створених світлом дірок є невеликою – близько 0,08 eV. Уже два акти випромінювання фононів призводять до термалізування дірки. Якщо E_0 – початкова енергія гарячої дірки, то максимум функції розподілу дірок буде розташований в області $E_0 - \hbar \omega_{LO}$. Положення максимуму в спектрі гарячої люмінесценції визначатиметься виразом

$$\hbar \omega_M = \hbar \omega_{36} - (1 + m_h^*/m_e^*) \hbar \omega_{LO}.$$

Аналіз спектра гарячої люмінесценції ускладнюється ще й особливостями зонної структури напівпровідника. Для більшості бінарних сполук $A^{II}B^{VI}$ та $A^{III}B^V$, у тому числі для InP та GaAs (рис. 77), валентна зона має дві гілки. Тому в результаті збудження монохроматичним світлом утворюються гарячі електрони із двома значеннями енергії E (збудження з підзон важких і легких дірок).

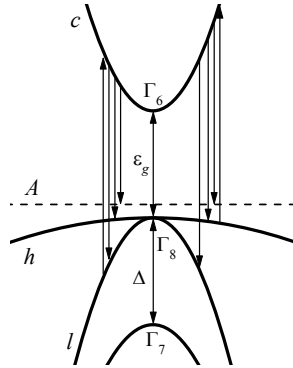


Рис. 77. Зонна структура p -GaAs поблизу центра зони і можливі типи міжзонних оптичних переходів. Індексми h, l і c позначено відповідно зони важких і легких дірок та зону провідності; A – рівень акцептора

У свою чергу й люмінесценція може відбуватися внаслідок рекомбінації електрона як із легкою, так і з важкою діркою (незалежно від того, із якої підзони він був збуджений), а також у результаті його переходу на рівень домішки (для p -GaAs на рисунку це акцепторний рівень). Відповідно кожен канал рекомбінації має свій діапазон енергій квантів.

6.3.2. Поляризаційні властивості гарячої зонно-зонної люмінесценції

Така властивість люмінесценції напівпровідників, як наведена збудженням поляризація, найбільш виражена саме для гарячої люмінесценції. Час її загасання дуже малий, і носії заряду не встигають у процесі термалізування втратити наведену лінійно поляризованим збудженням орієнтацію імпульсу чи, у випадку циркулярно поляризованого збудження, орієнтацію магнітного моменту.

Поляризаційні властивості гарячої люмінесценції добре проаналізовано для GaAs [4], рис. 78.

Оскільки досліджуваний GaAs(Zn) є сильно легованим напівпровідником p -типу, то гаряча люмінесценція виникає внаслідок рекомбінації гарячих електронів із рівноважними дірками. Основний механізм, що призводить до втрати електронами енергії, – це зіткнення цих електронів із рівноважними важкими дірками.

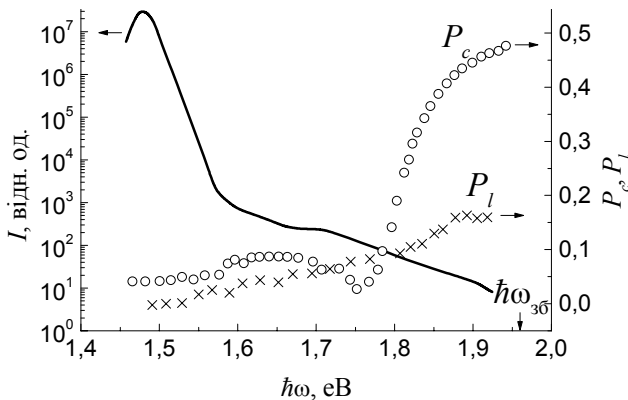


Рис. 78. Спектр і поляризаційні залежності рекомбінаційного випромінювання *p*-GaAs(Zn) [4]

Загальний вигляд функції розподілу фотозбуджених електронів за напрямками імпульсів при збудженні лінійно поляризованим світлом має вигляд

$$F(\vec{p}) = F_0(E) \left[1 + \alpha \frac{3(\vec{e}\vec{v})^2 - 1}{2} \right], \quad (6.1)$$

де $\vec{e}$ та $\vec{v}$ – відповідно одиничні вектори поляризації світла та напрямку імпульсу електрона, α – коефіцієнт, що характеризує ступінь вишикування імпульсів електронів. Для переходів із підзон важких дірок у зону провідності ($h \rightarrow c$) початкове значення цього коефіцієнта $\alpha_0 = -1$, і напрямок переважної орієнтації імпульсів електронів перпендикулярний до вектора поляризації збудження. Для переходів із підзон легких дірок ($l \rightarrow c$) $\alpha_0 = 1$, і імпульси електронів будуть зорієнтовані переважно в напрямку вектора поляризації збудження. Нагадуємо, що при цих двох типах переходів електрони народжуються з різними енергіями, при переході ($l \rightarrow c$) початкова енергія електрона менша.

Результати розрахунків початкового ступеня лінійної поляризації для різних типів збудження лінійно поляризованим світлом і рекомбінації наведено в табл. 6.1.

Таблиця 6.1

Значення початкового ступеня лінійної поляризації люмінесценції P_l для різних типів збудження і рекомбінації в GaAs [4]

Збудження	Рекомбінація	
	$c \rightarrow h$	$c \rightarrow l$
$h \rightarrow c$	1/7	-3/19
$l \rightarrow c$	-3/19	1/7

Для випадку циркулярної поляризації також були проведені подібні розрахунки, результати яких наведено в табл. 6.2.

Таблиця 6.2

Значення початкового ступеня циркулярної поляризації люмінесценції P_c для різних типів збудження і рекомбінації в GaAs [4]

Збудження	Рекомбінація	
	$c \rightarrow h$	$c \rightarrow l$
$h \rightarrow c$	5/7	-5/19
$l \rightarrow c$	-5/19	5/7

Зрозуміло, що чим швидше рекомбінують носії, тим більшим буде ступінь поляризації люмінесценції. Тому найбільше значення поляризованості спостерігається для короткохвильової гарячої люмінесценції, а зі зменшенням $\hbar\omega$ поляризованість спадає (див. рис. 78).

Якщо збудження проводиться лінійно поляризованим світлом, то функція розподілу електронів для всіх енергій має вигляд (6.1), однак коефіцієнт α , який при початковому значенні енергії ε_0 рівний α_0 , зменшується зі зменшенням енергії за законом

$$\alpha = \alpha_0 \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \right)^{\frac{\tau_e}{\tau_r}},$$

де τ_e – час релаксації за енергією, τ_r – час релаксації вишикування (він, як правило, лише числовим множником відрізняється від часу релаксації за імпульсом). Указана формула справедлива за умови, що відношення проміжків часу τ_e/τ_r не залежить від енергії електронів.

Як відомо, ефективні маси носіїв у напівпровідниках часто залежать від напрямку, що є причиною так званого гофрування ізоенергетичних поверхонь. У напівпровідниках із зонною структурою арсеніду галію зона легких дірок гофрована досить слабо, тоді як у зоні важких дірок гофрування є значним. Так, у GaAs маси важкої дірки в напрямках $\langle 111 \rangle$ і $\langle 100 \rangle$ дорівнюють відповідно $m_h^{111} = 0,92m_0$ і $m_h^{100} = 0,35m_0$, де m_0 – маса вільного електрона. Для легких дірок $m_l^{111} = 0,07m_0$ і $m_l^{100} = 0,08m_0$. Тому для оптичних переходів за участю важких дірок поляризація люмінесценції, особливо в короткохвильовій частині спектра, залежатиме від орієнтації вектора поляризації збуджувального світла відносно кристалічних осей. Це пов'язано із двома обставинами.

По-перше, хвильові функції у валентній зоні залежать від орієнтації імпульсу відносно кристалічних осей. Тому функція розподілу фотозбуджених електронів за імпульсами матиме вигляд, відмінний від (6.1) наявністю членів, які залежать від проекцій векторів $\vec{\epsilon}$ та $\vec{v}$ на кристалічні осі.

Друга і більш важлива обставина така. При прямих міжзонних переходах електрон з енергією E рекомбінує з важкою діркою, енергія якої E_h прямо пропорційна E і обернено пропорційна m_h^* . Оскільки маса m_h^* залежить від напрямку імпульсу, величина E_h для напрямку $\langle 111 \rangle$ є меншою, ніж для напрямку $\langle 100 \rangle$. Тому при заданій енергії E електронів переважна частина дірок, здатних до рекомбінації, матиме імпульси, спрямовані вздовж просторової діагоналі куба, тобто напрямку $\langle 111 \rangle$. Якщо

$$E_h^{100} - E_h^{111} = m_e \left(\frac{1}{m_h^{100}} - \frac{1}{m_h^{111}} \right) E \gg kT,$$

то рекомбінація з переважною ймовірністю відбувається саме з "діагональними" важкими дірками. Відповідно й імпульси електронів, що рекомбінують, мають спрямовуватися також уздовж просторових діагоналей куба. Як видно з формули, такий відбір імпульсів електронів здійснюється лише для достатньо швидких електронів. Тому орієнтаційна залежність поляризації гарячої фотолюмінесценції найбільш виражена в короткохвильовій області.

6.3.3. Екситонна гаряча люмінесценція

Гаряча люмінесценція екситонів у напівпровідниках виникає у випадку, коли кінетична енергія екситонів перевищує енергію, яку вони мають у стані теплової рівноваги при даній температурі кристала. Ці так звані гарячі екситони народжуються в напівпровідниках у актах непрямого екситонного поглинання при переходах до станів, розміщених вище дна екситонної зони.

Механізм гарячої фотолюмінесценції екситонів можна зрозуміти з моделі розсіювання поляритонів (рис. 79).

При збудженні кристала лінійно поляризованим світлом частоти ω_0 в ньому створюються світлові поляритони відповідної поляризації. Ці поляритони можуть бути розсіяні зі світлової гілки 2 в екситонний стан 1 із випромінюванням LO -фонона.

При помірних інтенсивностях збудження (тобто при невеликій густині екситонів) релаксація кінетичної енергії екситонів здійснюється в основному шляхом випускання LO -фононів, при цьому екситони релаксують по квазірівнях з енергією $E = \hbar\omega_0 - n\hbar\omega_{LO}$ (де ω_0 – частота збуджувального світла, ω_{LO} – частота оптичного фонона, n – ціле число). У процесі релаксації можливі випромінювальні переходи із квазірівнів (переходи з екситонних гілок на світлову подано на рис.79), і в спектрі люмінесценції спостерігаються максимуми, розділені інтервалами $n\hbar\omega_{LO}$ (рис. 80).

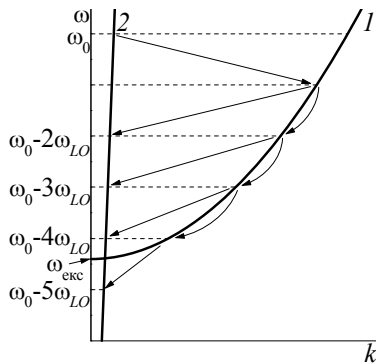


Рис. 79. Схема багатокаскадного випромінювання гарячих екситонів із випусканням LO -фононів у напівпровіднику: 1 – гілка екситонів, 2 – фотонна гілка; ω_0 – частота збуджувального світла, ω_{LO} – частота оптичного фонона

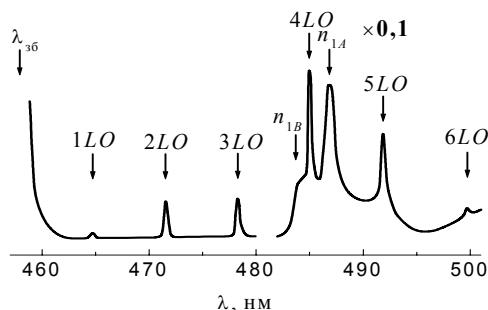


Рис. 80. Спектр фотолюмінесценції екситонів у кристалах CdS ($T = 77$ К, збудження $\lambda = 457,9$ нм). Стрілки n_{1A} та n_{1B} вказують на положення резонансних ліній екситонної люмінесценції [9]

Оскільки процеси LO -релаксації відбуваються дуже швидко ($\tau \sim 10^{-11} - 10^{-12}$ с), інтенсивність екситонної гарячої люмінесценції також дуже мала. Найменшу інтенсивність має лінія $\hbar\omega_0 - \hbar\omega_{LO}$ ($1LO$). Узагалі кажучи, вона є забороненою і спостерігається лише завдяки наявності у кристалах дефектів, які порушують правила відбору за хвильовим вектором.

Найнижчий рівень екситону, який досягається при LO -релаксації, має значно триваліший час життя, бо подальша релаксація можлива лише за участі акустичних фононів і йде значно повільніше. Тому гаряча люмінесценція з найнижчого рівня є істотно інтенсивнішою, ніж із вищих рівнів екситону. На рис. 80 таких ліній дві ($4LO$ та $5LO$), що зумовлено особливостями структури екситонних зон. Наведемо їх.

У кубічних напівпровідниках $A^{III}B^V$ і $A^{II}B^{VI}$ валентна зона має три гілки. Це вже зазначені підзони легких і важких дірок Γ_8 і відщеплена внаслідок спин-орбітальної взаємодії на енергетичну відстань Δ зона Γ_7 (див. рис. 77). Тому екситонний спектр у цих кристалах також має три гілки – A , B та C . Зрозуміло, що положення ліній гарячої люмінесценції з цих зон будуть однаковими, проте екситони на базі дірок зон Γ_7 і Γ_8 матимуть різну мінімальну енергію при $k = 0$ (і різні положення ліній термалізованої люмінесценції – n_{1A} та n_{1B}). Для одного типу екситону мінімальним квазірівнем фононної релакса-

ції буде $\hbar(\omega_0 - 4\omega_{LO})$, а для іншого – $\hbar(\omega_0 - 5\omega_{LO})$. Тому відповідні лінії у спектрі інтенсивніші за решту ліній гарячої люмінесценції більше, ніж на порядок (рис. 80).

При збудженні лінійно чи циркулярно поляризованим світлом у екситонної гарячої люмінесценції, як і в зонно-зонної, спостерігатиметься наведена поляризація. Ступінь поляризації випромінювання спадає зі збільшенням кількості актів фононної релаксації гарячого екситону.

6.4. ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ НАПІВПРОВІДНИКІВ З АМФОТЕРНИМИ ЦЕНТРАМИ

У напівпровідникових сполуках атомів різних валентностей одна й та сама домішка може стати донором або акцептором залежно від того, який атом у ґратці вона заміщує. Класичний приклад: елемент IV групи періодичної системи Si при заміщенні атома Ga у ґратці GaAs утворює мілкий донор, а при заміщенні атома As – мілкий акцептор. У цьому випадку амфотерність (подвійність) домішки зумовлена її розміщенням у вузлах двох хімічно нееквівалентних підґраток бінарної сполуки. Домішка такого роду називається *хімічно амфотерною*.

Поряд із хімічно амфотерними існує ще один тип домішок, що називаються *фізично амфотерними*. Їхні атоми утворюють амфотерні центри з глибокими енергетичними рівнями в забороненій зоні матриці. Ці центри можуть захоплювати як електрони, так і дірки. Донорні або акцепторні властивості фізично амфотерних домішок напівпровідника проявляються залежно від умов збудження напівпровідника або від наявності інших домішок.

Для амфотерного центра існує, як мінімум, три зарядові стани: "0", "+" і "-". Їм відповідають два рівні – донорний ("+", "0") і акцепторний ("0", "-"). Так поводить себе, наприклад, Au в Si. Там виявлено один донорний рівень $E_v + 0,35$ eV і один акцепторний $E_c - 0,54$ eV. Механізм перезарядки амфотерних центрів розглянуто в додатку Б. На відміну від простих воднеподібних центрів, акцепторні рівні амфотерних центрів розташовані, як

правило, вище за донорні. Схему електронних переходів у широкозонному некомпенсованому напівпровіднику з двома рівнями амфотерної домішки в забороненій зоні наведено на рис. 81.

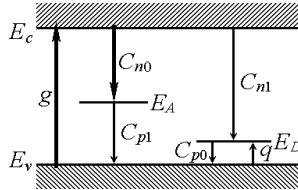


Рис. 81. Схема електронних переходів для випадку зонно-зонного збудження напівпровідника, легованого амфотерними домішками

6.4.1. Кінетика люмінесценції амфотерних центрів

Кінетика рекомбінації носіїв заряду описується рівняннями

$$\begin{aligned} \frac{dn}{dt} &= g - C_{n0}N^0n + r_1N^0 - C_{n1}N^+n, \\ \frac{dN^-}{dt} &= C_{n0}N^0n - r_0N^0 - C_{p1}N^-p, \\ \frac{dN^+}{dt} &= C_{p0}N^0p - C_{n1}N^+n - qN^+, \\ n + N^- &= p + N^+, \\ N &= N^0 + N^- + N^+, \end{aligned}$$

де N^0 , N^- , N^+ – концентрації домішкових центрів у нейтральному, негативно та позитивно заряджених станах; N – повна концентрація амфотерних центрів; n , p – концентрації вільних носіїв; g – темп генерації електронно-діркових пар; C_{n0} , C_{n1} – коефіцієнти рекомбінації вільних електронів на нейтральному та позитивно зарядженому центрах; C_{p0} , C_{p1} – коефіцієнти рекомбінації вільних дірок на нейтральному та негативно зарядженому центрах; q – імовірність теплової нейтралізації N^+ -центра за рахунок електронних переходів із валентної зони на донорний рівень амфотерного центра. Інтенсивність люмінесценції описує величина $C_{n0}N^0n$. Узагалі будь-який із переходів, позначених на рис. 81 літерою "C", може генерувати квант світла, але з різними енергіями. Так, наприклад, у ZnSe(Te) перехід з імовірністю C_{n0} відповідає за червону люмінесценцію, а з коефіцієнтом C_{n1} – за зелену.

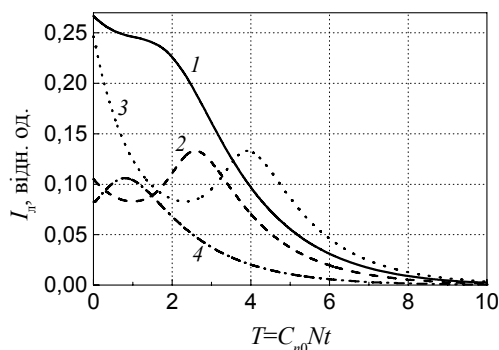


Рис. 82. Кінетика загасання інтенсивності люмінесценції при $C_{n1}/C_{n0} = C_{p1}/C_{p0} = 1$, $C_{p0}/C_{n0} = 150$, $q/C_{n0}N = 30$ (1), $q/C_{n0}N = 6,2$ (2–4) для рівнів збудження $g/(C_{n0}N^2) = 8$ (1, 2), $g/(C_{n0}N^2) = 30$ (3) і $g/(C_{n0}N^2) = 1$ (4) [3]

Чисельні розрахунки кінетичних рівнянь показують, що після вимкнення збудження в кінетиці червоної люмінесценції спостерігаються аномалії у вигляді тимчасового розгоряння люмінесценції (рис. 82).

Подібного виду аномалії дійсно спостерігалися при дослідженнях кінетики рентгенолюмінесценції ZnSe(Te) при високих рівнях збудження.

6.4.2. Аномальна температурна залежність інтенсивності люмінесценції

Як зазначалося у попередніх підрозділах, вихід люмінесценції напівпровідника зменшується при підвищенні температури, оскільки всі процеси безвипромінювальної рекомбінації при нагріванні посилюються (див. розділ 3). Проте для напівпровідників із багатозарядними центрами характерна аномальна залежність інтенсивності деяких смуг люмінесценції від температури. Розглянемо це явище на прикладі бінарної сполуки CdS.

Спектр люмінесценції власних дефектів зразка сульфиду кадмію (рис. 83) при кімнатній температурі являє собою широку смугу люмінесценції з максимумом поблизу $h\nu \approx 1,7$ еВ. При охолодженні

проявляється інша смуга з максимумом в області 2 еВ, при температурі кипіння рідкого азоту вона вже домінує у спектрі (рис. 83).

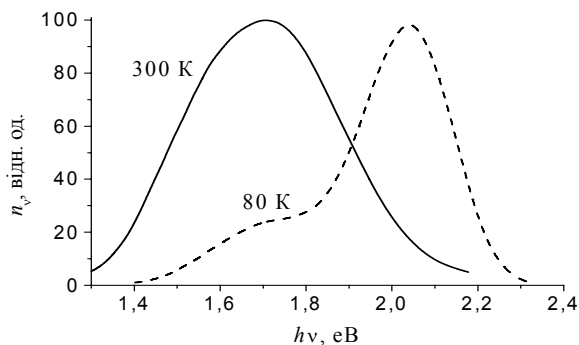


Рис. 83. Спектр дефектної фотолюмінесценції зразка CdS при різних температурах. Збудження 488 нм [1]

Температурні залежності інтенсивності вказаних смуг показано на рис. 84. Можна бачити, що ефективність люмінесценції смуги з максимумом 2 еВ збільшується при пониженні температури, як і передбачається теорією. Температурна залежність низькоенергетичної смуги ФЛ (1,7 еВ) проходить через максимум, охолодження нижче 120 К призводить до зменшення інтенсивності.

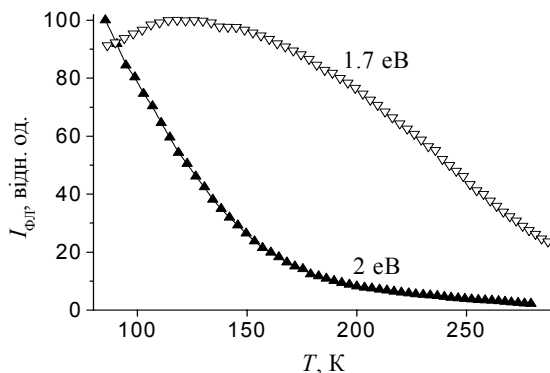


Рис. 84. Температурна залежність смуг дефектної люмінесценції зразка CdS [1]

Аномальна залежність інтенсивності смуги 1,7 еВ від температури пояснюється припущенням про амфотерну природу центра, відповідального за обидві смуги люмінесценції. Вважається, що високоенергетична смуга люмінесценції 2 еВ обумовлена випромінювальним переходом вільного електрона на нижній (донорний) рівень позитивно зарядженого багатозарядного центра з коефіцієнтом рекомбінації C_{n1} (див. рис. 81). Смугу 1,7 еВ спричиняє перехід електрона зони провідності на верхній (акцепторний) рівень центра в нейтральному стані, відповідний коефіцієнт рекомбінації C_{n0} . При кімнатній температурі високою є імовірність q електронних переходів із валентної зони на нижній рівень дефекту. Тому кількість позитивно заряджених центрів рекомбінації N^+ є низькою, більшість центрів перебувають у нейтральному стані. Як результат, жовта смуга 2 еВ, інтенсивність якої пропорційна $C_{n1}N^+n$, має низький вихід; у спектрі переважає червона смуга 1,7 еВ з інтенсивністю $C_{n0}N^0n$, імовірність температурного гасіння якої значно менша, оскільки більшою є відстань відповідного рівня до валентної зони.

При пониженні температури імовірність $q \sim \exp(-E_D/k_B T)$ зменшується, відбувається перезарядка центрів у кристалі. Кількість позитивно заряджених центрів N^+ збільшується, посилюється жовта смуга люмінесценції. При деякому значенні температури перехід вільного електрона на донорний рівень стає ймовірнішим, ніж на акцепторний, тому інтенсивність червоного світіння 1,7 еВ виходить на максимум і при подальшому охолодженні починає зменшуватися, тоді як ефективність жовтої люмінесценції продовжує зростати.

6.5. ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ НЕОДНОРІДНИХ ТА НЕВПОРЯДКОВАНИХ НАПІВПРОВІДНИКІВ

Неоднорідні та неупорядковані напівпровідники можуть мати ряд властивостей, які суттєво впливають на їхню люмінесценцію. Це, по-перше, наявність великих внутрішніх електричних полів, що зумовлює дрейф вільних носіїв заряду. По-друге, неупорядковані напівпровідники часто характеризую-

ються малими розмірами складових. Тоді на їхні випромінювальні властивості відчутно впливають ефекти, пов'язані з розмірним квантуванням енергій вільних носіїв.

6.5.1. Варизонні напівпровідники

Варизонними називаються напівпровідники, у яких енергетичні параметри зонної структури – ширина забороненої зони, розміри міждолинних енергетичних зазорів у зоні провідності, спін-орбітального розщеплення у валентній зоні, а також ефективні маси носіїв заряду й діелектрична проникність – плавно змінюються вздовж одного чи кількох напрямків.

Зонна структура стає просторово неоднорідною, якщо у кристалі порушено періодичність поля. Тоді краї дозволених зон уже не будуть паралельними, отже, ширина забороненої зони є функцією координати. Безпосередніми причинами цього можуть бути градієнти температури або зовнішнього тиску, плавна залежність від координати внутрішніх механічних напружень, а також координатна залежність складу твердого розчину. В останньому випадку кристал є, по суті, плавним гетеропереходом.

Градієнт ширини забороненої зони призводить до зміни всіх основних характеристик люмінесценції.

Внутрішнє поле змінює координатний розподіл нерівноважних носіїв заряду порівняно з розподілом у відповідній гомозонній структурі через дифузно-дрейфовий характер їх руху. Залежно від місця збудження – з широкозонного або вузькозонного боку – генеровані носії рухаються вглиб напівпровідника чи до поверхні (рис. 85). Це проявляється у зміні форми спектра крайового випромінювання та залежності від умов збудження. Спектр виявляється затягнутим у низькоенергетичну область при генерації носіїв із широкозонного боку структури, а його півширина істотно перевищує відповідну характеристику спектра гомозонного напівпровідника, а також варизонної структури при збудженні з вузькозонного боку (рис. 86).

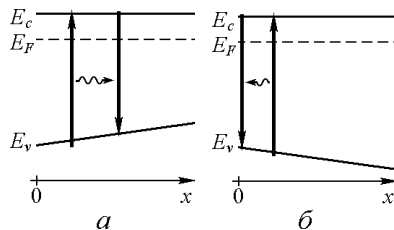


Рис. 85. Енергетичні діаграми варизонних структур: випромінювальна рекомбінація при збудженні з широкозонного (а) і вузькозонного боку (б)

Оскільки при збудженні з широкозонного боку генеровані носії рухаються в напрямку від поверхні, це зменшує втрати на приповерхневу безвипромінювальну рекомбінацію і збільшує технічний квантовий вихід. Іншою причиною підвищення цієї характеристики є зменшення втрат на самопоглинання.

Внутрішнє електричне поле і пов'язаний із ним рух нерівноважних носіїв впливає на ефективну довжину перенесення носіїв і поверхневий рекомбінаційний потік, що вносить зміни у форму спектрів збудження фото- і катодолюмінесценції. Характер цих змін визначається способом збудження люмінесценції, величиною внутрішнього поля і значеннями основних рекомбінаційних параметрів – виходу люмінесценції, дифузійної довжини і швидкості поверхневої рекомбінації. Дрейф носіїв і перевипромінювання впливають і на кінетику люмінесценції, змінюючи час релаксації рекомбінаційного випромінювання.

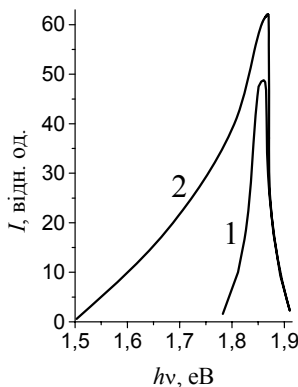


Рис. 86. Експериментальні спектри варизонних структур $\text{AlGa}_x\text{As}_{1-x}$ ($x < 0,35$) n -типу при збудженні з вузькозонного (крива 1) і широкозонного боків (крива 2) [8]

6.5.2. Розмірні ефекти в напівпровідниках

Розмірні ефекти можна спостерігати у тонких шарах варизонних напівпровідників. Як уже зазначалося, при збудженні люмінесценції з широкозонного боку у варизонних кристалах збільшується ефективна довжина перенесення носіїв заряду. Якщо вона стає порівнянною із товщиною кристала, спостерігається так зване розмірне гасіння люмінесценції. Воно пов'язане з тим, що носії заряду у процесі дрейфу проходять крізь весь тонкий зразок і безвипромінювально рекомбінують на зворотній (неосвітленій) поверхні.

Однак найбільш цікавими з погляду спостереження розмірних ефектів є об'єкти із характерними розмірами порядку кількох нанометрів. Типовим прикладом такого об'єкта є пористий кремній. Основним способом отримання цього матеріалу є анодне травлення кремнієвих пластин у водних розчинах HF. Під час такої обробки за певних умов на поверхні пластини витравлюються пори, які, розширюючись, утворюють складну фрактальну порожнисту структуру, що складається з кремнієвого скелета, вкритого продуктами анодної реакції (сполуками Si з гідрогеном, фтором, киснем і карбоном). Характерні розміри кремнієвих утворень іноді становлять лише кілька нанометрів. Це кардинально змінює властивості кремнію, і насамперед люмінесцентні.

Як відомо, масивний кремній є непрямозонним матеріалом із шириною забороненої зони порядку 1,1 еВ. Через це масивний кремній характеризується слабкою люмінесценцією в інфрачервоній області. Зразки ж пористого кремнію виявляють фотолюмінесценцію у видимій області (рис. 87), до того ж із високою ефективністю. Іноді вдається досягти квантового виходу понад 20 %.

Причиною таких аномалій є квантово-розмірні ефекти. Оскільки ширина забороненої зони гілок кремнію менша за ширину забороненої зони кремнієвої сполуки, що їх оточує, ці гілки являють собою свого роду потенціальні ями для вільних носіїв заряду.

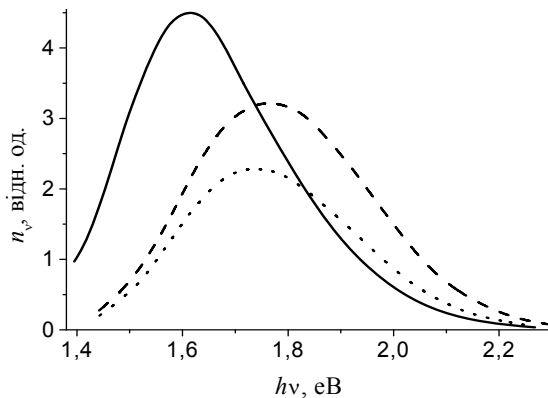


Рис. 87. Спектри фотолюмінесценції різних зразків пористого кремнію [7]

Через малі розміри потенціальних ям енергетичні положення носіїв заряду в кремнієвих кристалітах квантуються, утворюючи рівні у глибині енергетичних зон (рис. 88). Глибина рівня відносно дна зони тим більша, чим менший розмір кристаліту. Таким чином, середня ширина забороненої зони у пористому кремнії є більшою, ніж у масивному Si. Тому власна люмінесценція у пористому кремнії є більш короткохвильовою, ніж у масивному. Статистична розбіжність розмірів у наноструктурі Si є причиною значної ширини кремнієвої смуги.

Крім того, теоретичні розрахунки показують, що нанорозмірний кремній, на противагу масивному, є прямозонним напівпровідником. Це пояснює високий квантовий вихід фотолюмінесценції.

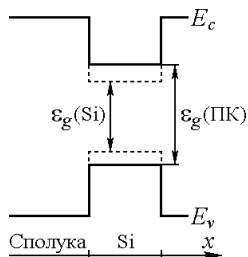


Рис. 88. Збільшення ширини забороненої зони у пористому кремнії (ПК) унаслідок квантово-розмірних ефектів

Література до розділу 6

1. *Artem'jeva, O. O.* Amphoteric center of luminescence in CdS / O. O. Artem'jeva, O. V. Vakulenko, O. I. Dacenko // *Semicond. Phys., Quantum Electr. and Optoelectr.* – 2005. – Vol. 8, № 2. – P. 58–60.
2. *Redmond, S. M.* Intrinsic chromatic switching of visible luminescence in $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}:\text{CsCdBr}_3$ / S. M. Redmond and S. C. Rand // *Optics Lett.* – 2003. – Vol. 28, № 3. – P. 173–175.
3. *Вакуленко, О. В.* Кинетика примесной люминесценции в полупроводниках при наличии амфотерных центров рекомбинации / О. В. Вакуленко, В. Н. Супруненко, В. Д. Рыжиков // *УФЖ.* – 1990. – Т. 35, № 10. – С. 1485–1489.
4. *Дьяконов, М. И.* Оптическое выстраивание фотовозбужденных электронов и поляризация горячей фотолюминесценции в полупроводниках / М. И. Дьяконов, Д. Н. Мирлин // *Оптические свойства полупроводников и вопросы обеспечения физических экспериментов (по материалам VIII Зимней школы по физике полупроводников).* – Л. : ЛИЯФ, 1978. – С. 5–32.
5. *Земский, В. И.* Спектр фотолюминесценции горячих носителей в кристаллах InP / В. И. Земский, Р. Катилюс, Д. Н. Мирлин // *ФТТ.* – 1974. – Т. 16, № 12. – С. 3736–3738.
6. *Ивченко, Е. Л.* Оптическая ориентация экситонов в полупроводниках / Е. Л. Ивченко, Г. Е. Пикус // *Оптические свойства полупроводников и вопросы обеспечения физических экспериментов (по материалам VIII Зимней школы по физике полупроводников).* – Л. : ЛИЯФ, 1978. – С. 33–60.
7. Формування шарів пористого кремнію з високим квантовим виходом фотолюмінесценції / В. А. Макара, М. С. Болтовець, О. В. Вакуленко и др. // *УФЖ.* – 1996. – Т. 41, № 11–12. – С. 1090–1092.

8. *Пека, Г. П.* Люминесцентные методы контроля параметров полупроводниковых материалов и приборов / Г. П. Пека, В. Ф. Коваленко, В. Н. Куценко. – К. : Техніка, 1986.
9. *Пермогоров, С. А.* Оптическая ориентация горячих экситонов в кристаллах A_2B_6 / С. А. Пермогоров, Я. В. Морозенко, Б. А. Казеннов // ФТТ. – 1975. – Т. 17, № 10. – С. 2970–2977.
10. *Сердюк, В. В.* Люминесценция полупроводников / В. В. Сердюк, Ю. Ф. Ваксман. – К. ; Одесса : Выща шк., 1988.

РОЗДІЛ 7

ТЕХНІЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ

Практичне застосування люмінесценції напівпровідників є показовим у галузі оптоелектроніки. Найпоширенішими пристроями, у яких використовується випромінювальна здатність p – n -переходів, є світловипромінювальні діоди та прилади на їх основі (напівпровідникові лазери, оптрони). Дещо менш уживаними є сцинтиляційні детектори іонізаційного випромінювання. У цьому розділі розглянуто принципи роботи та конструкцію таких приладів.

7.1. СВІТЛОДІОДИ

У світлодіодах використовується здатність p – n -переходів випромінювати світло при інжекції в них електронів і дірок. Ці джерела світла знайшли широке застосування через їх дешевизну і високу ефективність перетворення електричної енергії у світлову.

7.1.1. Механізми випромінювання у світлодіодах

Світлодіоди випромінюють як унаслідок зонно-зонних переходів (у прямозонних напівпровідниках), так і переходів через домішкові стани. Випромінювачі на основі зонно-зонних переходів можна зробити в будь-яких прямозонних напівпровідникових матеріалах, де може бути створений p – n -перехід. Механізм зонно-зонної випромінювальної рекомбінації у p – n -переході детально розглянуто у п. 4.4.1.3.

Використання домішок особливо важливе для виготовлення світлодіодів видимого діапазону через брак необхідних

прямозонних напівпровідників із достатньо великою шириною забороненої зони.

Завдяки високому ступеню легування можна досягти значної зайнятості рівнів домішок носіями, а саме: донорних станів – електронами, акцепторних станів – дірками. Якщо домішки не іонізовані, вони містять носії, необхідні для спонтанної емісії внаслідок переходів типу 2 (див. рис. 15) або донорно-акцепторних електронних переходів (див. рис. 21). У випадку великої густини легування домішкові атоми вже не будуть достатньо ізольовані один від одного, що призводить до взаємодії між ними, а відтак до варіації їхніх енергій і, таким чином, до утворення домішкових "хвостів" зони провідності і/або валентної зони. Тому при великій густині легування стає можливою емісія фотонів з енергією, меншою за ширину забороненої зони, які в нелегованих областях того самого матеріалу не поглинаються. Наприклад, у простому гомопереході легованого кремнієм GaAs можна отримати ефективну емісію з $\lambda = 940$ нм замість випромінювання 870 нм, що сильно перепоглинається в чистому матеріалі.

Отримати інтенсивну люмінесценцію в непрямозонному напівпровіднику можна із застосуванням ізоелектронних пасток. *Ізоелектронними*, або *ізовалентними*, називають домішки з однаковою кількістю валентних електронів; наприклад, азот у $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ належить до однієї групи з миш'яком і фосфóром. Ізоелектронне легування здатне створювати стани в забороненій зоні напівпровідника без уведення додаткових носіїв заряду (рис. 89). Електрони на таких рівнях зазвичай сильно локалізовані у просторі. Тому, за квантово-механічним співвідношенням невизначеностей, вони не мають чітко визначеного значення хвильового вектора k .

У результаті, якщо навіть напівпровідник не є прямозонним, ізоелектронний центр матиме в k -просторі суттєві компоненти поблизу значення $k = 0$, відповідно навіть у непрямозонному напівпровіднику стає можливою випромінювальна рекомбінація без участі фононів.

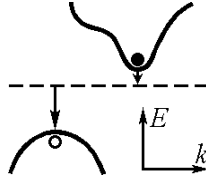


Рис. 89. Випромінювальна рекомбінація через ізоелектронні стани в непрямозонному напівпровіднику

Уведенням значної кількості ізовалентної домішки можна одержати напівпровідниковий твердий розчин. У ряді випадків таким чином створюють прямозонний напівпровідник із непрямозонного. Наприклад, при $x > 0,45$ зонна структура $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ непряма, а при $x < 0,45$ сполука стає прямозонною (рис. 90). Квантовий вихід електролюмінесценції відповідного p - n -переходу при цьому суттєво зростає (рис. 91, а). Змінюється і довжина хвилі люмінесценції (рис. 91, б). Для порівняння на графіках наведено криві для непрямозонного $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ з ізовалентною домішкою азоту.

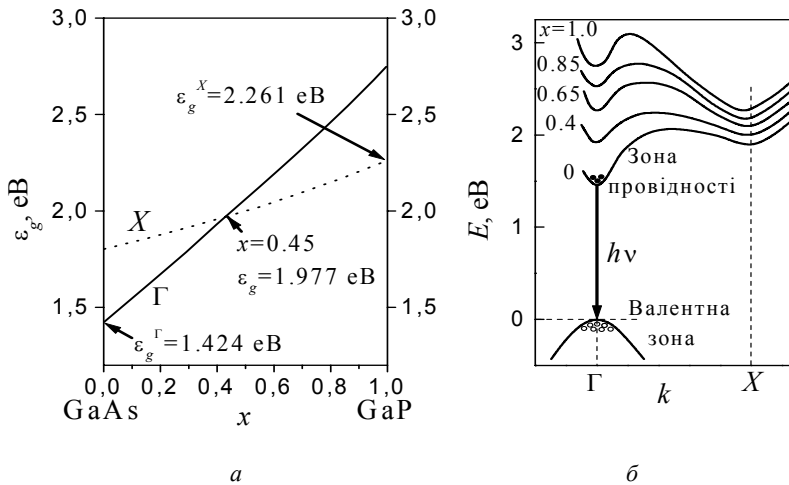


Рис. 90. Пряма (Γ) і непряма (X) ширина забороненої зони (а) і форма зони провідності $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ (б) для різних x [1]

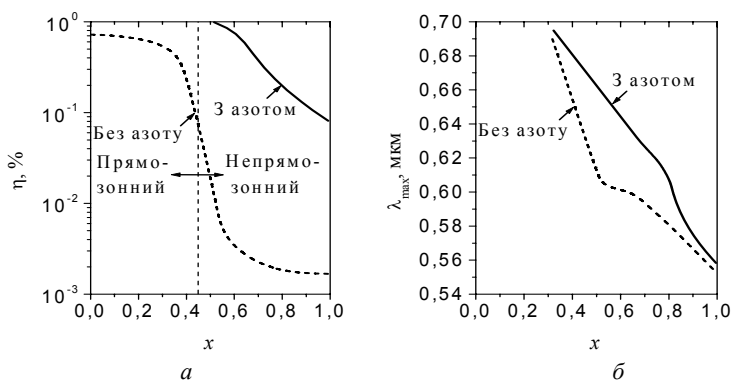


Рис. 91. Квантовий вихід (а) і положення максимуму спектра (б) люмінесценції світлодіода $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ для різних x за наявності та за відсутності ізоелектронних центрів N [1]

7.1.2. Спектральний діапазон випромінювання світлодіодів

Інтервал довжин хвиль, на яких випромінюють світлодіоди, досить широкий (табл. 7.1). Він охоплює видиму і простягається до середньої ІЧ-області. Можна побудувати також випромінювачі для УФ-області. Приклади спектрів деяких матеріалів наведено на рис. 92.

Таблиця 7.1

Матеріали для виготовлення світлодіодів та довжини хвиль їх люмінесценції [1]

Матеріал	λ , нм
InAsSbP/InAs	4200
InAs	3800
InGaSbP/GaSe	2000
GaSb	1800
$\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$	1100–1600
$\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$	1550
$\text{In}_{0,73}\text{Ga}_{0,27}\text{As}_{0,63}\text{P}_{0,37}$	1300
GaAs(Er), InP(Er)	1540
SiC	1300
GaAs(Yb), InP(Yb)	1000
$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}(\text{Si})$	650–940
GaAs(Si)	940
$\text{Al}_{0,11}\text{Ga}_{0,89}\text{As}(\text{Si})$	830

Закінчення табл. 7.1

Матеріал	λ , нм
$\text{Al}_{0,4}\text{Ga}_{0,6}\text{As}(\text{S})\text{i}$	650
$\text{GaAs}_{0,6}\text{P}_{0,4}$	660
$\text{GaAs}_{0,4}\text{P}_{0,6}$	620
$\text{GaAs}_{0,15}\text{P}_{0,85}$	590
$(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{P}$	655
GaP	690
GaP(N)	550–570
GaN	340, 430, 590
SiC	400–460
BN	260, 310, 490

Найбільший науковий і практичний інтерес дослідники виявляють до випромінювачів видимої області, оскільки на їх основі можна виготовляти індикатори та люмінесцентні екрани. Багато напівпровідникових матеріалів ефективно випромінює в червоній області спектра, виготовлення яскравих світлодіодів зеленого кольору теж не є занадто складним.

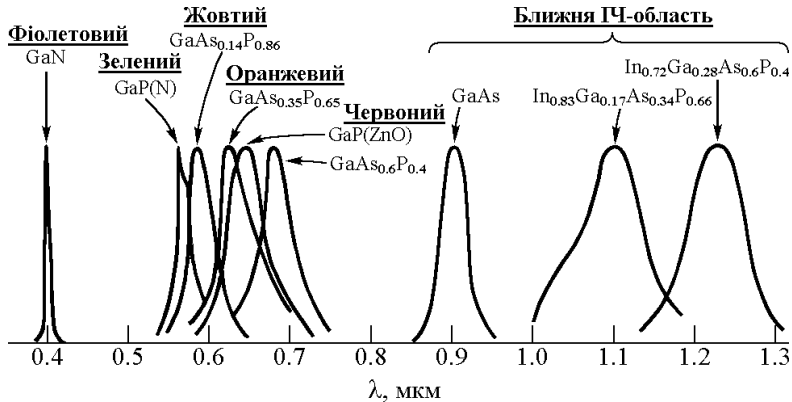


Рис. 92. Нормовані спектри деяких світлодіодів [1]

Труднощі виникають лише при виготовленні випромінювачів синього кольору: донедавна єдиним практично застосованим матеріалом був SiC. Класичною проблемою широкозонних матеріалів є складність отримання матеріалу *p*-типу. Нещодавно, однак, отримано світлодіоди синього кольору на базі пря-

мозонного GaN. Вони мають високу вихідну потужність (3 мВт) і ширину спектральної смуги порядку 30 нм. Для отримання синіх (~ 470 нм) і зелених (~ 530 нм) світлодіодів використовують також сплави InGaN.

Комбінуючи сині випромінювачі з фосфорами, які випромінюють довші хвилі при збудженні синім світлом, виготовляють "білі" світлодіоди. Приклад спектра такого світлодіода наведено на рис. 93.

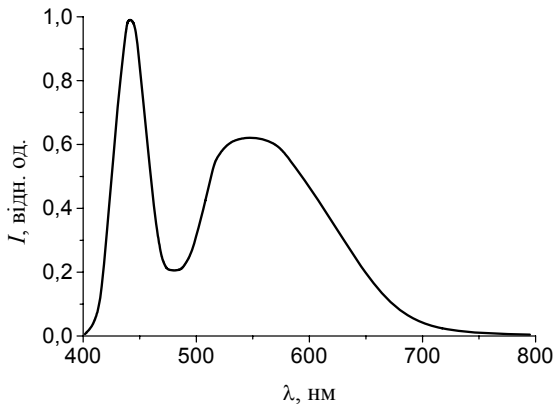


Рис. 93. Вихідний спектр "білого" світлодіода [1]

7.1.3. Швидкодія світлодіодів

Швидкодія світлодіодів по суті визначається часом рекомбінації τ . Як наслідок, діапазон робочих частот обмежений значенням

$$\Delta f \cong \frac{1}{2\pi\tau}.$$

Якщо спробувати створити швидший світлодіод зменшенням часу рекомбінації, наприклад, уводячи центри швидкої безвипромінювальної рекомбінації, то можна отримати позитивний результат, проте ефективність люмінесценції зменшиться внаслідок безвипромінювальної рекомбінації.

Приклади частотних характеристик світлодіодів показано на рис. 94.

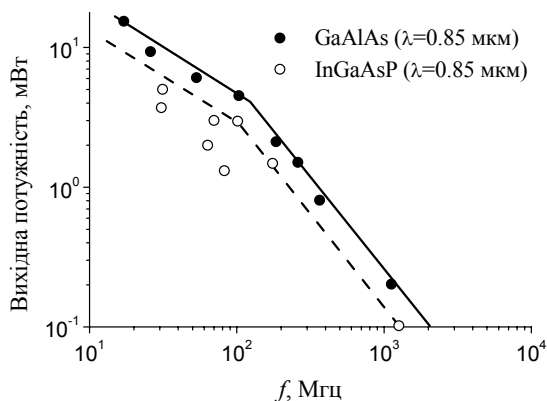


Рис. 94. Залежність вихідної потужності від частоти модуляції для деяких світлодіодів [1]

Малоінерційні світлодіоди, які можуть бути застосовані в комунікаціях бінарної передачі даних, характеризуються швидкодією до кількох мегабіт у секунду, а типові вискоєфективні світлодіоди для індикаторів і дисплеїв мають діапазони частот до кількох сотень кГц.

7.1.4. Конструкції світлодіодів

Світлодіоди виготовляються в кількох основних варіантах. Найбільш розповсюджені світлодіоди з випромінювальною поверхнею, до яких відноситься переважна частина індикаторів. На рис. 95 наведено приклади таких світлодіодів на основі GaAsP. На поверхні шару n -GaAsP методом дифузії вводяться домішки Zn, створюється p -область і, відповідно, випромінювальний p - n -перехід. Таку структуру отримують на підкладках GaAs (а) або GaP (б), на яких попередньо нарощується перехідний варійований шар твердого розчину $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ зі змінним за глибиною параметром x . Завдяки цьому шару стала ґратки плавно змінюється при переході від підкладки до матеріалу діода, не створюючи границі поділу і відповідних центрів безвипромінювальної рекомбінації.

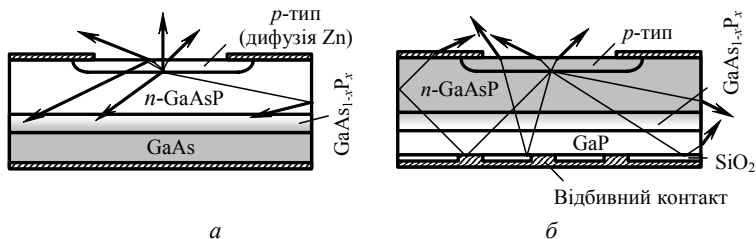


Рис. 95. Світлодіоди поверхневого випромінювання з непрозорою (а) та прозорою (б) підкладками

Підкладка GaAs непрозора для випромінених фотонів, тому її використовують у прямозонних світлодіодах, де випромінені назад кванти поглинаються ще в n -області GaAsP. У непрямоzonних світлодіодах матеріал діода прозорий для квантів, тому доцільно використовувати прозору підкладку GaP і відбивний контакт (рис. 95, б). Втрати випромінювання у цьому випадку становлять лише 25 %, а в разі використання підкладки GaAs вони досягають 85 %.

Іншим типом світлодіода з випромінювальною поверхнею є так званий світлодіод Барруса (Burrus), схему якого показано на рис. 96. Така структура дуже зручна для поєднання з оптичним волокном. Випромінювання виводиться через витравлений отвір у підкладці. Локальний p -контакт, який обмежується шаром кремнієвого окислу, забезпечує локальність випромінювальної області. Діаметр контакту зазвичай становить 15–100 мкм.

Щоб зменшити втрати на поглинання та забезпечити щільний контакт випромінювальної поверхні з торцем волокна, шари напівпровідника, через як проходить випромінювання, мають бути дуже тонкими (10–15 мкм). У гетеропереходах (у цьому випадку, наприклад, GaAs-AlGaAs) потужність випромінювання на виході може підвищуватися за рахунок ефекту обмеження носіїв, який виникає при обмеженні шару випромінювальної рекомбінації (GaAs) областю напівпровідника із ширшою забороненою зоною (наприклад, AlGaAs).

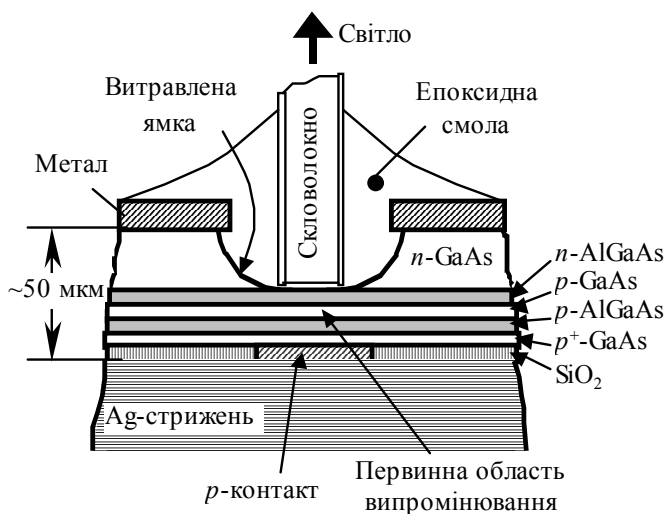


Рис. 96. Світлодіод Барруса

Світлодіоди з випромінювальною гранню (рис. 97) теж використовуються у волоконній оптиці. Основна їх перевага полягає в тому, що у таких світлодіодах промінь є відносно спрямованим. Це підвищує ефективність зв'язку з волокном, яке має малий кут прийому. Кут розбіжності променя такого світлодіода становлять близько 30° у вертикальному напрямку і 120° у горизонтальному.

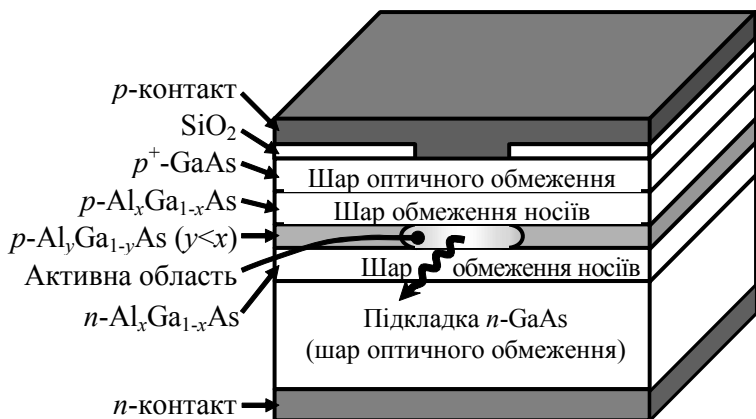


Рис. 97. Світлодіод із випромінювальною гранню

Незважаючи на високу ефективність люмінесценції p - n -переходів, технічний вихід люмінесценції світлодіодів не дуже високий. Одна із причин цього – перепоглинання світла матеріалом напівпровідника. Його можна уникнути, використовуючи домішкові механізми випромінювання. Інша причина – відбивання світла від випромінювальної грані всередину. Показник заломлення у напівпровідників ($n_{\text{GaAs}} = 3,66$) досить великий порівняно з $n = 1$ для повітря, тому навіть при нормальному падінні типове значення коефіцієнта відбивання для сполук $A^{III}B^V$ становить близько 35 %. А кут повного внутрішнього відбивання, наприклад, для GaAs складає лише 16° . Можна уникнути втрат повного внутрішнього відбивання, зробивши поверхню напівпровідника з локальним p - n -переходом не плоскою, а у вигляді параболоїда чи фрагмента сфери. Приклад такої конструкції наведено на рис. 98.

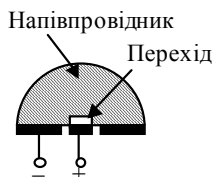


Рис. 98. Напівсферичний світлодіод

Індикаторні світлодіоди виготовляють у корпусах, обладнаних пластмасовою лінзою (рис. 99), яку часто забарвлюють для підсилення контрасту й фільтрації випромінювання.

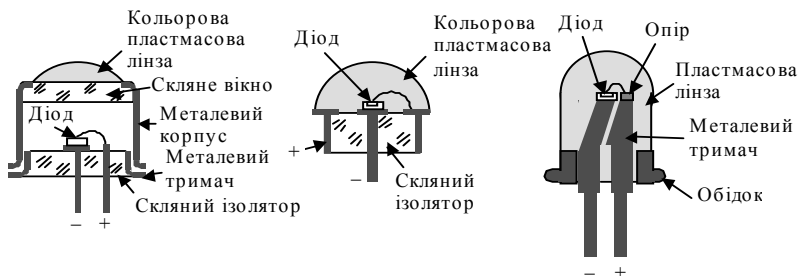


Рис. 99. Приклади конструкцій індикаторних світлодіодів

7.2. НАПІВПРОВІДНИКОВІ ЛАЗЕРИ

Напівпровідникові матеріали широко використовуються як активні середовища для лазерів. Цей напрямок застосування напівпровідників є перспективним насамперед тому, що отримані лазери мають малі розміри і високий коефіцієнт корисної дії. До того ж напівпровідники високочутливі до зовнішнього впливу. Їх властивості змінюються в широких межах при зміні температури чи тиску, при опроміненні світлом або потоком заряджених частинок, при введенні різних домішок.

Перший лазер цього типу було створено в 1962 р. на арсеніді галію. Нині побудовано лазери на багатьох напівпровідниках, приклади наведено в табл. 7.2.

Таблиця 7.2

Деякі типи напівпровідникових лазерів [4]

Речовина	Діапазон λ , мкм	Метод збудження			
		оптичне	електронне	інжекція	пробій
$A^{II}B^{VI}$					
ZnS	0,32–0,33	*	*		
ZnO	0,37–0,38	*	*		
ZnSe	0,46		*		
ZnTe	0,53		*		
CdS	0,49–0,52	*	*	*	*
CdSe	0,69	*	*		
CdTe	0,78–0,79		*		
$Zn_xCd_{1-x}S$	0,33–0,49	*			
$Cd_{1-x}Hg_xS$	0,5–4,1	*			
$Cd_xPb_{1-x}S$	2,5–4,3			*	
CdS_xSe_{1-x}	0,50–0,69	*	*		
$A^{III}B^V$					
GaN	0,36	*		*	
GaAs	0,82–0,92	*	*	*	*
InP	0,89–0,91	*		*	
GaSb	1,55–1,60	*	*	*	
InAs	3,0–3,2	*	*	*	
InSb	4,8–5,3	*	*	*	
$Ga_xIn_{1-x}P$	0,56–0,9	*		*	
$Al_xGa_{1-x}As$	0,62–0,9		*	*	

Закінчення табл. 7.2

Речовина	Діапазон λ , мкм	Метод збудження			
		оптичне	електронне	інжекція	пробій
$\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$	0,63–0,9		*	*	
$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$	0,85–3,5	*		*	
$\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$	0,9–3,2			*	
$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$	1,1–1,6			*	
$\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$	0,85–1,60			*	
$\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$	3,1–5,3			*	
$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{P}_y$	0,62–0,90			*	
$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}_y\text{As}_{1-y}$	0,62–1,6			*	
$\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$	0,6–3,0			*	
$A^{\text{IV}}B^{\text{VI}}$					
PbS	4,3		*	*	
PbSe	8,5		*	*	
PbTe	6,5		*	*	
$\text{PbS}_x\text{Se}_{1-x}$	4,3–8,5	*	*	*	
$\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$	8–32		*	*	
$\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$	6,5–32	*	*	*	
$\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$	4,4–6,5			*	
$A^{\text{III}}B^{\text{VI}}$					
GaSe	0,59–0,60	*	*		
InSe	0,97		*		
$A_2^{\text{III}}B^{\text{VI}}$					
In_2Se	1,6		*		
$A_3^{\text{II}}B_2^{\text{V}}$					
Cd_3P_2	2,12	*			
$A^{\text{II}}B^{\text{IV}}C_2^{\text{V}}$					
CdSiAs_2	0,77		*		
CdSnP_2	1,01		*		
$A^{\text{I}}B^{\text{III}}C_2^{\text{VI}}$					
AgGaS_2	0,462	*			
CuGaS_2	0,50	*			
AgGaSe_2	0,698	*			
CuInS_2	0,817	*			

При невеликих рівнях накачки люмінесценція носить переважно спонтанний характер. Генерація в напівпровідниковому кристалі можлива лише за умови інверсного заповнення робочих станів, тобто коли кількість заповнених електронами станів у зоні провідності більша, ніж на рівні (зоні), куди відбувається оптичний перехід. Для цього необхідно, щоб для квазірівнів Фе-

рмі електронів F_c і дірок F_v відповідно у верхньому й нижньому станах (у зоні провідності та валентній зоні – при зонно-зонній рекомбінації) мало місце співвідношення

$$F_c - F_v > h\nu. \quad (7.1)$$

Найменший рівень накачки, при якому виконується умова інверсії, називається *порогом інверсії*. Якщо підсилення світлового пучка за один прохід перевищує втрати на пропускання дзеркал резонатора, а також дифракційні, поглинальні та розсіювальні втрати у структурі, лазер генеруватиме когерентне світло.

У напівпровідникових лазерах застосовуються різні методи створення інверсної заселеності (табл. 7.3).

Таблиця 7.3

Порівняння різних способів накачки напівпровідникових лазерів [4]

Вид накачки	Максимальний енергетичний вихід	Тривалість імпульсів, с	Максимальна густина потоку енергії накачки, Вт/см ²	Максимальне $P_{\text{випр}}$, Вт	Товщина активного шару, см	Спеціальні вимоги
Електронна	$\sim \frac{h\nu}{3\varepsilon_g} \approx 0,3$	$10^{-8}-10^{-6}$	10^7-10^8	10^6	$10^{-4}-10^{-3}$	–
Оптична (однофотонна)	$h\nu/(h\nu_n)$	Неперервна генерація	10^4-10^5	10^4	$10^{-5}-10^{-3}$	$\varepsilon_g < h\nu_n$
		$10^{-8}-10^{-7}$	10^7	10^5		
Оптична (двофотонна)	$h\nu/(2h\nu_n)$	$10^{-8}-10^{-7}$	10^9	–	$10^{-2}-10^{-1}$	$\varepsilon_g < 2h\nu_n$
Інжекція	$\frac{h\nu}{eU} \approx 1,0$	Неперервна генерація	10^4-10^5	~ 10 10^2	$10^{-5}-10^{-3}$ 10^{-2} (InSb)	1) електропровідність 2) інжектувальний контакт 3) електричний контакт
		$10^{-8}-10^{-6}$	10^6			

Вид накачки	Максимальний енергетичний вихід	Тривалість імпульсів, с	Максимальна густина потоку енергії накачки, Вт/см ²	Максимальне $P_{\text{випр}}, \text{Вт}$	Товщина активного шару, см	Спеціальні вимоги
Пробій	$\sim \frac{h\nu}{3\epsilon_g} \approx 0,3$	$10^{-8}-10^{-7}$	10^6	10^2	$10^{-4}-10^{-3}$	1) електричний контакт 2) великий час вільного пробігу носіїв 3) нестационарні умови

7.2.1. Оптична накачка напівпровідникових лазерів

Найбільш універсальний спосіб накачки у квантовій електроніці – це оптична накачка. Однак у напівпровідниках порогу генерації відповідає висока потужність накачки, яку можна забезпечити лише за допомогою інших лазерів або унікальних імпульсних ламп. За літературними даними, порогова накачка при найнижчій температурі складає 10^3 Вт/см^2 і більше. Накачка за допомогою некогерентних джерел (рис. 100) є неефективною через малі розміри напівпровідникових резонаторів і обмежені можливості отримання режиму значного перевищення порогу для таких джерел.

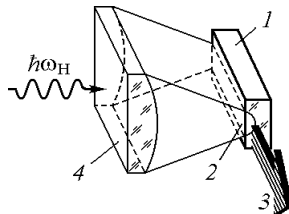


Рис. 100. Збудження напівпровідникових лазерів оптичним випромінюванням: 1 – кристал; 2 – область збудження; 3 – випромінювання; 4 – циліндрична лінза

Генерацію в напівпровіднику можна збудити іншим лазером. Така лазерна накачка може бути одно- і двофотонною. У першому випадку енергія фотона накачки припадає на смугу

власного поглинання напівпровідника. Унаслідок сильного поглинання збудження має поверхневий характер, тому на ефективність генерації негативно впливає поверхнева безвипромінювальна рекомбінація. Вплив поверхні зменшується, якщо поглинання відбувається на гетеромежі прозорого й непрозорого напівпровідників, наприклад, у гетероструктурі $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ – GaAs , тут $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ є більш широкозонним, ніж GaAs . У двофотонному варіанті збудження ($h\nu_n < \varepsilon_g$) електронно-діркові пари утворюються внаслідок нелінійного поглинання. Показник поглинання κ при цьому пропорційний густині потоку накачки. Оскільки κ достатньо малий, збудження охоплює більший об'єм кристала, завдяки чому досягається більший об'єм активного середовища й вихідна потужність.

7.2.2. Накачка електронним пучком

Електронна накачка, тобто збудження генерації пучком швидких (10–100 кеВ) електронів використовується як у поперечному (рис. 101, *а*), так і в поздовжньому (рис. 101, *б*) варіантах. Ефективність накачки обмежена рівнем 1/3 внаслідок втрат на термалізування електронів і дірок (див. п. 4.2.2). Іншими джерелами втрат є відбивання і вторинна емісія електронів з поверхні напівпровідника, неповне використання перерізу пучка, витрати енергії на підігрівання катода електронної гармати.

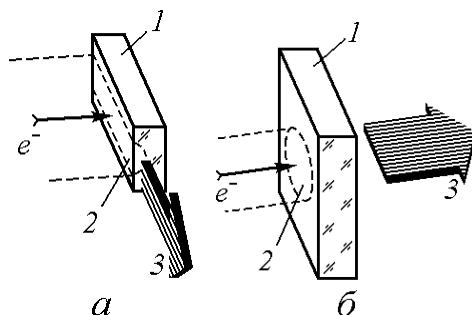


Рис. 101. Збудження напівпровідникових лазерів електронним пучком – поперечне (*а*), поздовжнє (*б*): 1 – кристал; 2 – область збудження; 3 – випромінювання

7.2.3. Накачка пробоем

Крім фото- і катодолюмінесценції, для отримання генерації використовують і електролюмінесценцію напівпровідників. Наприклад, високу концентрацію електронно-діркових пар у кристалі можна одержати за допомогою електричного пробоя (лавинного або тунельного, див. п. 4.4.2), хоча сильне електричне поле перешкоджає термалізуванню носіїв заряду. Найсприятливіші умови для генерації створюються безпосередньо після вимкнення поля (при імпульсному збудженні) або при його локальному знятті внаслідок доменної нестійкості напівпровідника (із використанням ефекту Ганна, див. п. 4.4.2.2).

7.2.4. Інжекційні лазери

Однак найбільш перспективним із погляду впровадження у промисловість є інший тип електролюмінесцентного напівпровідникового лазера – *інжекційний*, який часто називають *лазерним діодом*. Найпростіший інжекційний лазер складається з напівпровідникового діода і паралельних дзеркал.

Інжектвані в активний шар (p – n -перехід, гетероперехід або контакт "метал – напівпровідник") носії вже практично термалізовані, тому енергетичний вихід люмінесценції має достатньо високим. Для отримання інверсії в p – n -переході вимагається сильне легування. Якщо напівпровідник вироджений по обидва боки p – n -переходу (див. рис. 51, *а*), то у процесі прикладання напруги у прямому напрямку (див. рис. 51, *б*) за умови $eU \geq \varepsilon_g$ автоматично виконується умова (7.1).

Для отримання генерації необхідним є додатний зворотний зв'язок, який у більшості випадків реалізується за рахунок відбивання від граней самого напівпровідникового кристала або за рахунок спеціальним чином сколотих граней кристала й зовнішніх дзеркал (рис. 102).

Генерація вимушеного випромінювання в лазерному діоді виникає при досягненні деякого значення порогового струму. Це значення зменшується при зниженні температури активної речовини.

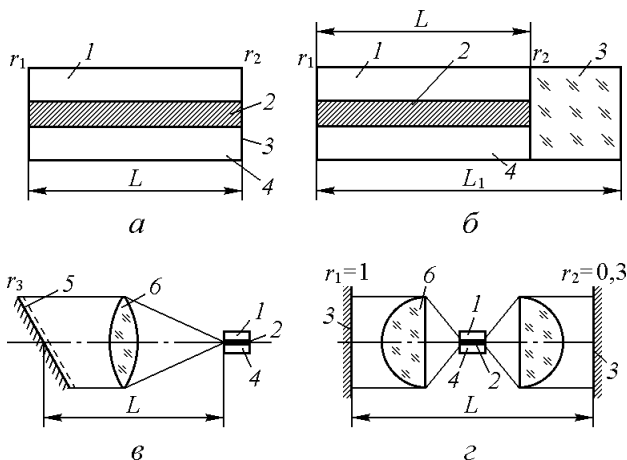


Рис. 102. Схеми типових резонаторів інжекційних лазерів: а, б – із внутрішніми дзеркалами – звичайний і складний, відповідно; в, г – селективні з дифракційною ґраткою та зовнішніми дзеркалами (1 – кристал p -типу; 2 – p - n -перехід; 3 – полірована грань або дзеркало; 4 – кристал n -типу; 5 – дифракційна ґратка; 6 – лінзи; r_1, r_2 – коефіцієнти відбивання; L – довжина резонатора)

Момент генерації визначається як за різким звуженням спектральної лінії (рис. 103) та зменшенням розбіжності пучка, так і за підвищенням інтенсивності випромінювання.

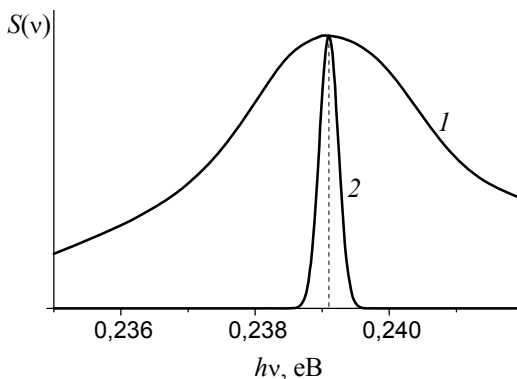


Рис. 103. Спектри вихідного випромінювання лазерного діода при збудженнях нижчих (1) і вищих (2) за поріг генерації [3]

Фізична природа цього звуження та сама, що й в інших типах лазерів: підсилюються лише ті моди, які відповідають вла-

сним коливанням резонатора за виконання умови інверсії заселеності. Спектральний склад коливань в оптичному резонаторі напівпровідникового лазера не є еквідистантним через значну дисперсію активної речовини. Відстань між сусідніми поздовжніми модами визначається залежністю

$$\Delta\nu = \frac{c}{2L(n - v_0 \, dn/d\nu)},$$

де c – швидкість світла у вакуумі, n – показник заломлення.

Для однієї поздовжньої моди спектр генерації складається з цілого ряду вузьких спектральних ліній із відстанню між ними порядку кількох десятих нанометра (рис. 104).

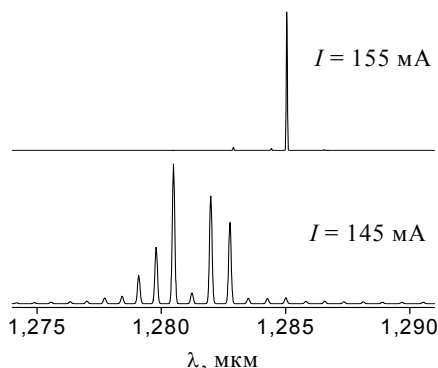


Рис. 104. Спектри випромінювання інжекційного лазера на $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ при силі струму трохи більшій за струм порогу генерації (145 мА) і суттєво вищій від цього порогу (155 мА) [1]

Інжекційні лазери можуть мати ККД до 50–80 %.

Є дві основні конфігурації лазерних діодних структур: із випромінювальною гранню та випромінювальною поверхнею.

В основі лазера з випромінювальною гранню лежить хвильовідна структура, приклад якої наведено на рис. 105.

Площинний хвильовід формується з різних шарів напівпровідників. На рис. 105 він складається з шарів p - та n -AlGaAs, що оточують шар GaAs. Матеріал AlGaAs практично прозорий для світла на довжині хвилі генерації лазера і має відносно низький показник заломлення порівняно з GaAs. Подібна структура є

прикладом подвійної гетероструктури, у якій реалізується, по-перше, оптичне обмеження, а по-друге, обмеження носіїв, інжектованих у діодній структурі в оптичну область; це покращує підсилення оптичного випромінювання в лазері.

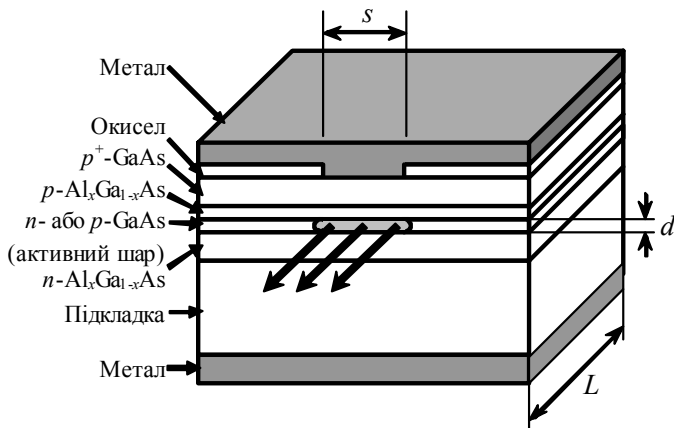


Рис. 105. Інжекційний лазер простої хвилевідної структури

Дзеркалами такого лазера зазвичай є грані структури, природний коефіцієнт відбивання напівпровідник/повітря становить близько 30 %. Ці грані створюються сколюванням кристала вздовж кристалографічних площин, що гарантує гладкість і паралельність поверхонь. Плоскопаралельні дзеркала утворюють комірку Фабрі–Перо, тому такі лазери відомі як *лазери Фабрі–Перо*. Щоб компенсувати відносно великі втрати на дзеркалах і забезпечити достатньо велике підсилення в резонаторі, активне середовище має бути досить довгим, порядку сотень мікрометрів.

В інжекційних лазерах із великою густиною струму (сотні А/см^2 і більше) завжди є проблемою відведення теплоти. У більшості лазерних діодів хвилевідного типу область інжекції, де густина струму велика, обмежують тонкою смугою (див. рис. 105), звідки теплота ефективно розсіюється по кристалу. Інкєкція струму в таку вузьку смугу може бути причиною слабкого хвилевідного ефекту в поздовжньому напрямку. На цьому

ефекті побудовано так звані "*gain-guiding lasers*", тобто *лазери зі світловодом, що утворений зміною підсилення*.

У сучасних лазерах цю зміну підсилення зазвичай доповнюють зміною показника заломлення і отримують "*index-guiding laser*", тобто *лазер зі світловодом, утвореним зміною показника заломлення*. Технічно зміну показника заломлення реалізують витравленням гребеня у верхньому шарі плоского хвилеводу, це дає вищий показник заломлення в області генерації під гребенем і, як наслідок, деяку хвилевідність. Переріз простої гребеневої структури наведено на рис. 106.

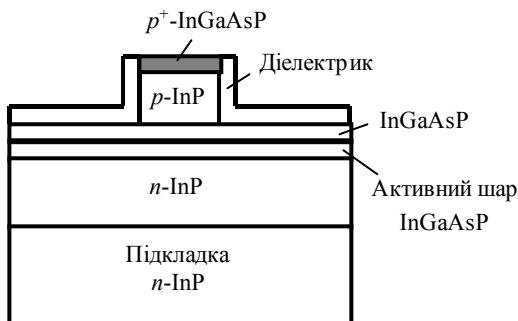


Рис. 106. Поперечний переріз гребеневого інжекційного лазера

Більш складну структуру зі світловодом, утвореним зміною показника заломлення, можна бачити на рис. 107. Тут активний шар InGaAsP оточений вузькозонним матеріалом InP із меншим показником заломлення. Цю структуру утворюють таким чином. У шаруватому матеріалі витравлюється гребінь, в утворених бокових порожнинах, глибина яких нижче активної зони, нарощуються додаткові шари InP, які "ховають" активну гетероструктуру; звідси назва – "*схована гетероструктура*". Цей тип структури дуже ефективний під час інжекції носіїв тільки в активну область. Існує багато варіантів схованої гетероструктури.

У лазерах із випромінювальною гранню важко отримати промінь із однаковими розмірами площі поперечного перерізу в обох напрямках. На виході з лазера промінь має малий

вертикальний розмір і відносно великий розмір у горизонтальному напрямку.

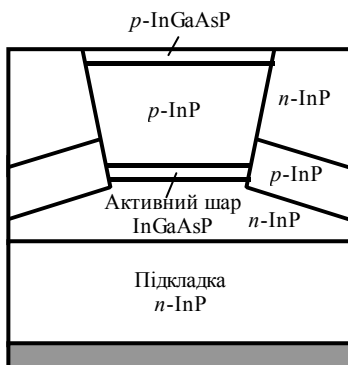


Рис. 107. Переріз інжекційного лазера на схованій гетероструктурі

На відстані від лазера ситуація змінюється на протилежну внаслідок дифракції (рис. 108).

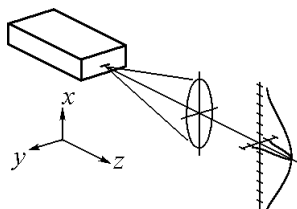


Рис. 108. Розбіжність пучка у вертикальному і горизонтальному напрямках для інжекційного лазера з випромінювальною гранню

Однаковий розмір зон обмеження носіїв і оптичного обмеження не є необхідним для лазера. У гетероструктурах із розділним обмеженням наявна більша кількість шарів, ніж у простіших гетероструктурах. Одні з цих шарів призначені, перш за все, для обмеження оптичної зони, інші обмежують область, де відбувається рекомбінація генерованих електронів і дірок. Приклад так званої *гетероструктури роздільного обмеження зі змінним показником заломлення* (Graded Index Separate Confinement Heterostructure, GRINSCH) показано на рис. 109.

У такій структурі показник заломлення матеріалу навколо активної зони змінюється приблизно за квадратичним законом. Це дає хороший профіль оптичного хвилеводу, а тонкий активний шар із глибокими потенціальними ямами для електронів і дірок забезпечує хороше перекриття заселеностей електронів і дірок і, відповідно, хороше підсилення. Активний шар знаходиться в центрі оптичної зони, де амплітуда найвища, тому й підсилення найбільше.

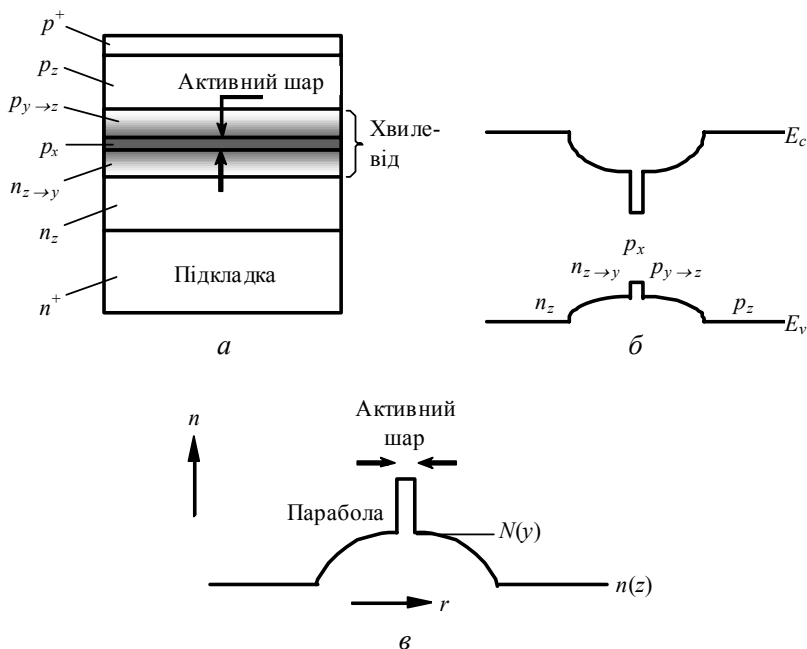


Рис. 109. GRINCH-структура: а – послідовність шарів; б – зонна структура (викривленнями зон на границях поділу знехтувано); в – зміна показника заломлення у структурі

Як зазначалося, важливою проблемою хвильовідних інжекційних лазерів є те, що ширина смуги підсилення часто значно перевищує розділення мод у резонаторі Фабрі–Перо. У результаті лазер часто випромінює зразу кілька модових ліній (див. рис. 104) або може "стрибати" між модами. Це, зокрема, дуже небажано для систем комунікацій.

Для стабілізації частоти лазера переважно застосовують або *розподілені рефлексори Брегга* (distributed Bragg reflector, DBR), або *розподілений зворотний зв'язок* (distributed feedback, DFB). В обох випадках використовують періодичне гофрування однієї з границь плоского хвилеводу. Період гофрування дорівнює цілому числу півхвиль. Структуру лазера з розподіленим зворотним зв'язком показано на рис. 110.

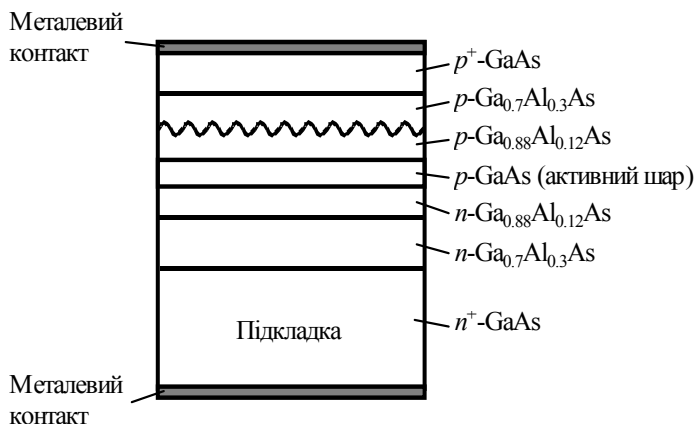


Рис. 110. Схема будови лазера з розподіленим зворотним зв'язком

Якщо дивитися вздовж хвилеводу, гофрована структура найкраще відбиватиме таке випромінювання, для якого період гофрування структури відповідає цілому числу довжин хвиль у матеріалі. У цьому випадку всі відбиття від різних періодів нерівностей складаються у фазі. Відбивну систему такого типу можна розмістити й поза областю генерації (рис. 111), вона називається *дзеркалом Брегга* або *розподіленим рефлексором Брегга* ("розподілений", оскільки відбивання не від однієї поверхні).

Уведення лазерного пучка у хвилевід більш зручне, якщо лазер випромінює сферичну хвилю. Таку властивість мають так звані *лазери поверхневого випромінювання з вертикальним резонатором*. Ці лазери подібні до лазерів із розподіленими рефлексорами Брегга, але з випромінюванням у вертикальному напрямку. На базі подібних лазерів виготовляються також лазерні указки. Зазначені ла-

зери мають дуже малі розміри порівняно з лазерами із випромінювальною гранню, оскільки їх хвилевідна область значно коротша.

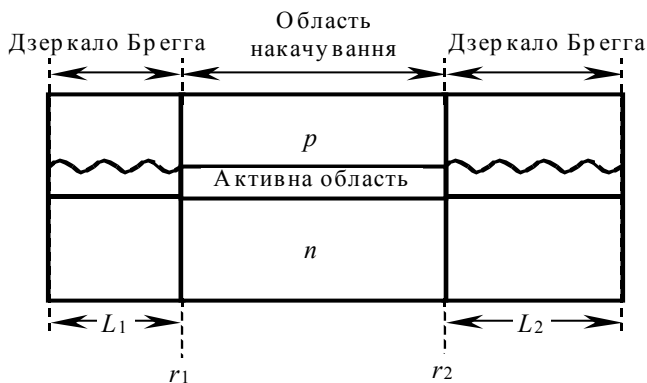


Рис. 111. Схема лазера із дзеркалами Бреґґа

Структури лазерів поверхневого випромінювання з вертикальним резонатором показано на рис. 112. Ці лазери створюються приєднанням до випромінювальної структури інтерференційних дзеркал із чвертьхвильових шарів прозорих напівпровідників із низьким і високим показниками заломлення.

Переважа більшість сучасних лазерів має дуже малі активні області. Завдяки цьому при невеликих струмах інжекції створюється значна густина інжектованих носіїв і стає великим коефіцієнт підсилення. Відповідно маємо малий поріг генерації, особливо якщо врахувати малі втрати на інтерференційних дзеркалах.

Переваги тонких активних областей (кілька десятків нанометрів) не вичерпуються малими струмами інжекції. На базі таких тонких структур можна створювати, наприклад, лазери з великими внутрішніми механічними напруженнями матеріалу. Це дозволяє керувати структурою валентної зони, зменшуючи ефективні маси дірок і, таким чином, покращувати статистику носіїв у напівпровіднику та збільшувати коефіцієнт підсилення.

Численні переваги дають квантово-розмірні ефекти, що спостерігаються у таких тонких шарах. Зокрема, у квантових ямах густина станів носіїв є більш вираженою функцією від енергії, що сприяє зростанню підсилення. До того ж, квантове обмежен-

ня носіїв збільшує ширину забороненої зони напівпровідника, а відтак можна змінювати довжину хвилі випромінювання без зміни матеріалу лазера.

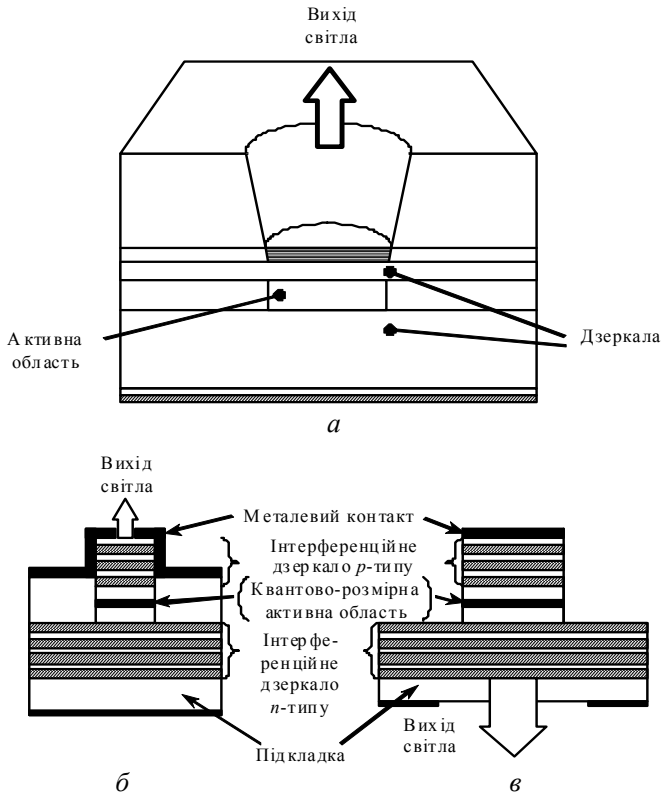


Рис. 112. Лазери поверхневого випромінювання з вертикальним резонатором:
випромінювання крізь витравлений у підкладці отвір (а); випромінювання крізь
верхню частину структури (б); випромінювання крізь прозору підкладку (в)

7.3. СЦИНТИЛЯЦІЙНІ ДЕТЕКТОРИ

Сцинтилятором називається матеріал, який перетворює поглинуту енергію іонізуючої радіації у світлові імпульси. Сцинтиляційні матеріали використовуються переважно для детекту-

вання рентгенівських або γ -променів, а також і α - та β -частинок у діапазоні енергій від кількох кеВ до кількох МеВ.

Світловий імпульс, випромінений сцинтилятором, може бути зафіксований чутливим приймачем, яким найчастіше є фотоелектронний помножувач із фотокатодом, чутливим у спектральній області люмінесценції сцинтиляційного матеріалу. На виході фотопомножувача виникає імпульс, який реєструє електронна схема. Комбінація сцинтилятора і приймача світла називається *сцинтиляційним детектором*.

Для детектування ядерної радіації певної інтенсивності розміри сцинтилятора мають бути такими, щоб очікуваний тип випромінювання поглинався в кристалі. Для проникної радіації, такої як γ -промені, потрібний крім того матеріал високої густини. Також необхідна достатня оптична прозорість сцинтилятора, щоб світлові імпульси могли досягти детектора.

При збільшенні діаметра сцинтилятора збільшується його апертура і, відповідно, ефективність детектування. Найвищої ефективності досягають у так званих "колодязних лічильниках", де зразок розміщується всередині колодязя у сцинтиляційному кристалі.

Іншим важливим фактором, що визначає ефективність детектування, є товщина кристала. Щодо електромагнітного випромінювання вимагається така товщина, щоб поглиналося до 90 % радіації (залежно від того, чи це рентгенівські, чи γ -промені). Те саме вимагається і для приймачів β -випромінювання. Зазначимо, що у випадку важчих частинок (α -частинки й важкі іони), навіть дуже тонкі шари матеріалу поглинають уже 100 % потоку. Варіацією товщини шарів можна створити детектор селективної чутливості для різних типів і енергій випромінювання.

Оскільки інтенсивність світлового імпульсу сцинтилятора, а значить і інтенсивність електронного імпульсу на виході детектора, пропорційна енергії поглинутої радіації, остання може визначатися вимірюваннями розподілу імпульсів за енергіями. Цей розподіл у зарубіжній літературі називається *спектром висот імпульсів*.

Зазвичай γ -спектрометр складається зі сцинтилятора, поєднаного з приймачем (до фотоелектронного помножувача ще додається

високовольтний блок живлення), попереднього підсилювача, основного підсилювача та багатоканального аналізатора (рис. 113).

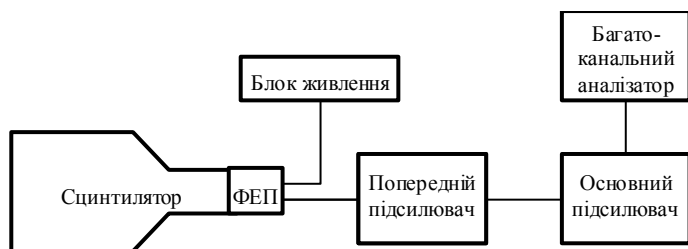


Рис. 113. Блок-схема стандартного сцинтиляційного γ-спектрометра

Важливою характеристикою γ-спектрометра є *енергетична роздільна здатність*, що визначається як півширина фотопіка від випромінювання певної енергії, віднесена до цієї енергії. На енергетичну роздільну здатність впливають світловий вихід сцинтилятора, розмір кристала і характеристики фотоелектронного помножувача (квантова ефективність і однорідність фотокатода).

При малих енергіях, коли роздільну здатність визначає статистика фотоелектронів, її можна описати приблизно як обернено пропорційну квадратному кореню від енергії γ-випромінювання.

Для γ-променів 662 кеВ, поглинутих у малих детекторах на базі NaI(Tl), типова енергетична роздільна здатність дорівнює 7,5 %. При низьких енергіях, наприклад 5,9 кеВ, її типове значення становить 45 %. При малих енергіях на цю величину сильно впливає обробка поверхні кристала. Ясно, що сцинтиляційні детектори, на відміну від детекторів Si(Li) та HPGe, є детекторами низької роздільної здатності, особливо при малих енергіях випромінювання.

Здатність детектора точно визначити момент поглинання кванта радіації відображає *часова роздільна здатність*, на яку, крім часу загасання люмінесценції τ , впливають характеристики фотопомножувача та електроніки. Детектори NaI(Tl) малих розмірів мають типову часову роздільну здатність порядку кількох наносекунд для випромінювання ^{60}Co (1,2 МеВ). Кращі значення можна отримати для пластикових сцинтиляторів або кристалів BaF₂. На сьогодні BaF₂ є найшвидшим із відомих

сцинтиляторів, часова роздільна здатність детекторів на його основі становить кілька сотень пікосекунд.

7.3.1. Загальні властивості та використання сцинтиляторів

Для ефективного детектування γ -випромінювання необхідні матеріали з високою густиною і великим зарядом ядра Z . Неорганічні сцинтиляційні кристали відповідають вимогам: ефективне поглинання високоенергетичних частинок і оптична прозорість. Їх густина знаходиться переважно в діапазоні 3–9 г/см². Зазначимо, що матеріали з великими значеннями Z використовуються в γ -спектроскопії великих енергій (> 1 МеВ).

Оскільки у визначенні енергії падаючого випромінювання ключову роль відіграє статистика фотоелектронів фотокатода (або електронно-діркових пар у фотодіодах), то ясно, що для спектроскопічних досліджень віддають перевагу сцинтиляційним матеріалам із високим світловим виходом (кількість фотонів на 1 МеВ γ -випромінювання). Спектр люмінесценції кристала повинен відповідати спектру чутливості приймача – фотоелектронного помножувача (ФЕП) або фотодіода (ФД), які показано на рис. 114. Форма спектра іноді залежить від типу збудження (фотони, частинки).

Світловий вихід більшості сцинтиляторів залежить від температури, оскільки випромінювальні переходи конкурують із безвипромінювальними. Кожен із процесів рекомбінації, а також перенесення енергії у кристалі, має свою температурну поведінку, що і призводить до комплексної температурної залежності світлового виходу (рис. 115). Світловий вихід при високих температурах переважно зменшується. Як виняток, інтенсивність випромінювання швидкої компоненти BaF₂ істотно від температури не залежить.

Сцинтиляційні світлові імпульси (спалахи) зазвичай характеризуються швидким наростанням інтенсивності, за яким відбувається експоненційне загасання. Часом загасання τ вважають час, протягом якого інтенсивність зменшується в e разів порівняно з максимальним значенням. Переважна частина сцинтиляторів характеризуються більш ніж одним τ , тому в основному

застосовується середній час загасання. Урахування цієї величини є важливим для швидкої лічби кількості частинок і експериментів із часовим розділенням.

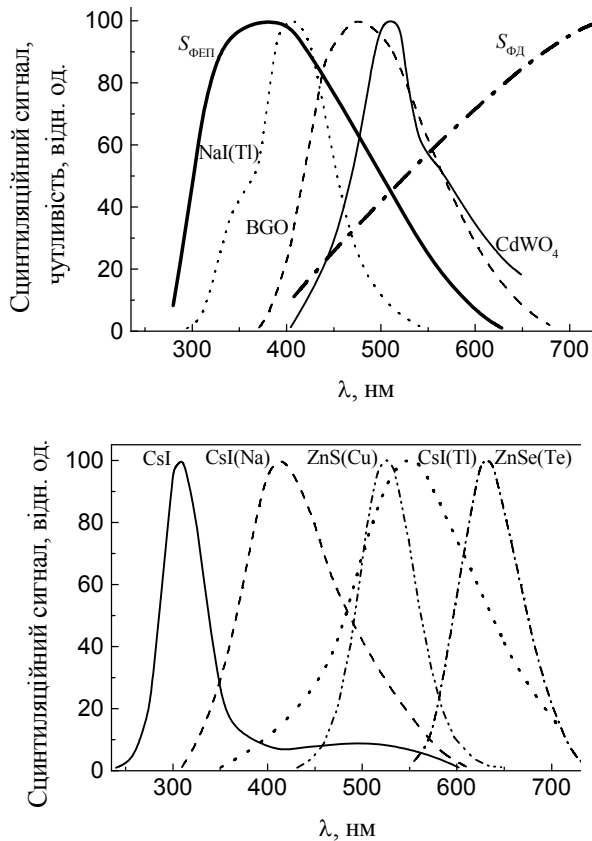


Рис. 114. Спектри люмінесценції деяких сцинтиляторів порівняно зі спектром чутливості білужного фотокатода та кремнієвого світлодіода [6]

Ряд сцинтиляційних матеріалів, у тому числі й найбільш уживаний NaI(Tl) , гігроскопічні, тому для збереження їхніх властивостей сцинтилятори розміщують у герметичних металевих контейнерах. Деякі кристали легко тріскаються і розколюються під дією механічного тиску, інші, наприклад CsI , є пластичними

і лише деформуються. Найбільш важливі параметри найуживаніших сцинтиляційних матеріалів наведено в табл. 7.4.

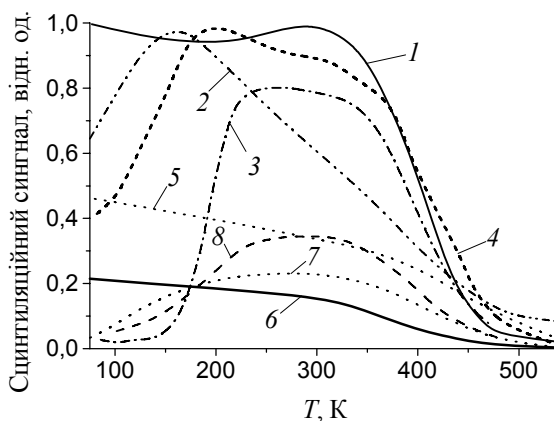


Рис. 115. Температурна залежність світлового виходу деяких сцинтиляторів:
1 – ZnSe(Te), 2 – ZnSe(O,Al), 3 – ZnS(Cu), 4 – CsI(Tl), 5 – CWO, 6 – BGO,
7 – GSO(Ce), 8 – LSO(Ce) [6]

Кожен із наведених кристалів має своє специфічне застосування. Для γ -спектроскопії високої роздільної здатності переважно використовують NaI(Tl) або CsI(Na), бо вони дають значний світловий вихід. Для високоенергетичних досліджень використання кристалів германата бісмуту $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO), які характеризуються високою густиною й атомними номерами, покращує бокове обмеження потоку. Для фіксування β -частинок замість пластикових сцинтиляторів із високою густиною може застосовуватися $\text{CaF}_2(\text{Eu})$.

При тривалому інтенсивному опроміненні у кристалах виникають радіаційні пошкодження, що впливають і на сцинтиляційні властивості. Насамперед знижується оптична прозорість, що призводить до зменшення висоти імпульсу відгуку і погіршення енергетичної роздільної здатності детектора. Радіаційні пошкодження переважно є частково зворотливими, тобто з часом смуги поглинання повільно зникають. Узагалі леговані лужно-галоїдні сцинтилятори, такі як NaI(Tl) і CsI(Tl), досить чутливі до радіаційних пошкоджень. Усі відомі сцинтиляційні матеріали більше чи менше пошкоджуються при опроміненні великими дозами. Ці ефекти помітні зазвичай лише в товстих (понад 5 см)

кристалах. Якщо при дозі 10000 Гр ефекти пошкодження не проявляються, матеріал називають радіаційно стійким. Такими є, наприклад, CdWO_4 і $\text{Gd}_2\text{SiO}_5(\text{Ce})$, тобто GSO.

Таблиця 7.4

Основні властивості загальноновживаних сцинтиляторів [2]

Матеріал	Густина, г/см ³	Ефективний атомний номер	λ_{max} , нм	Стала часу*, нс	Показник заломлення**	Вихід***	Гігроскопічність
NaI(Tl)	3,67	—	415	230	1,85	100	×
CsI(Tl)	4,51	—	550	600/3400	1,79	45	
CsI(Na)	4,51	—	420	630	1,84	85	×
CsI (нелегований)	4,51	—	315	16	1,95	4–6	
CaF ₂ (Eu)	3,81	—	435	840	1,47	50	
⁶ LiI(Eu)	4,08	—	470	1400	1,96	35	×
⁶ LiI – скло	2,6	—	390–430	60	1,56	4–6	
CsF	4,64	—	390	3–5	1,48	5–7	×
BaF ₂	4,88	—	315	630	1,50	16	
			220	0,8	1,54	5	
YAP (Ce)	5,55	—	350	27	1,94	35–40	
Gd ₂ SiO ₅ (Ce)	6,71	59	440	30–60	1,85	20–25	
Bi ₄ Ge ₃ O ₁₂	7,13	75	480	300	2,15	15–20	
CdWO ₄	7,99	65	470/540	20000/5000	2,25	25–30	
PbWO ₄	8,28	73	430/520	30/10/2	2,2	0,8–1	
NaBi(WO ₄) ₂	7,57	74	540	20	2,15	—	
ZnSe(Te)	5,42	33	610/640	50/150	2,58–2,61	45–75	
Пластики	1,03	—	375–600	1000–3000	1,58	25–30	

* Ефективне середнє значення для γ -променів.

** Для λ_{max} .

*** Відносний сцинтиляційний сигнал при кімнатній температурі для γ -променів.

7.3.2. Типи взаємодії у сцинтиляційних кристалах

Як уже зазначалося в п. 4.3.2, електромагнітна радіація може взаємодіяти з речовиною через фотоелектричний ефект, ефект Комптона та генерацію пар. Для кожного з механізмів

світловий вихід різний, тому на спектрах висот імпульсів вони проявляються по-різному.

На рис. 116 показано типовий спектр висот імпульсів. Тут зазначено фотопік і комптонівський зріз. Фотопік має максимум, який відповідає енергії γ -кванта $\hbar\omega$, і ширину, що визначається роздільною здатністю скінцилятора. При ефекті Комптона електрон набуває енергії, яка залежить від кута розсіювання γ -кванта θ . Згідно із формулою (4.6), енергії комптонівських електронів розміщені в діапазоні від нуля до значення

$$E_{\max} = \frac{\hbar\omega^2}{\hbar\omega + \frac{m_0c^2}{2}}.$$

На спектрі висот імпульсів вони мають вигляд суцільної смуги, що закінчується зрізом на $E_{\max}$.

Лінія в області 30 кеВ зумовлена паразитним рентгенівським випромінюванням продуктів розпаду (атомів Ва) у джерелі. Лінія на 200 кеВ є фотопіком від γ -квантів, які пройшли скінцилятор наскрізь і зазнали комптонівського розсіювання назад на екрані.

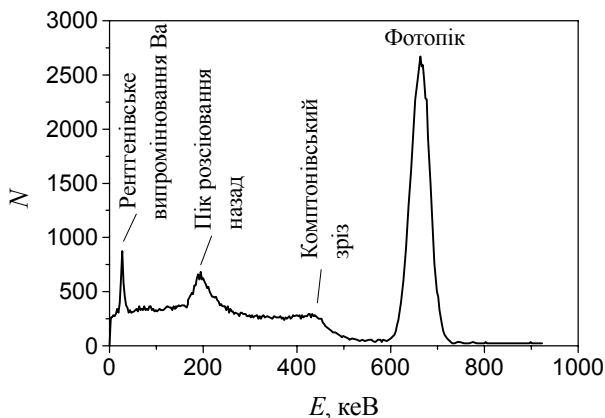


Рис. 116. Типовий спектр висот імпульсів випромінювання джерела ^{137}Cs , виміряний скінциляційним детектором $\text{NaI(Tl)} 76 \times 76$ мм [2].
 N – кількість імпульсів відповідної амплітуди в каналі

Заряджені частинки (електрони, мюони або атомні ядра) втрачають енергію в речовині через кулонівську взаємодію з атомними електронами (див. п. 4.3.1). Вибір детектора для заряджених частинок залежить від типу частинки.

Для частинок зі слабкою проникністю (низькоенергетичних електронів, протонів, α -частинок і важких іонів) швидкість втрати енергії (4.5) зростає при збільшенні заряду і маси частинки, проте ефективність перетворення енергії у сцинтиляційне світло зменшується. Так, кількість фотонів, випромінених у результаті поглинання α -частинки з енергією 5,4 MeV, становить лише 70–80 % кількості фотонів, народжених γ -квантом тієї самої енергії. Щоб частинки не поглиналися в матеріалі вхідного віконця детектора, воно має бути дуже тонким.

Для частинок мінімальної іонізації, тобто частинок малої маси й одиничного заряду з великою енергією (наприклад, космічних мюонів і швидких електронів) втрати енергії на одиницю довжини пробігу є малими. У пластикових сцинтиляторах такі частинки втрачають кілька MeV на сантиметр шляху.

Узагалі електрони можуть бути розсіяні матеріалом назад, тобто енергія при цьому не втрачається і частинка не детектується. Частка розсіяння назад пропорційна значенню Z матеріалу. Наприклад, для NaI(Tl) ця частка може досягати 30 %. Тобто для ефективного детектування електронів надають перевагу легким матеріалам, таким як пластикові сцинтилятори та, наприклад $\text{CaF}_2(\text{Eu})$. Матеріал віконця теж має значення.

Нейтрони безпосередньо не спричиняють іонізації у сцинтиляційних кристалах, проте можуть бути детектовані через взаємодію з ядрами певних елементів. Наприклад, у ${}^6\text{LiI}(\text{Eu})$ нейтрони взаємодіють із ядрами ${}^6\text{Li}$, у результаті чого виникають α -частинки і тритони (ядра тритію); вони й спричиняють виникнення сцинтиляційного світла, яке можна детектувати. Для цього також використовують стекла, збагачені ${}^6\text{Li}$ і леговані Се, що виступає як активатор.

Література до розділу 7

1. *Miller, D. A. B.* Review of basic semiconductor physics / D. A. B. Miller, Stanford EE243. Semiconductor Optoelectronics Devices Course Notes. – 1999.
2. Scintillation detectors [Електронний ресурс] // SCIONIX company. – Bunnik, Netherlands. – Режим доступу : http://www.helgesonsa.es/m02/firmas/SCIONIX/pages/navbar/scin_detect.html
3. *Байбородин, Ю. В.* Основы лазерной техники / Ю. В. Байбородин. – К. : Выща шк., 1988.
4. *Богданкевич, О. В.* Полупроводниковые лазеры / О. В. Богданкевич, С. А. Дарзбек, П. Г. Елисеев. – М. : Наука, 1976.
5. *Вальтер, А. К.* Ядерная физика / А. К. Вальтер, И. И. Залюбовский. – Х. : Основа, 1991.
6. *Гринев, Б. В.* Сцинтилляционные детекторы и системы контроля радиации на их основе / Б. В. Гринев, В. Д. Рыжиков, В. П. Семиноженко. – К. : Наук. думка, 2007.
7. *Сердюк, В. В.* Люминесценция полупроводников / В. В. Сердюк, Ю. Ф. Ваксман. – К. ; Одесса : Выща шк., 1988.

ДОДАТОК А

КІНЕТИЧНІ РОЗРАХУНКИ ЗА СХЕМАМИ РОЗДІЛУ 5

А.1. Вплив пасток на кінетику зонно-зонної люмінесценції

Система рівнянь (5.3) дозволяє розрахувати вплив пасток на кінетичні особливості власної люмінесценції напівпровідника. За схемою на рис. 67, із пастками пов'язані три електронні переходи з відповідними параметрами. Імовірність захоплення вільного електрона на вільну пастку позначено коефіцієнтом C_{n1} , зворотний процес описується параметром r_1 . І, нарешті, існує можливість гасіння люмінесценції через зменшення світлосуми. Воно може відбуватися внаслідок рекомбінації електронів на пастках із вільними дірками. Імовірність такого переходу позначено C_{p1} .

Для початку розглянемо випадок, коли гасіння відсутнє, тобто $C_{p1} = 0$. У цьому випадку підвищення ймовірності захоплення вільних електронів на пастки не змінює швидкість квадратичної кінетики (рис. 117, а). Однак це збільшує світлосуму люмінофора і фактично затягує в часі рекомбінацію нерівноважних носіїв, що робить гіперболічну ділянку більш тривалою. Крім того, збільшення ймовірності захоплення на пастки порівняно з ймовірністю їх вивільнення загалом зменшує кількість рівноважних вільних електронів n_0 і, таким чином, збільшує сталу часу експоненційної ділянки загасання τ_e (рис. 117, б).

У разі збільшення ймовірності вивільнення пастки при незмінних інших параметрах маємо протилежну ситуацію: це не впливає на швидкість початкової квадратичної кінетики (рис. 118, а), але пришвидшує її перехід у лінійну і прискорює останню (рис. 118, б). Такий випадок може реалізуватися, наприклад, при підвищенні температури зразка.

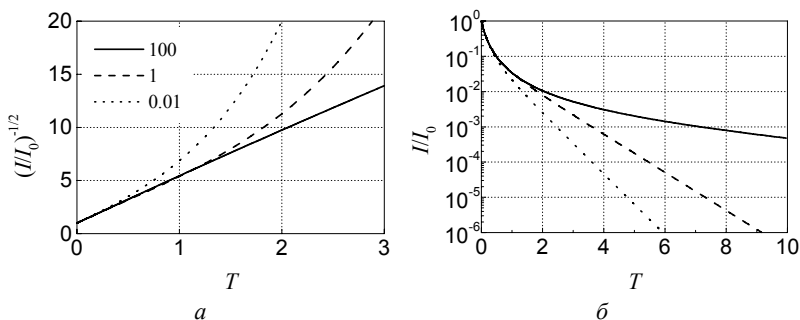


Рис. 117. Загасання зонно-зонної люмінесценції при різних показниках заповнення пасток C_{n1}/γ у гіперболічному (а) та логарифмічному (б) представленнях інтенсивності

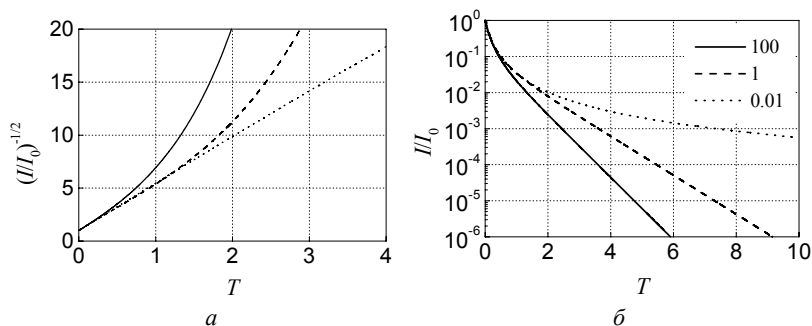


Рис. 118. Загасання зонно-зонної люмінесценції при різних значеннях приведених імовірностей вивільнення пасток $r_1/(\gamma N_L)$ у гіперболічному (а) та логарифмічному (б) представленнях інтенсивності

Наведені вище розрахунки здійснено для випадку, коли гасіння люмінесценції через рекомбінацію електронів на пастках із вільними дірками відсутнє. Якщо припустити можливість відповідних переходів ($C_{p1} \neq 0$), то кінетичні рівняння (5.3) для p і N_L^0 набувають вигляду

$$\begin{aligned} dp/dt &= g - \gamma p(p + N_L - N_L^0) - C_{p1}pN_L^0, \\ dN_L^0/dt &= C_{n1}(p + N_L - N_L^0)(N_L - N_L^0) - r_1N_L^0 - C_{p1}pN_L^0. \end{aligned}$$

Зазначений тип гасіння, крім зменшення загальної інтенсивності люмінесценції, є додатковим каналом рекомбінації вільних носіїв, тому прискорює кінетику люмінесценції на всіх її етапах (рис. 119).

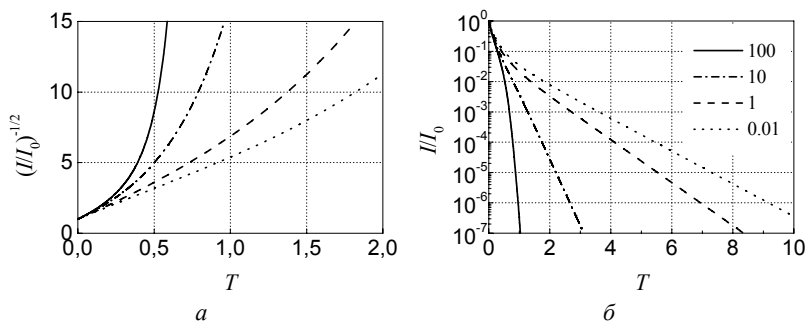


Рис. 119. Загасання зонно-зонної люмінесценції при різних значеннях приведених імовірностей електронних переходів "пастка – валентна зона" C_{pl}/γ у гіперболічному (а) та логарифмічному (б) представленнях інтенсивності

Відмітимо, що такі переходи "донор – валентна зона" також можуть супроводжуватися випромінюванням світла, проте вони зменшуватимуть інтенсивність досліджуваної зонно-зонної люмінесценції, тому ми розглядаємо їх як гасіння.

А.2. Кінетика домішкової люмінесценції при різних типах збудження

За формулами (5.4) можна розрахувати, як змінюється кінетика домішкової люмінесценції при зонно-зонному збудженні відносно зміни параметрів задіяних у ній електронних переходів (див. рис. 69). Спершу традиційно припускаємо, що безвипромінювальна рекомбінація захоплених пасткою електронів із вільними дірками малоімовірна ($C_{pl} = 0$).

Тоді збільшення ймовірності захоплення вільних електронів у пастки не впливає на лінійну кінетику (рис. 120, а), але затягує її перехід у квадратичну і зменшує характерний час загасання останньої (рис. 120, б).

Стимуляція люмінесценції за рахунок збільшення ймовірності вивільнення пастки (наприклад, ІЧ-опроміненням або підвищенням температури) так само не змінює швидкості лінійної кінетики (рис. 121, а), але прискорює квадратичну (рис. 121, б).

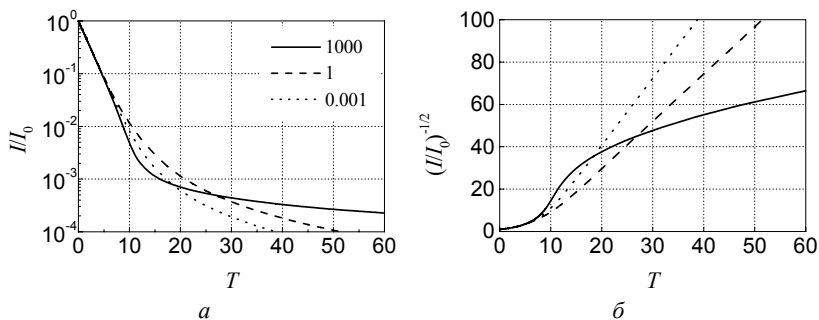


Рис. 120. Загасання домішкової люмінесценції при різних значеннях приведених імовірностей заповнення пасток C_n/C_{n0} . Тут і далі інтенсивність подано у логарифмічному (а) та гіперболічному (б) масштабах

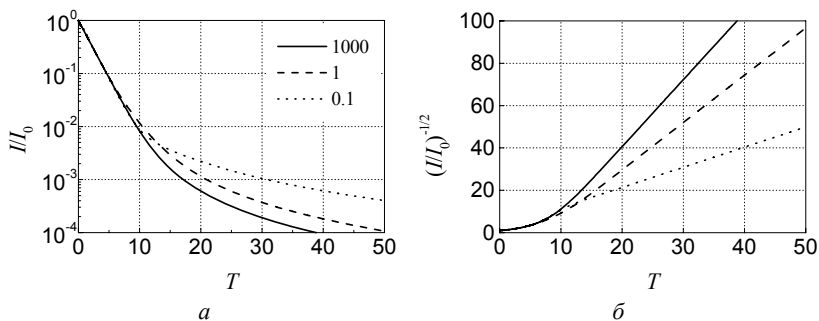


Рис. 121. Загасання домішкової люмінесценції при різних значеннях приведених імовірностей вивільнення пасток $r_1/(C_{n0}N)$

Імовірність спустошення рівня центра рекомбінації C_{p0} практично не впливає на гіперболічний хвіст, натомість від неї суттєво залежить темп лінійної кінетики і швидкість її переходу у квадратичну (рис. 122).

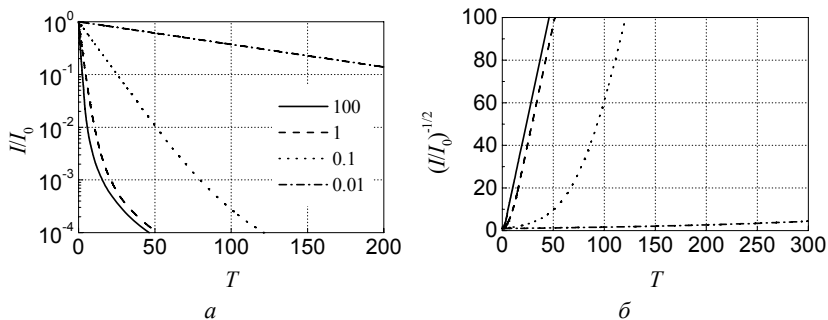


Рис. 122. Кінетика люмінесценції при різних значеннях параметра імовірності релаксації рівня центра світіння C_{p0}/C_{n0}

У всіх попередніх розрахунках покладено, що напівпровідник компенсований, тобто кількість пасток N_L дорівнює кількості рекомбінаційних центрів N . Якщо ж $N \neq N_L$, то кінетика зазнає суттєвих змін (рис. 123). Початкова лінійна ділянка практично не змінюється, тоді як замість гіперболічного хвоста спостерігається лінійне загасання з іншою, ніж на початку кінетики, сталою часу.

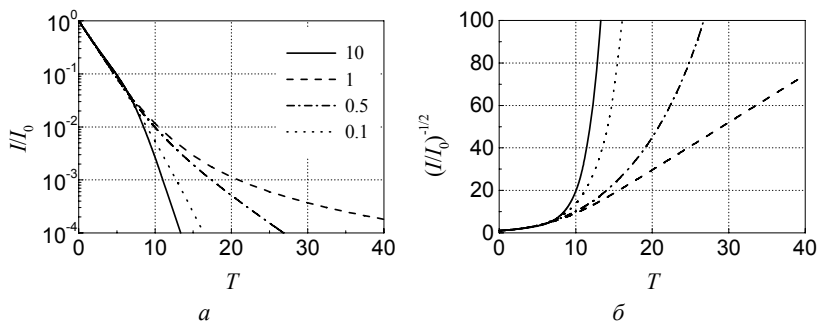


Рис. 123. Залежність кінетики люмінесценції від співвідношення концентрацій домішок у напівпровіднику. На рис. а зазначено розрахунковий параметр N_L/N

Увімкнення безвипромінювальних електронних переходів із донорного рівня у валентну зону ($C_{p1} \neq 0$) збільшує швидкість лінійної кінетики і сповільнює квадратичну (рис. 124).

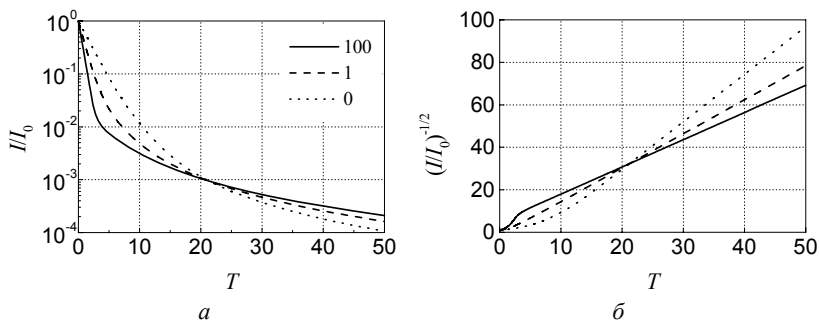


Рис. 124. Загасання домішкової люмінесценції при різних значеннях параметра імовірності безвипромінювальних електронних переходів "пастка – валентна зона" C_{p1}/C_{n0}

Якщо у напівпровіднику відбуваються процеси температурного або ІЧ-гасіння (присутні електронні переходи з валентної зони на акцепторний рівень), то квадратична кінетика сповільнюється (рис. 125). Початкова лінійна кінетика не змінює своєї швидкості, проте стає менш тривалою.

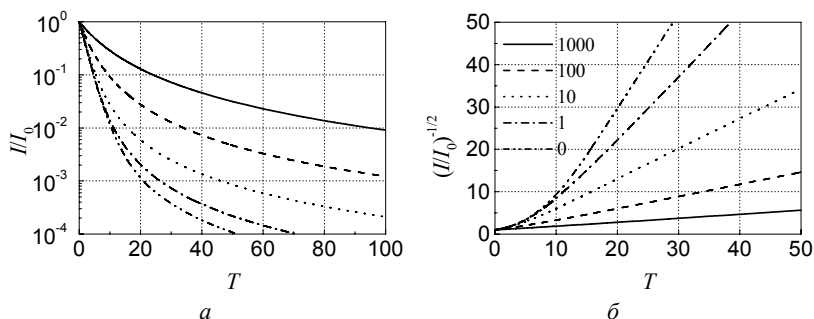


Рис. 125. Кінетика домішкової люмінесценції при різних значеннях параметра гасіння $r_0/(C_{n0}N)$

Для випадку резонансного збудження слід застосовувати кінетичні рівняння (5.5). Загалом результати розрахунку для обох типів збудження якісно подібні. Відмінність, насамперед, полягає у тому, що для резонансного збудження початкова лінійна кінетика проявляється неявно, лише як порушення лінійності кінетичних

кривих на графіках гіперболічного масштабу. Видно, що при відповідних значеннях параметрів розрахунку кінетика в усіх часових інтервалах описується гіперболічним законом (рисунки 126–128). Квадратична кінетика залежить від цих параметрів так само, як і при власному збудженні. Ці розрахунки проведено для випадку відсутності гасіння люмінесценції, тобто обмінні процеси рівнів із валентною зоною відсутні ($C_{p0} = C_{p1} = 0$ і $r_0 = 0$).

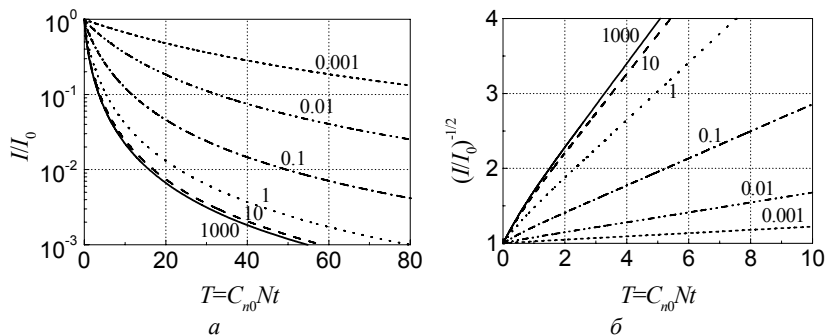


Рис. 126. Загасання люмінесценції "зона-домішка" для різних рівнів резонансного збудження. Біля кривих зазначено відповідний розрахунковий параметр $\theta/(C_{n0}N)$

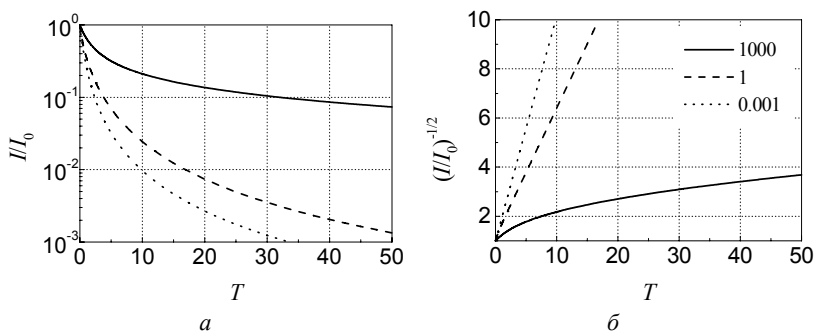


Рис. 127. Загасання домішкової люмінесценції при різних значеннях параметра імовірності заповнення пасток C_{n1}/C_{n0} (випадок резонансного збудження)

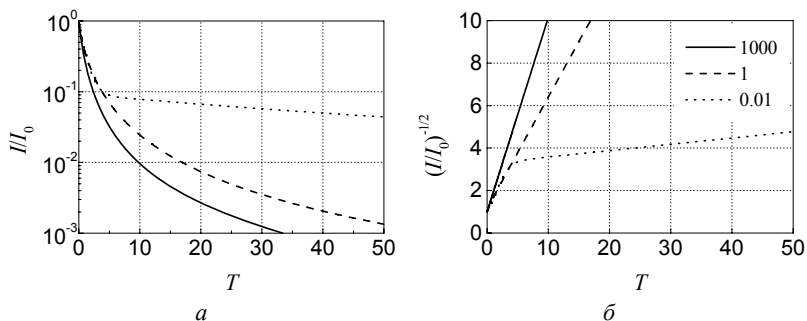


Рис. 128. Загасання домішкової люмінесценції при різних значеннях параметра ймовірності вивільнення пасток $r_1/(C_{n0}N)$ (резонансне збудження)

Зміна відносної концентрації донорних пасток N_L (рис. 129) у випадку резонансної домішкової люмінесценції якісно діє на кінетику так само, як і зміна ймовірності C_{n1} захоплення електронів пастками (рис. 127).

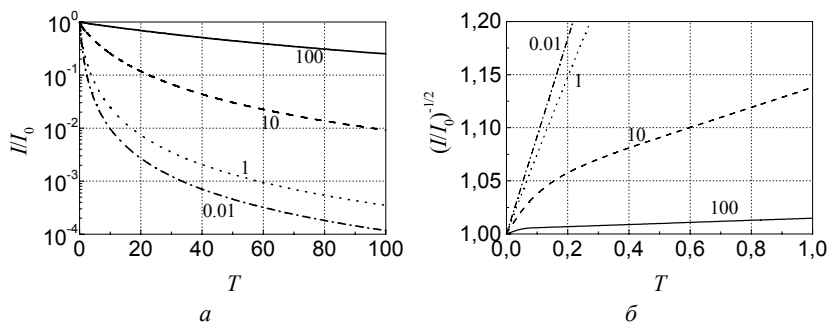


Рис. 129. Залежність кінетики люмінесценції від співвідношення концентрацій домішок у напівпровіднику N_L/N

Найбільш різучі відмінності в кінетиці резонансної люмінесценції від випадку власного збудження проявляються, якщо припустити наявність обмінних процесів між локальними рівнями і валентною зоною, тобто, у наведеному випадку, гасіння люмінесценції.

На поданих нижче графіках показано результати розрахунків кінетики загасання люмінесценції при різних значеннях параметрів цих процесів.

Рис. 130 ілюструє кінетику для різних коефіцієнтів імовірності C_{p0} електронного переходу "акцепторний рівень – валентна зона". При цьому значення параметра зворотного процесу взято з розрахунку $r_0/(C_{n0}N) = 1$.

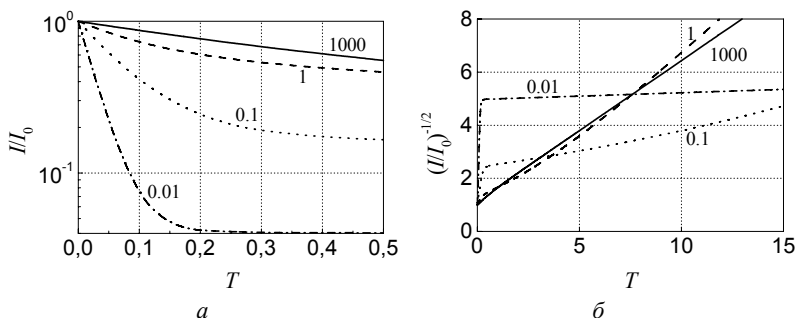


Рис. 130. Вплив імовірності релаксації рівня центра свічення на кінетику люмінесценції після резонансного збудження. Біля кожної кривої зазначено відповідний розрахунковий параметр C_{p0}/C_{n0}

На відміну від випадку власного збудження, підвищення C_{p0} затягує початкову лінійну кінетику. Поведінка квадратичної кінетики, як показали розрахунки, залежить не так від відношення C_{p0}/C_{n0} , як від співвідношення параметрів C_{p0} і r_0 . Найшвидша кінетика спостерігається для випадку $r_0/N = C_{p0}$. Порушення рівності в будь-який бік веде до сповільнення гіперболічної кінетики (рис. 130, б).

Гасіння люмінесценції за рахунок збільшення імовірності закидання електронів із валентної зони на акцепторний рівень (рис. 131) прискорює початкову кінетику. Подальша квадратична кінетика, як уже зазначалося, є найшвидшою для $r_0/N = C_{p0}$.

Безвипромінювальні переходи з донорного рівня у валентну зону не впливають на швидкість початкової кінетики (рис. 132), але прискорюють квадратичну складову, що домінує на кінцевому етапі.

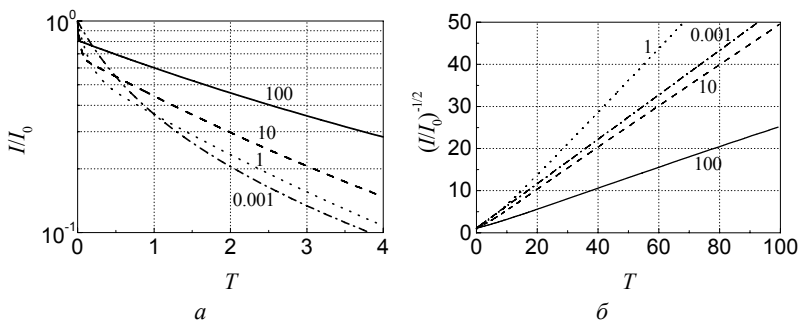


Рис. 131. Вплив гасіння на кінетику домішкової люмінесценції (резонансне збудження). Біля кожної кривої зазначено відповідний розрахунковий параметр $r_0/(C_{n0}N)$

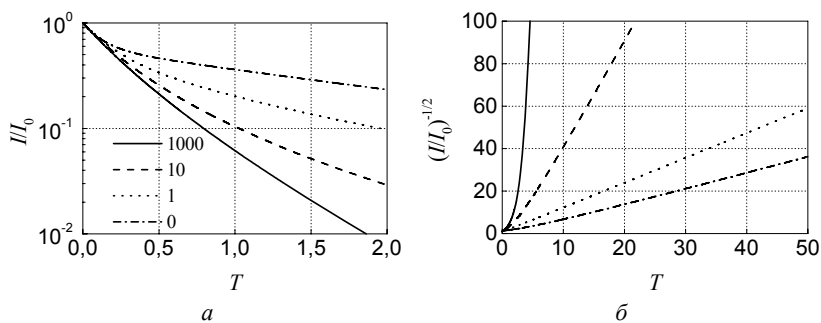


Рис. 132. Загасання резонансної домішкової люмінесценції при різних імовірностях безвипромінювальних електронних переходів "пастка – валентна зона". Біля кожної кривої зазначено відповідний розрахунковий параметр C_{p1}/C_{n0}

ДОДАТОК Б

ПЕРЕЗАРЯДКА АМФОТЕРНИХ ЦЕНТРІВ

Амфотерні центри можуть перебувати як у негативному, так і в позитивному зарядовому станах, захоплюючи і електрони, і дірки. Донорні або акцепторні властивості фізично амфотерних домішок напівпровідника проявляються залежно від умов збудження напівпровідника або від наявності інших домішок.

Амфотерний центр може перебувати щонайменше у трьох зарядових станах ("0", "+" і "-"). Їм відповідають два енергетичні рівні – донорний ("+", "0") і акцепторний ("0", "-"), причому донорний рівень нижчий за акцепторний.

Механізм перезарядки фізично амфотерних домішок ілюструє рис. 133, де наведено діаграми заселеності енергетичних рівнів для семи амфотерних центрів. За відсутності збудження (рис. 133, *а*) центри перебувають у нейтральному стані. За наявності збудження утворюються вільні носії, із якими взаємодіють центри; відбувається перезарядка (рис. 133, *б*). Для центра, з одного боку, існує можливість віддати електрони у валентну зону (переходи з коефіцієнтом C_{p0} , див. рис. 81); він отримує позитивний заряд. Позитивно заряджений центр може знову стати нейтральним, захопивши або вільний електрон (відповідний параметр C_{n1}), або ж електрон валентної зони (параметр q), якому тим або іншим чином надано певну енергію.

З іншого боку, нейтрально заряджені центри можуть діяти й як акцептори, захоплювати вільні електрони зони провідності (імовірність відповідного переходу C_{n0}). У цьому випадку вони заряджаються негативно. Зазначимо, що енергія такого переходу інша, ніж у переходу з параметром C_{n1} . Отже, нейтральний амфотерний центр має нібито дві глибини залягання E_a і E_d , які проявляються відповідно в акцепторних і донорних властивос-

тях цієї домішки. Тому на діаграмах рис. 133 над коміркою, що позначає нейтрально заряджений центр (донор), зазначено порожню комірку акцептора. Негативно заряджений центр (у даному випадку акцептор) може віддати електрон у валентну зону (параметр переходу C_{p1}) і знову стати нейтральним.

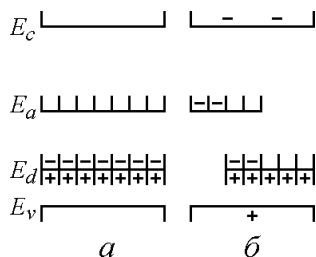


Рис. 133. Схема заселеності енергетичних рівнів:
 a – у темноті; b – за наявності збудження

Література

Вакуленко, О. В. Кинетика примесной люминесценции в полупроводниках при наличии амфотерных центров рекомбинации / О. В. Вакуленко, В. Н. Супруненко, В. Д. Рыжиков // УФЖ. – 1990. – Т. 35, № 10. – С. 1485–1489.

Навчальне видання

**БАКУЛЕНКО Олег Васильович
ДАЦЕНКО Олександр Іванович**

Люмінесценція напівпровідників

Навчальний посібник

Редактор *Л. В. Магда*

Оригінал-макет виготовлено Видавничо-поліграфічним центром "Київський університет"



Формат 60x84^{1/16}. Ум. друк. арк. 12,96. Наклад 200. Зам. № 211-5843.
Гарнітура Times New Roman. Папір офсетний. Друк офсетний. Вид. № Фз8.
Підписано до друку 30.12.11

Видавець і виготовлювач
Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет",
б-р Т. Шевченка, м. Київ 14, 01601
☎ (38044) 239 32 22; (38044) 239 31 72; тел./факс (38044) 239 31 28
e-mail: vpc@univ.kiev.ua
<http://vpc.univ.kiev.ua>

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 1103 від 31.10.02