

та меняется в пределах $2 \cdot 10^{-25} - 3 \cdot 10^{-24}$ см²·сек. (рис. 2, б). К сожалению, для паров ПОПОП'а не известно. Для растворов длительность свечения составляет $\sim 1.5 \cdot 10^{-9}$ сек., при квантовом выходе ~ 0.9 [11]. Используя также данные [11] по поглощению растворов, можно оценить верхний предел значений $\sigma_0^{(2)}$ τ как 10^{-25} сек·см². Сопоставление этой величины со значением $[\sigma_0^{(2)} + \sigma_0^{(1)}] \tau$ указывает, как и в случае антрацена, на сильное тушащее действие излучения гармоника рубина. Величины $\sigma_0^{(1)} \tau$ для ПОПОП'а составляют $3 \cdot 10^{-26} - 10^{-25}$ см²·сек.

Для определенных суждений о механизме светового тушения рассмотренных здесь систем полученных экспериментальных данных, по-видимому, недостаточно. Можно заметить, что наблюдаемое сильное тушение явно не может быть объяснено вынужденными переходами вниз по аналогии с растворами, так как основная и удвоенная частоты рубина расположены достаточно далеко от спектров люминесценции исследованных веществ.

Существенным выводом из полученных результатов, по нашему мнению, является тот факт, что обнаруженное сильное световое тушение может оказаться серьезным ограничением возможности получения усиления и генерации на электронно-колебательных переходах молекул в газообразном состоянии. Действительно, предельная заселенность возбужденного состояния в рамках предложенной схемы определяется соотношением $(n_1/n_0)_{\text{пред.}} = \sigma_0^{(2)}/\sigma_0^{(2)}$, т. е., например, для антрацена $(n_1/n_0)_{\text{пред.}} \sim 0.1$. Кроме того, если пороговое усиление достигнуто, световое тушение может оказать сильную конкуренцию процессу генерации.

Авторы благодарны Б. С. Непоренту за полезное обсуждение результатов работы.

Литература

- [1] R. Rappalardo, S. Ahmed. J. Chem. Phys., 56, 5135, 1972.
- [2] В. П. Клочков, В. Л. Богданов, Б. С. Непорент. Письма в ЖЭТФ, 13, 473, 1971; Опт. и спектр., 30, 1088, 1971.
- [3] В. В. Данилов, Ю. Т. Мазуренко. Изв. АН СССР, сер. физ., 34, 1122, 1972; Опт. и спектр., 33, 258, 1972.
- [4] Ю. Т. Мазуренко, В. В. Данилов, С. И. Воронцова. Опт. и спектр., 35, 184, 1973.
- [5] Н. А. Борисевич. Возбужденные состояния сложных молекул в газовой фазе. Изд. «Наука и техника», Минск, 1967.
- [6] Н. А. Борисевич, В. В. Гривинский. В сб. «Квантовая электроника и лазерная спектроскопия», Минск, 1971.
- [7] М. Д. Галанин, Б. И. Кирсанов, З. А. Чижиков. Письма в ЖЭТФ, 9, 502, 1969.
- [8] P. Peretti, R. Ranson. Opt. commun., 3, 62, 1971. Compt. Rend., 2708, 757, 1970.
- [9] D. J. Bradley, T. Morrow, M. S. Petty. Opt. commun., 2, 1, 1970.
- [10] В. И. Томилин, А. Н. Рубинов, В. Ф. Воронин. Acta Physica et Chemica, 18, 415, 1972.
- [11] J. B. Berlman. Handb. of fluorescence Spectra of Aromatic Molecules, N.Y.—London, 1965.

Поступило в Редакцию 23 января 1974 г.

УДК 535.377

О РАЗРЕШАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ КРИВЫХ ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ, ТЕРМОДЕПОЛЯРИЗАЦИИ И ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННОЙ ПРОВОДИМОСТИ

Г. А. Бордовский

Существует группа родственных термоактивационных явлений (термолюминесценция (ТЛ), термодеполяризация фотоэлектричного состояния (ТСД) и термостимулированная проводимость (ТСП)), исследование которых позволяет получить наиболее полные сведения о параметрах уровней прилипания в полупроводниках и диэлектриках. Поскольку в высокоомных материалах спектр локальных состояний, как правило, является сложным, то особое место занимает вопрос о разрешающей способности (РС) того или иного метода определения энергии активации ловушек.

Однако литературные сведения о РС ТЛ, ТСД и ТСП неполны и противоречивы. Подробно в литературе рассмотрена лишь РС ТЛ при мономолекулярной рекомбинации [1-3]. Авторы работы [4] качественно обосновали вывод о том, что метод ТСД обладает более высокой РС, чем ТСП. Этот вывод находит экспериментальное подтверждение (см., например, [4, 5]). С другой стороны, твердо установлено, что при мономолеку-

лярной рекомбинации неравновесных носителей кривые ТЛ, ТСД и ТСП имеют идентичную форму [3, 6, 7], а следовательно, и одинаковую разрешающую способность [8]. Кривые ТЛ, ТСД и ТСП различаются при бимолекулярной рекомбинации [6, 7]. Однако этот рекомбинационный механизм осуществляется лишь при опускании самых глубоких ловушек [3], в силу чего для таких уровней вообще не имеет смысла говорить о РС. В настоящей работе рассмотрен более общий случай смешанной рекомбинации и показано, что кривые ТЛ и ТСД имеют отличную от ТСП форму и более высокую РС.

Аналитические выражения для кривых ТЛ, ТСД и ТСП будем находить в виде (1)–(3) соответственно

$$I = A \frac{dn_t}{dt} [3], \quad (1)$$

$$j = B n n_t [6], \quad (2)$$

$$\sigma = C n [9], \quad (3)$$

где A, B, C — приблизительно постоянные величины, n и n_t — концентрации свободных и захваченных на ловушки носителей заряда, t — время. Электронные переходы описываются системой кинетических уравнений (4)

$$\left. \begin{aligned} \frac{dn}{dt} + \frac{dn_t}{dt} &= -\gamma_p p_t n, \\ \frac{dn_t}{dt} &= -n_t \gamma_n N_c \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right) + \gamma_n (N_t - n_t) n, \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

где N_t и E_t — концентрация и энергия активации ловушек, γ_n и γ_p — коэффициенты захвата на уровни прилипания и рекомбинации, N_c — эффективная плотность состояний в зоне проводимости, p_t — концентрация свободных уровней рекомбинации. В общем случае $p_t \approx n_t + n_0$, где n_0 — концентрация носителей на ловушках, более глубоких, чем опускаемые в момент времени t . При $n_t \ll n_0$ осуществляется мономолекулярная, а при $n_0 = 0$ — бимолекулярная рекомбинация. Решая систему (4) относительно n и n_t при сильном повторном прилипании ($\gamma_p p_t \ll \gamma_n (N_t - n_t)$, а $n_t \ll N_t$) и условии квазистационарности [10], получим (1)–(3) в виде (5)–(7) соответственно

$$I = A \frac{\gamma_p n_0^2 N_c}{N_t} \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right) \frac{\Delta}{(1-\Delta)^2}, \quad (5)$$

$$j = B \frac{n_0^2 N_c}{N_t} \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right) \frac{\Delta^2}{(1-\Delta)^2}, \quad (6)$$

$$\sigma = C \frac{n_0 N_c}{N_t} \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right) \frac{\Delta}{1-\Delta}, \quad (7)$$

где

$$\Delta = \frac{n_{t0}}{n_{t0} + n_0} \exp\left(-\frac{\gamma_p n_0 N_c}{N_t} \int_{T_0}^T \frac{1}{b} \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right) dT\right),$$

n_{t0} — концентрация носителей, захваченных на ловушки при начальной температуре T_0 , $b = dT/dt$ — скорость нагревания образца. На рис. 1 представлены кривые I, j и σ , полученные численным решением (5)–(7) на ЭВМ. Сравнительный анализ формы кривых ТЛ, ТСД и ТСП может быть одним из критериев определения рассматриваемого механизма рекомбинации. Видно, что в этом случае полуширина кривой ТЛ, ТСП и ТСД на нарастающей ветви практически равна полуширине кривой на спадающей ветви (рис. 1). Для моно- и бимолекулярной рекомбинации имеют место иные соотношения [11].

Легко видеть, что при $n_{t0} \ll n_0$ (5)–(7) переходят в хорошо известные выражения для ТЛ, ТСД и ТСП при мономолекулярной рекомбинации [3, 7], поэтому в дальнейшем будем рассматривать обратный случай $n_{t0} > n_0 \neq 0$.¹ Целесообразно также рассмотреть постоянную скорость нагревания ($b = \beta = \text{const}$), которая широко используется в экспериментах, и квадратичную скорость ($b = \alpha T^2$), определенные преимущества которой в последнее время обсуждаются в литературе [13, 14].

За величину РС в соответствии с работой [1] примем отношение

$$R = \frac{D}{\delta}, \quad (8)$$

где $D = dT_m/dE_t$ — дисперсия, а $\delta = T'' - T'$ — полуширина пика кривой ТЛ, ТСД или ТСП (T_m, T' и T'' — температуры, при которых кривые достигают максимального и

¹ Это условие часто автоматически выполняется в высокоомных полупроводниках и диэлектриках, для которых характерно экспоненциальное убывание концентрации ловушек с ростом E_t [12].

половины максимального значения на нарастающей и спадающей ветвях соответственно). Для определения D нужно знать аналитическую зависимость $T_m = f(E_t)$, которую можно найти из условия равенства нулю первой производной от I, f и σ по температуре в точке $T = T_m$. Полученные значения T_m приведены в таблице. Дифференцируя T_m по E_t , найдем, что дисперсия кривых ТЛ, ТСД и ТСП при $b = \text{const}$

$$D = \frac{T_m(E_t + kT_m)}{E_t(E_t + 2kT_m)}, \quad (9)$$

$$\text{а при } b = \alpha T^2$$

$$D = \frac{T_m}{E_t} \left(1 + \frac{kT_m}{E_t} \right), \quad (10)$$

Поскольку $kT_m \ll E_t$, то легко видеть, что существенной разницы между (9) и (10) нет — дисперсия кривых практически одинакова по всему спектру, а при $E_t = \text{const}$ растет с увеличением T_m . Полуширину пика ТЛ, ТСД и ТСП можно найти из условия $X' = X'' = 0.5 X_m$, где X', X'' и X_m — значения кривых при T', T'' и T_m . Соответствующие значения δ представлены в таблице. В этой же таблице приведены и аналитические выражения для РС, найденные по (8).

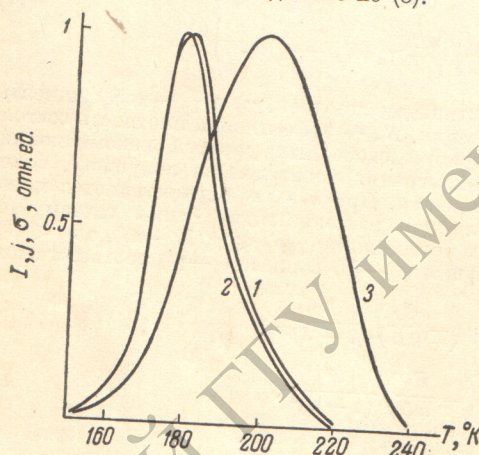


Рис. 1. Кривые ТЛ (1), ТСД (2) и ТСП (3), вычисленные по (5)–(7) соответственно при $E_t = 0.40$ эВ, $N_t = 10^{24} \text{ м}^{-3}$, $N_c = 10^{25} \text{ м}^{-3}$, $\gamma_p = 10^{-15} \text{ м}^3/\text{сек.}$, $\gamma_n = 10^{-14} \text{ м}^3/\text{сек.}$, $n_{t0} = 10^{23} \text{ м}^{-3}$, $n_0 = 10^{21} \text{ м}^{-3}$, $b = 0.1 \text{ К/сек.}$

Из таблицы видно, что через T_m РС кривых ТЛ, ТСД и ТСП сложным образом зависит от различных параметров, в том числе и от условий эксперимента. На рис. 2 представлена зависимость РС от скорости нагревания (кривые 1, 1', 2, 2') и степени первоначального заполнения ловушек (кривые 3, 4), полученная совместным численным решением уравнений для T_m и R на ЭВМ для $E_t = 0.20$ эВ. Из анализа этих уравнений и рис. 2 можно сделать следующие выводы.

1. Кривые ТЛ и ТСД имеют одинаковую РС при идентичных условиях эксперимента.
2. РС кривых ТСП при этих же условиях почти в два раза ниже РС ТЛ и ТСД.
3. РС ТЛ, ТСД и ТСП при квадратичной скорости нагревания несколько ниже РС при линейном повышении температуры (при сопоставимых «мгновенных» значениях скорости нагревания и одинаковой степени заполнения).
4. РС кривых ТЛ и ТСД падает с ростом скорости нагревания и уменьшением степени заполнения ловушек.
5. РС ТСП также уменьшается с ростом скорости нагревания, однако возрастает с уменьшением $\theta = n_{t0}/N_t$. Этот вывод может объяснить наблюдавшееся ранее размытие и исчезновение максимумов ТСП при повышении степени заполнения ловушек [5]. В рамках представления о моно- или бимолекулярной рекомбинации этот факт объяснить не удавалось.
6. По величине РС можно оценить минимальный энергетический интервал между уровнями ловушек, который разрешается методами ТЛ, ТСД и ТСП, как $\Delta E_t = 1/R$ [1].

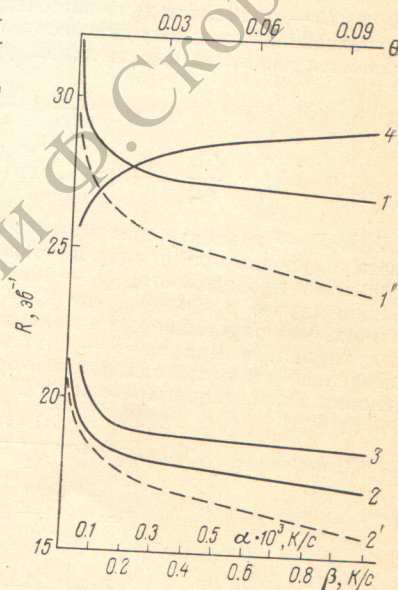


Рис. 2. Теоретическая зависимость РС ТЛ, ТСД и ТСП от условий эксперимента.

1 — $R_{\text{ТЛ, ТСД}} = f(\theta)$, 1' — $R_{\text{ТЛ, ТСД}} = f(\alpha)$, 2 — $R_{\text{ТСП}} = f(\theta)$, 2' — $R_{\text{ТСП}} = f(\alpha)$, 3 — $R_{\text{ТЛ, ТСД}} = f(\theta)$, где $\theta = n_{t0}/N_t$. При вычислении принималось: $E_t = 0.20$ эВ, $N_t = 10^{24} \text{ м}^{-3}$, $N_c = 10^{25} \text{ м}^{-3}$, $\gamma_p = 10^{-15} \text{ м}^3/\text{сек.}$, $\gamma_n = 10^{-14} \text{ м}^3/\text{сек.}$, $n_{t0} = 10^{23} \text{ м}^{-3}$, $n_0 = 10^{21} \text{ м}^{-3}$. Для 1, 1', 2 и 2' $\theta = 10^{-1}$, а для 3 и 4 $\theta = 0.1 \text{ К/сек.}$

	T_m	β	R
--	-------	---------	---

$$b = \beta = \text{const}$$

ТЛ	$\left[\frac{N_t E_t \beta}{\gamma_p N_c k (n_{t0} + n_0)} \exp\left(\frac{E_t}{kT_m}\right) \right]^{1/2}$	$4.15 \frac{kT_m^2}{E_t}$	$(4.15kT_m)^{-1}$
ТСД	$\left[\frac{N_t E_t \beta}{\gamma_p N_c k (n_{t0} + 2n_0)} \exp\left(\frac{E_t}{kT_m}\right) \right]^{1/2}$	$4.15 \frac{kT_m^2}{E_t}$	$(4.15kT_m)^{-1}$
ТСП	$\left[\frac{N_t E_t \beta \left(\sqrt{\frac{2n_0}{n_{t0}}} - \frac{n_0}{n_{t0}} \right)}{\gamma_p N_c k n_0} \exp\left(\frac{E_t}{kT_m}\right) \right]^{1/2}$	$\frac{2kT_m^2 \ln 2 \sqrt{\frac{2n_{t0}}{n_0}}}{E_t \left(1 + \frac{kT_m}{E_t} \ln 2 \sqrt{\frac{2n_{t0}}{n_0}} \right)}$	$\frac{1 + \frac{kT_m}{E_t} \ln 2 \sqrt{\frac{2n_{t0}}{n_0}}}{2kT_m \ln 2 \sqrt{\frac{2n_{t0}}{n_0}}}$

$$b = \alpha T^2$$

ТЛ	$\frac{E_t}{k} \left[\ln \frac{\gamma_p N_c k (n_{t0} + n_0)}{N_t E_t \alpha} \right]^{-1}$	$\frac{4.15kT_m^2}{E_t}$	$(4.15kT_m)^{-1}$
ТСД	$\frac{E_t}{k} \left[\ln \frac{\gamma_p N_c k (n_{t0} + 2n_0)}{N_t E_t \alpha} \right]^{-1}$	$4.15 \frac{kT_m^2}{E_t}$	$(4.15kT_m)^{-1}$
ТСП	$\frac{E_t}{k} \left[\ln \frac{\gamma_p N_c k n_0}{N_t E_t \alpha \left(\sqrt{\frac{2n_0}{n_{t0}}} - \frac{n_0}{n_{t0}} \right)} \right]^{-1}$	$\frac{2kT_m^2 \ln 2 \sqrt{\frac{2n_{t0}}{n_0}}}{E_t \left(1 + \frac{kT_m}{E_t} \ln 2 \sqrt{\frac{2n_{t0}}{n_0}} \right)}$	$\frac{1 + \frac{kT_m}{E_t} \ln 2 \sqrt{\frac{2n_{t0}}{n_0}}}{2kT_m \ln 2 \sqrt{\frac{2n_{t0}}{n_0}}}$

Определение ΔE_t будет способствовать правильной интерпретации сложных, а также размытых спектров ТЛ, ТСД или ТСП.

Автор выражает благодарность В. А. Извозчикову и В. М. Гольдфарбу за полезную дискуссию и Б. С. Медведю за помощь при расчете кривых на ЭВМ.

Литература

- [1] Ч. Б. Лушик. ДАН СССР, 101, 641, 1955.
- [2] Б. Б. Лушик. Тр. ИФА АН ЭССР, № 3, 3, 1955.
- [3] В. В. Антонов-Романовский. Кинетика фотолуминесценции кристаллофосфоров. Изд. «Наука», М., 1966.
- [4] Д. Г. Семак, Д. В. Чепур, В. Ф. Золотарев. ФТТ, 9, 1242, 1967.
- [5] Г. А. Бордовский, В. А. Извозчиков. Изв. вузов, физика, № 9, 140, 1970.
- [6] Ю. А. Горюховатский. Изв. АН ЛатвССР, сер. физ. и техн. наук., № 3, 45, 1972.
- [7] В. А. Бордовский, Г. А. Бордовский, В. А. Извозчиков. Матер. Междунар. конф. по высокоомным полупроводникам, фотоэлектретам и электрофотографии, Варна, 1973.
- [8] Ю. Я. Ткач. ФТП, 8, 258, 1974.
- [9] R. N. Vube. J. Chem. Phys., 23, 48, 1955.
- [10] Э. И. Адирович. Некоторые вопросы теории люминесценции кристаллов. ГИТТЛ, М.—Л., 1951.
- [11] A. Halperin, A. R. Vagner. Phys. Rev., 117, 408, 1960.
- [12] А. Роуз. Основы теории фотопроводимости. Изд. «Мир», М., 1966.
- [13] T. C. Man chanda, V. K. Mathur. J. Phys. D. Appl. Phys., 4, 593, 1971.
- [14] Г. А. Бордовский. XXVII Герценовские чтения. Физическая электроника, ч. 3, 67, 1974.

Поступило в Редакцию 14 февраля 1974 г.