



К.-С.К. РЕБАНЕ

ЛЮ.  
МИ.  
НЕС.  
ЦЕН.  
ЦИЯ

ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
Кафедра экспериментальной физики

К.-С. К. Ребане

Л Ю М И Н Е С Ц Е Н Ц И Я

Ш

Тарту 1969

## ГЛАВА XI

### РАДИОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ

#### § 1. Некоторые сведения о взаимодействии жесткого излучения с твердым телом

1. Общие замечания о возможных дефектах при взаимодействии жесткого излучения с твердым телом. При облучении вещества пучком жесткого излучения (быстрые частицы, нейтроны, осколки деления ядер, рентгеновские и  $\gamma$ -лучи) в слое вещества происходит торможение этого излучения и передача его энергии веществу. Часть излучения поглощается в рассматриваемом слое, а если последний имеет достаточную толщину, то в нем поглощается полностью падающий на вещество пучок излучения. Механизм передачи энергии излучения веществу зависит в основном от типа излучения. В процессе передачи энергии веществу в твердых телах возникают различные дефекты. Образуются вакансии, и атомы смещаются из узлов решетки в междузлия. Если появляются ядерные реакции, то в кристалле могут образоваться примесные атомы. Примесными дефектами являются и тяжелые частицы (протоны и др.) в потоке жесткого излучения после

потери энергии в решетке. Прохождение заряженных частиц или  $\gamma$ -квантов через решетку твердого тела может вызвать ионизацию или электронное возбуждение составных частиц кристалла.

При столкновении быстрых частиц с атомами или ионами решетки частицы передают атомам кристалла определенное количество энергии и импульс. Если передаваемая энергия слишком мала для смещения иона (атома) из узла решетки, то столкновение вызывает лишь увеличение амплитуды колебания вокруг узла решетки. Это колебание, эквивалентное локальному резкому нагреву, быстро передается соседним атомам или ионам. Таким образом, вещество вдоль пути пробега осколка ядра или выбитого атома нагревается до высокой температуры. Однако тепловое колебание быстро переносится на более удаленные участки кристалла и, следовательно, область кристалла, резко нагретая до высокой температуры ( $1000^{\circ}\text{K}$ ), после этого так же быстро (в течение  $10^{-10}$  до  $10^{-11}$  сек) охлаждается.

При взаимодействии высокоэнергетического излучения с веществом следует различать первичные и вторичные эффекты. К первичным эффектам можно отнести смещение электронов (ионизация), смещение атомов из узлов решетки, возбуждение атомов и электронов без смещения и ядерные превращения. Дальнейшее возбуждение и нарушение структуры вещества электронами и атомами, выбитыми из своих мест, можно отнести ко вторичным эффектам.

2. Торможение заряженных частиц высокой энергии в веществе. Атом, движущийся с большой скоростью (выбитый из узла решетки), будет сильно ионизоваться. Ионизацию можно представить следующим образом. Электроны, орбитальные скорости которых больше скорости движения атома, адиабатически следуют движению атома, оставаясь на своих орбитах; электроны, орбитальные скорости которых меньше скорости атома, отрываются от него. Это означает, что легкие атомы, движущиеся с энергией порядка 1 Мэв, ионизируются полностью, а тяжелые атомы, выбитые из своих узлов, лишь в редких случаях. При замедлении такие ионизованные частицы приобретают электроны от атомов или ионов решетки.

Столкновения, претерпеваемые движущимся атомом, могут быть упругими или неупругими. При упругих столкновениях движущиеся атомы взаимодействуют с атомами вещества мишени, передавая некоторое количество своей энергии этим атомам. При неупругом столкновении происходит потеря энергии вследствие электронного возбуждения. Неупругие столкновения являются более вероятными, когда атом имеет большую энергию, упругие — когда движение атома замедлилось.

Таким образом, если быстрая частица проходит через вещество, то на ее пути возникает большое количество вторичных электронов и ионизованных атомов основной решетки. Некоторую часть энергии при прохождении через вещество высокоэнергетическая частица затрачивает еще на черенковское излучение, а иногда возможно также расщепление атомных ядер. Во всех случаях происходит нагрев решетки.

В области энергии заряженных частиц от кэв до нескольких Мэв, обычно используемых для возбуждения радиолюминесценции, основным видом потерь энергии при прохождении через вещество являются ионизационные потери — ионизация и возбуждение электронов среды, в основном, электромагнитным полем движущейся частицы.

Так как энергия, передаваемая решетке во время торможения, достаточно большая, то непосредственно вблизи пути прохождения заряженной ионизирующей частицы плотность возбуждения вещества также весьма большая.

### 3. Ионизационные энергетические потери и треки частиц.

Для описания взаимодействия жесткого излучения с веществом пользуются величиной ионизационных энергетических потерь  $dE/dx$  т.е. потерями энергии быстрой частицы на единицу длины пути частицы. Зачастую величину  $dE/dx$  называют также удельными потерями. Для тяжелых частиц удельные потери можно вычислить по формуле

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{2\pi n e^4 Z}{m v^2} \left[ \ln \frac{2 m v^2 W_{max}}{u^2 (1-\beta)} - 2\beta^2 \delta - A \right]. \quad (11.1)$$

Здесь:  $n$  — число электронов в  $1 \text{ см}^3$  вещества;  $Z$  — заряд быстрой частицы;  $v$  — ее скорость;  $\beta = \frac{v}{c}$ ;  $u$  — средний потенциал ионизации;  $\delta$  — поправка на эффект плотности;  $m$  — масса электрона;  $W_{max}$  — максимальная энергия, передаваемая быстрой частицей электрону вещества;  $A$  — поправка на уменьшение тормозной способности электронов для медленных частиц.

Если энергия частицы  $E \ll \frac{Mc^2}{2m}$ , где  $M$  — масса возбуждающей частицы, то максимальная передаваемая энергия  $W_{max}$  определяется выражением

$$W_{max} = \frac{2mv^2}{1-\beta^2} \quad (11.2)$$

Из формулы (11.1) видно, что с увеличением скорости частицы, т.е. с увеличением его энергии, величина удельных потерь уменьшается. При таких больших энергиях частицы, которые соответствуют скоростям, близким к скорости света, удельные потери с увеличением энергии медленно возрастают. Уменьшение удельных потерь с увеличением  $v$  при не очень больших энергиях вполне закономерно, если учитывать, что с увеличением скорости  $v$  время взаимодействия быстрой частицы с каждым атомом вещества уменьшается. Если же энергия частицы уменьшается до таких значений, что ее скорость приближается к скорости электронов  $K$ - и  $L$ -оболочек атома, то появляется взаимодействие другого типа (захват электрона частицей). Формула (11.1) в этом случае уже не действительна. В этой области удельные потери с уменьшением энергии частицы уменьшаются.

Быстрые тяжелые частицы при движении в веществе редко сколько-нибудь заметно отклоняются от своего первоначального направления, если они не вызывают ядерных превращений. Траектории этих частиц хорошо определены, и их длину можно легко вычислить. Полный пробег заряженной частицы в веществе можно получить путем интегрирования (11.1). Для грубых расчетов получено выражение глубины проникновения в следу-

шем виде:

$$R = C E^{\gamma}, \quad (11.3)$$

где  $C$  и  $\gamma$  определяются из эксперимента. Для высоких значений энергии  $\gamma \approx 2$ .

Вокруг траектории движения быстрой частицы образуется канал с большой концентрацией ионизованных и возбужденных состояний. Этот канал называется треком частицы. В случае тяжелых частиц удельные потери велики и длина трека мала.

В случае быстрых электронов, масса которых намного меньше массы тяжелых ионизирующих частиц, формула для удельных потерь несколько отличается от (11.1). По сравнению с ионизационными потерями тяжелых частиц, ионизационные потери электронов той же энергии гораздо меньше. Потери энергии быстрых электронов за счет черенковского излучения также более существенные, чем в случае тяжелых частиц. Ввиду того, что масса быстрого электрона почти не отличается от масс электронов атомов, с которыми он сталкивается, возможны существенные изменения импульса и энергии быстрого электрона. Поэтому трек электрона определен менее отчетливо. В качестве примера на рис. 1 и 2 приведены кривые зависимости удельных потерь для протонов и для  $\alpha$ -частиц, а также для быстрых электронов.

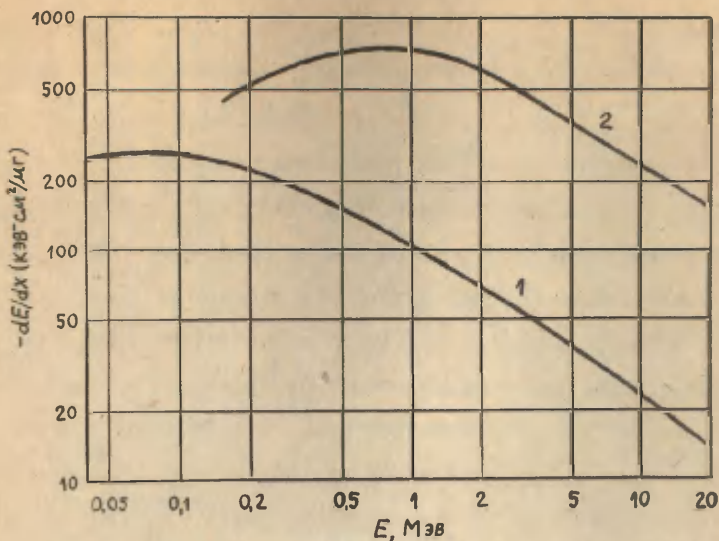


Рис. 1. Удельные потери энергии  $\frac{dE}{dx}$  протонов (1) и  $\alpha$ -частиц (2) в NaI в зависимости от энергии.

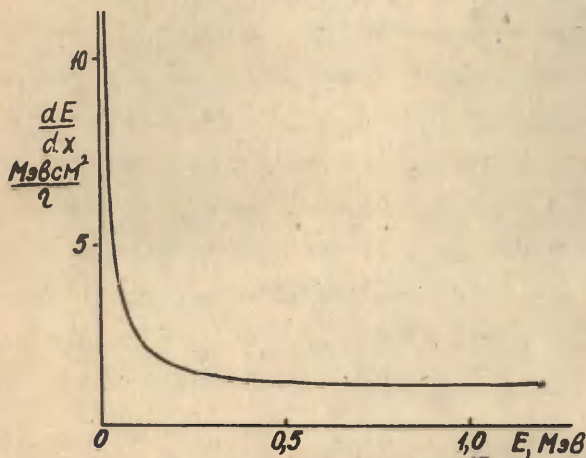


Рис. 2. Удельные потери энергии  $\frac{dE}{dx}$  быстрых электронов в NaI в зависимости от энергии.

При прохождении быстрой частицы через вещество в последнем образуется в общем случае разветвленный трек, особенно в случае быстрых электронов. Энергия быстрой частицы передается атомам, ионам и электронам, окружающим след прохождения ионизирующей частицы через вещество. В радиолуминесценции область прохождения ионизирующей частицы через вещество называется каналом возбуждения. Этот канал можно охарактеризовать через поперечное сечение и длину. Очевидно, в центре канала возбуждения не образуется таких возбужденных состояний, которые могли бы принимать участие в процессах люминесценции. Элементарные возбуждения, которые могут играть роль в люминесценции, возникают на поверхности канала, причем плотность их здесь велика.

4. Облучение нейтронами. Нейтроны не имеют заряда, и поэтому они производят радиационное нарушение только при прямом взаимодействии с ядром. Это взаимодействие заключается в возникновении ядерных реакций, в результате которых появляются быстрые заряженные частицы или  $\gamma$ -кванты, либо в передаче импульса ядру, с которым нейтрон сталкивается. В последнем случае происходит отдача ядра, которое увлекает за собой и свое электронное облако. Лишь те электроны, орбитальные скорости которых меньше отдачи ядра, могут быть оторваны от последнего. Таким образом, облучение нейтронами в принципе вызывает те же эффекты, что и облучение радиолуминофоров заряженными частицами или  $\gamma$ -квантами.

5. Взаимодействие вещества с рентгеновскими и  $\gamma$ -лучами. Рентгеновские и  $\gamma$ -лучи производят ионизацию во всех твердых телах. Иногда могут происходить и химические реакции. Менее вероятны смещения атомов.

Имеется три механизма взаимодействия  $\gamma$ -лучей с веществом: фотоэлектрический эффект, эффект Комптона и эффект образования пар. Первый эффект преобладает при низких, второй - при промежуточных и третий - при очень высоких значениях энергии. Для данной энергии атомное поперечное сечение каждого процесса зависит только от атомного номера  $Z$  поглощающего вещества. Соответствующая диаграмма приведена на рис. 3. Разделяющие линии проведены так, что вдоль этих линий атомные поперечные сечения для соседних процессов равны. Из рис. 3 видно, что для обычных рентгеновских лучей фото-

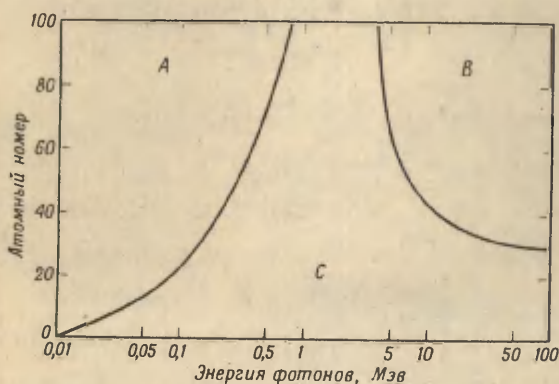


Рис. 3. Области энергии, в которых при взаимодействии  $\gamma$ -лучей с веществом преобладают следующие основные процессы: А - фотоэлектрический эффект, В - образование пар, С - эффект Комптона.

электрический эффект имеет самое большое значение поперечного сечения.

Во всех указанных трех процессах выбиваются электроны с энергиями, сравнимыми с энергией исходных  $\gamma$ -лучей. Таким образом, облучение рентгеновскими или  $\gamma$ -лучами всегда приводит к внутренней бомбардировке вещества электронами, обладающими довольно большой энергией. Соответствующие процессы потери энергии вкратце рассмотрены выше. В случае  $\gamma$ -лучей значительная часть энергии образовавшихся быстрых электронов расходуется на дальнейшую ионизацию, но иногда  $\gamma$ -лучи вызывают и смещение атомов за счет упругих столкновений. При облучении рентгеновскими лучами возникает электрон, энергия которых обычно ниже энергетического порога образования смещений.

## § 2. Основные характеристики сцинтилляционного процесса

I. Основные требования к сцинтилляторам. В настоящее время радиoluminesценция применяется больше всего в сцинтилляционных счетчиках ядерного излучения. Основными элементами сцинтилляционного счетчика являются сцинтиллятор, фотумножитель (ФЭУ), оптическая система для сочленения сцинтиллятора и ФЭУ, регистрирующее устройство и система питания приборов. Для того, чтобы сцинтилляционный счетчик работал эффективно, сцинтиллятор должен удовлетворять следующим требованиям:

1) Энергетический выход сцинтиллятора  $\rho = \frac{\bar{a} h \bar{\gamma}}{E}$  должен быть высоким. Величины  $\bar{a}$  и  $\bar{\gamma}$  - среднее число и средняя энергия фотонов, возникающих в процессе одной сцинтилляции,  $E$  - энергия быстрой регистрируемой частицы.

2) Реабсорбция сцинтилляционных фотонов в сцинтилляторе должна быть минимальной (или вовсе отсутствовать). Реабсорбцию можно охарактеризовать коэффициентом  $\varphi = \bar{a}_e / \bar{a}$ , где  $\bar{a}_e$  - число фотонов, выходящих из сцинтиллятора наружу.

3) Степень перекрытия внешнего оптического спектра сцинтиллятора  $J_{\text{вн}}(\nu)$  спектральной чувствительностью фотомножителя  $\kappa(\nu)$  должна быть максимальной. Это перекрытие характеризуется величиной

$$K = \frac{\int_0^{\infty} J_{\text{вн}}(\nu) \kappa(\nu) d\nu}{\int_0^{\infty} J_{\text{вн}}(\nu) d\nu} \quad (\text{II.4})$$

4) Время высвечивания, т.е. длительность импульса свечения, должно быть минимальным.

5) Сцинтиллятор должен быть селективным по отношению к различным ядерным излучениям. В частности, иногда требуется, чтобы отношение их энергетических выходов при возбуждении  $\alpha$ - и  $\beta$ -частицами было максимальным.

6) Распределение амплитуд импульсов при регистрации моноэнергетических заряженных частиц имеет обычно форму почти симметричной колоколообразной кривой (так называемого "пика"). Разрешение спектрометра определяется как отношение

ширины  $\Delta E$  пика в единицах энергии на половине высоты к энергии  $E$ , соответствующей максимуму кривой. Это отношение называется относительной полушириной  $\omega_c = \Delta E/E$ . От сцинтилляционных счетчиков требуется хорошее разрешение.

Ниже рассмотрим кратко некоторые экспериментальные данные о важнейших параметрах сцинтиллятора - о выходе, спектральном составе и длительности.

2. Инерционные свойства сцинтилляционной вспышки. При взаимодействии жесткого излучения с веществом в твердом теле возникают электроны, дырки и экситоны. Торможение частицы в веществе происходит практически мгновенно. Регистрируемые сцинтилляционные импульсы имеют при этом достаточно большие длительности. Сцинтилляционный импульс (см. рис. 4) включает две стадии: вначале наблюдается нарастание импуль-

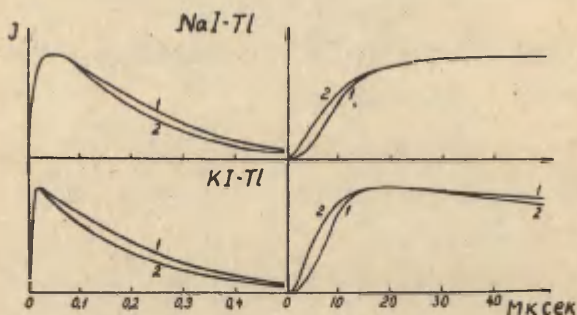


Рис. 4. Разгорание и затухание сцинтилляционного импульса при  $\alpha$ -возбуждении (кривые 1) и при  $\gamma$ -возбуждении (кривые 2). В правой части рисунка отдельно показано нарастание импульсов сцинтилляции.

са до его максимального значения, затем следует более медленное уменьшение интенсивности. Затухание импульсов удовлетворительно описывается экспоненциальной функцией. Отклонение наблюдается в конце затухания. Отклонение затухания от экспоненциальной зависимости связано, по-видимому, с захватом носителей тока на мелких уровнях.

Нарастание приведенных на рис. 4 импульсов двух фосфоров происходит по-разному. Считается, что быстрое нарастание импульса  $KI-Tl$  фосфора обусловлено экситонными процессами передачи энергии внутри кристалла, в то время как медленное нарастание в случае  $NaI-Tl$  объясняется электронно-дырочным механизмом передачи энергии и локализацией но-

Таблица I

Сцинтиллятор	$\tau$ , мксек	Сцинтиллятор	$\tau$ , сек
$NaI-Tl$	0,25	Антрацен ( $C_{14}H_{10}$ )	$25-30 \cdot 10^{-9}$
$NaI$	0,03	Трансстильбен ( $C_{14}H_{12}$ )	$4-8 \cdot 10^{-9}$
$LiI(Eu)$	1,0	Пирен ( $C_{16}H_{10}$ )	$40 \cdot 10^{-9}$
$CsI-Tl$	1,6	Антрацен в бензоле	
$ZnS(Ag)Ni$	0,1	(жидкий)	$1 \cdot 10^{-9}$
$CaWO_4$	1,0		
		Сцинтиллятор	$\tau$ , сек
		Благородные газы	$10^{-8} \cdot 10^{-9}$
		Стекла [напр., $Li_2O \cdot 3SiO_2$ ]	0,08
		$Al_2O_3(Ce)$	$1,5 \cdot 10^{-7}$

сителей тока на мелких уровнях захвата. В таблице I приведены длительности сцинтилляционных импульсов  $\tau$  (при  $\beta$ -возбуждении) для некоторых сцинтилляторов.

Кроме того, следует отметить, что длительность импульса сцинтилляции существенно зависит от вида ионизирующего излучения. (См. табл. 2.)

3. О спектральном составе свечения твердых сцинтилляторов. Спектр свечения радиолюминесценции твердых кристаллофосфоров определяется активатором и основным веществом. На рис. 5 приведены спектры свечения для одного из лучших твердых сцинтилляторов  $\text{NaI-Tl}$  и для пластмассового сцинтиллятора. На этом же рисунке показана спектральная чувстви-

Таблица 2

Время высвечивания кристалла  $\text{CsI-Tl}$  в зависимости от вида и энергии возбуждающей частицы.

Частицы	E, Мэв	$\frac{dE}{dx}$ , кэв·мг <sup>-1</sup> ·см <sup>2</sup>	$\tau$ , мксек
Электроны	0,66	1,1	0,7
Протоны	8,6	42,5	0,6
Протоны	2,6	100	0,52
$\alpha$ -частицы	4,8	680	0,43

тельность сурьмяноцезиевого фотокатода. Видно, что спектры свечения данных люминесцентных веществ хорошо перекрываются областью спектральной чувствительности фотокатода. Фосфор  $\text{NaI-Tl}$  примечателен тем, что его спектр излучения не перекрывается спектром поглощения, что исключает возмож-

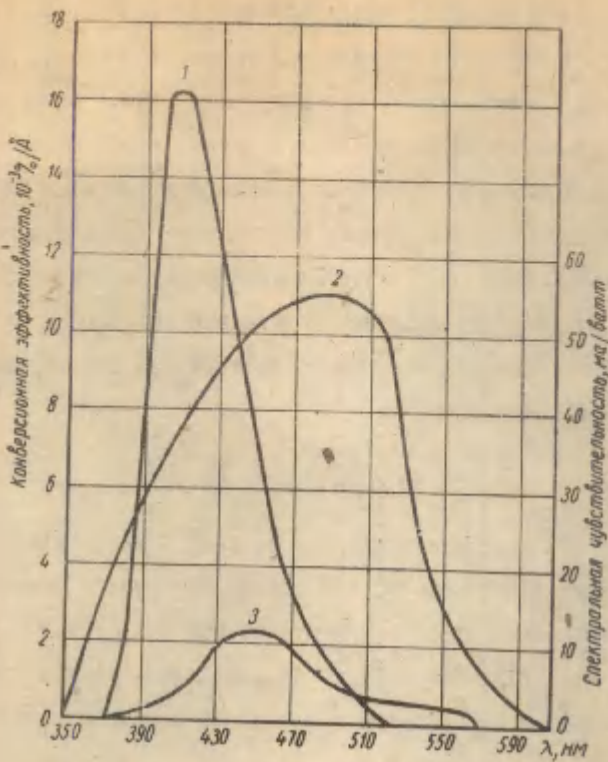


Рис. 5. 1 - спектр свечения кристалла  $\text{NaI-Te}$  ;  
 2 - спектральная чувствительность сурьмяно-  
 цезиевого фотокатода;  
 3 - спектр свечения пластмассового сцинтиллятора.

ность реабсорбции. Наиболее длинноволновая полоса поглощения  $\text{Te}^+$  в  $\text{NaI}$  доходит лишь до 4 эв

4. Эффективность сцинтиляционного процесса. Под термином "сцинтиляция" понимается обычно начальная, имеющая заметную интенсивность, но быстро затухающая часть люминесцентного импульса, возникающего при действии на люминофор одной частицы или одного кванта большой энергии. Соответственно этому пользуются понятием энергетического выхода сцинтиляции  $\varphi_0$ , которое определяется как отношение световой энергии, излученной в виде сцинтиляции, к поглощенной в кристалле энергии  $E$  частицы или кванта, вызвавшего эту сцинтиляцию:

$$\varphi_0 \sim \frac{1}{E} \int_0^{t_s} I(t) dt \quad (\text{II.4})$$

Здесь  $t_s$  - продолжительность, а  $I(t)$  - интенсивность сцинтиляции. Очевидно,  $\varphi_0 < \varphi$  ввиду исключения медленно затухающей части светового импульса при вычислении  $\varphi_0$ .

Выход радиолюминофоров определяется, прежде всего, самим веществом. В таблице 3 приведены данные о выходе для некоторых радиолюминофоров.

Выход сцинтиляции  $\varphi_0$  для большинства веществ на порядок меньше, чем  $\varphi$ . Например,  $\varphi_0$  для  $ZnS-Ag$  равно 0,075, для  $KBr-Tl$  - 0,006. Но для быстрого сцинтиллятора нафталина  $\varphi = \varphi_0$ . Из таблицы видно, что выход существенно зависит от вида возбуждения. Для ряда практических задач это имеет важное значение. Поэтому часто для разных люминофоров измеряется так называемое  $\alpha/\beta$ -отношение, являющееся соотношением выходов при  $\alpha$ - и  $\beta$ -возбуждении. Показано,

Таблица 3

Выход радиолуминесценции  
при  $\alpha$ -,  $\delta$ - и рентгеновском возбуждений

Вещество	Выход и вид возбуждения		
	$\alpha$	$\delta$	Рентген
ZnS-Ag	0,28	0,135	0,20
ZnS-Cu	0,25	0,22	0,30
ZnO	0,02	0,10	0,04
CaWO <sub>4</sub>	0,017	0,08	0,04
KBr-Tl	0,017	0,07	-
NaI-Tl	-	0,15	-
Нафталин	0,008	0,05	0,008

что  $\alpha/\delta$ -отношение больше единицы для ZnS-фосфоров и меньше единицы для щелочно-галогидных сцинтилляторов.

Зависимость выхода сцинтилляции от вида возбуждающих частиц обусловлена в основном различиями в плотности возбуждения. Плотность возбуждения, в свою очередь, определяется удельными потерями энергии  $dE/dx$  в веществе. Так как удельные потери энергии зависят как от вида частицы, так и от их энергии, то функцией энергии возбуждающей частицы является и энергетический выход. Поэтому для более точного описания сцинтилляционного процесса используется дифференциальный выход сцинтилляции, который определяется как отношение количества света люминесценции  $dL$ , испускаемого за счет малой потери энергии возбуждающей частицы, к величине

этой потери  $dE$ . Дифференциальный выход сцинтилляции  $dL/dE$  является углом наклона кривой, изображающей зависимость амплитуды сцинтилляции ( $\sim L$ ) от энергии возбуждающих частиц, и может быть определена из этой кривой. При малых удельных потерях  $dE/dx$  с их ростом  $dL/dE$  растет, при средних удельных потерях — достигает максимума и затем резко падает. Этот спад  $dL/dE$  при больших  $dE/dx$  объясняется насыщением области трека частиц центрами свечения.

Выход радиолуминесценции зависит существенно от температуры. Температурная зависимость энергетического выхода сцинтилляции NaI при  $\gamma$ -возбуждении изображена на рис. 6.

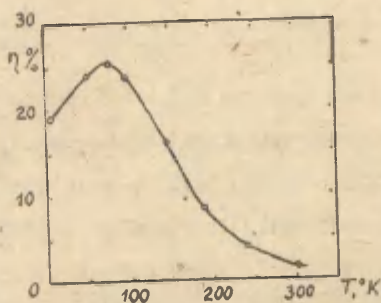


Рис. 6. Энергетический выход сцинтилляции NaI при  $\gamma$ -возбуждении в зависимости от температуры.

Видно, что кривая температурной зависимости выхода радиолуминесценции напоминает типичную кривую температурной зависимости рекомбинационного свечения, рассмотренную во второй части данного курса. В случае радиолуминесценции,

однако, следует учитывать, что плотность возбуждения большая, и поэтому в области температурного тушения причиной уменьшения выхода может быть одновременно как внутрицентровое, так и внешнее тушение.

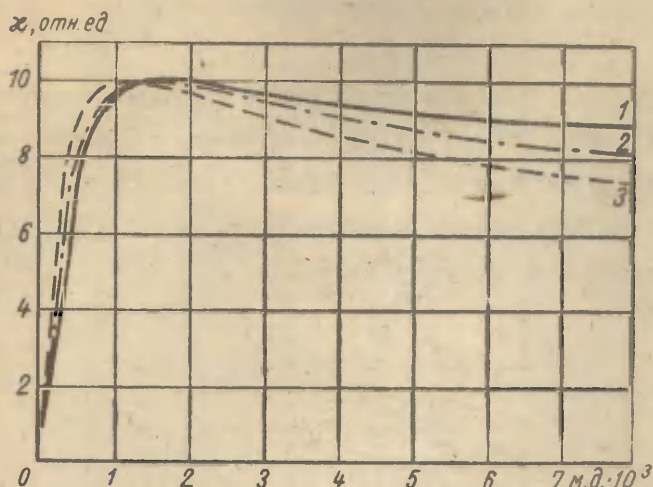


Рис. 7. Зависимость выхода радиолуминесценции  $NaI-Te$  от концентрации  $Te$ . 1 -  $\gamma$ -возбуждение, 2 - возбуждение протонами, 3 - возбуждение  $\alpha$ -частицами.

Большинство неактивированных щелочно-галогидных веществ не сцинтиллирует, несмотря на то, что энергия ионизирующего излучения поглощается. Радиолуминесценция возникает в присутствии в кристалле активаторов, которым передается поглощенная в решетке энергия радиоактивного излучения. С увеличением концентрации активатора увеличивается и выход радио-

люминесценции, как видно из рис. 7. Начиная с некоторой вполне определенной концентрации активатора, наступает насыщение выхода, а при дальнейшем росте активатора выход может даже немного уменьшиться, видимо, за счет концентрационного тушения и роста безызлучательных переходов в ионах примеси.

Исследование зависимости величины амплитуды импульса сцинтилляции от энергии ионизирующих частиц показывает, что эта зависимость является приблизительно линейной и зависит в некоторой мере от рода ионизирующих частиц. Для  $\alpha$ -частиц такая зависимость приведена на рис. 8.

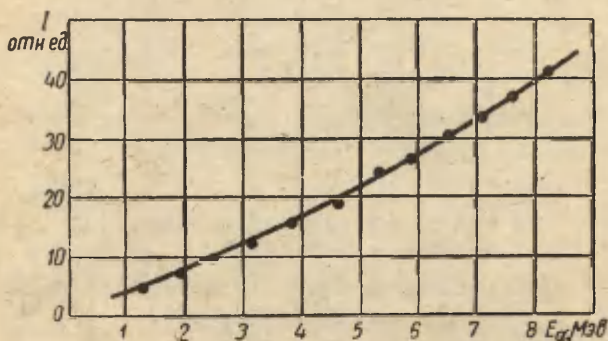


Рис. 8. Зависимость амплитуды импульса сцинтилляции от энергии  $\alpha$ -частиц для NaI-Te.

При больших плотностях облучения, когда треки перекрываются, появляются более сложные зависимости амплитуд импульсов сцинтилляции от энергии частиц и от плотности облучения радиоактивного излучения.

### § 3. Аккумуляция энергии и образование центров захвата при возбуждении жестким излучением.

Поглощаемая в люминофоре энергия радиоактивного излучения освобождается частично в процессе сцинтилляции, значительная часть этой энергии превращается также в тепловые колебания решетки. Однако некоторая часть энергии ионизирующего излучения запасается в люминофоре и может позже, через больший или меньший промежуток времени, освободиться в виде термостимулированной или фотостимулированной люминесценции. Кроме того, под действием ионизирующего излучения в кристаллах могут образоваться и дефекты, которые не проявляются в люминесценции, но обуславливают изменение других свойств кристаллов. Зная зависимость люминесцентных явлений (сцинтилляции, термолюминесценции, фотостимулированной люминесценции), проявившихся под действием ионизирующих излучений, от количества (дозы) ионизирующего излучения, люминофоры можно использовать для определения дозы ионизирующего излучения. Возможности применения люминофоров в дозиметрии изучены достаточно подробно, и в настоящее время люминофоры, в основном щелочно-галогенные и цинк-сульфидные, широко применяются в дозиметрии.

Однако, в настоящем параграфе мы не ставим цели изучить работу различных дозиметров, рассмотрим лишь некоторые примеры аккумуляции энергии под действием ионизирующих излучений.

I. Щелочно-галогидные фосфоры. После облучения щелочно-галогидных фосфоров ионизирующим излучением в них запасается значительное количество энергии этого излучения. В первую очередь, это выражается в окрашивании кристаллов. При облучении такого кристалла светом из полос добавочного поглощения или при его нагревании появляется свечение и одновременно уменьшается добавочное поглощение.

На рисунке 9 показано изменение кривых поглощения моно-

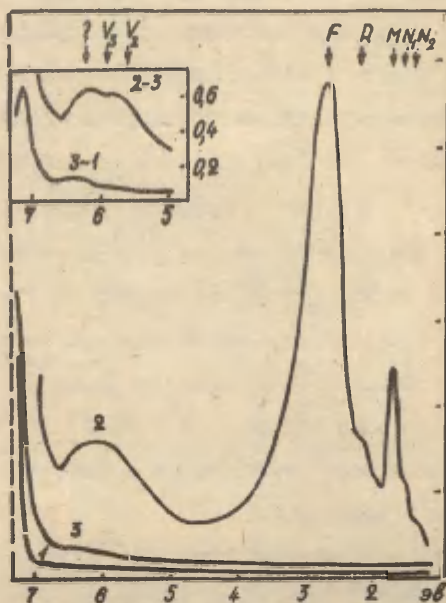


Рис. 9. Спектры поглощения естественного монокристалла  $\text{NaCl}$ : 1 - до облучения; 2 - после облучения в реакторе в течение 3 часов при мощности 1500 квт; 3 - после оптического обесцвечивания.

кристалла  $NaCl$  при его облучении нейтронами в реакторе. Видно, что в процессе облучения  $NaCl$  в его спектре поглощения появляются все, типичные максимумы добавочного поглощения. Аналогичные изменения в спектре поглощения происходят и при облучении кристалла рентгеновскими лучами. Соответствующие кривые приведены нами во II части курса (глава УШ).

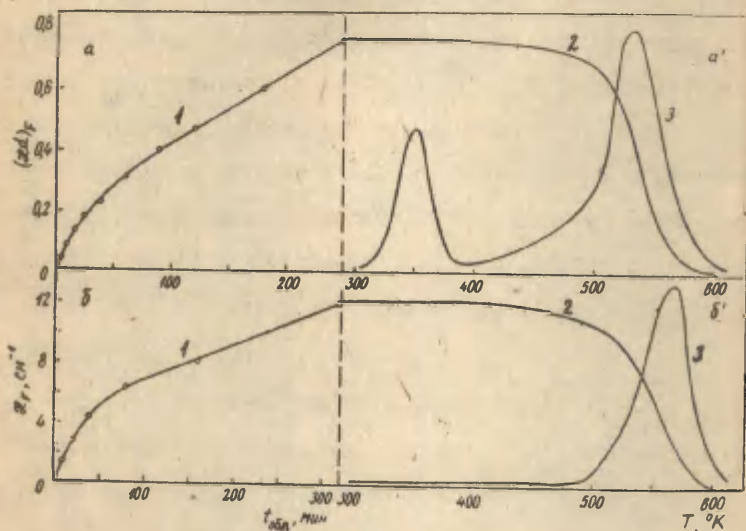


Рис. 10. Создание и разрушение дефектов в естественном монокристалле  $NaCl$ : а - облучение рентгеновскими лучами; б - облучение в вертикальном канале реактора при мощности 100 квт; а, б - после облучения. 1 - нарастание оптической плотности в максимуме F-полосы поглощения; 2 - термическое обесцвечивание; 3 - термовысвечивание.

Закон запасания световой суммы в фосфорах под действием жесткого излучения отличается от закона запасания при фотовозбуждении, когда величина запасенной в фосфоре световой суммы вначале увеличивается, а через определенное время достигает постоянного значения. Кривые нарастания величины добавочного поглощения в F-полосе состоят явно из двух компонентов (см. рис. 10). Первый компонент насыщается быстро, после чего оптическая плотность в F-полосе продолжает расти линейно со временем облучения. Первый, начальный компонент можно объяснить тем, что он соответствует захватам электронов из зоны проводимости вакансиями, имевшимися в монокристалле до облучения. Второй компонент нарастания F-полосы связан, очевидно, с образованием новых дефектов в решетке под действием жесткого излучения. В создании этих F-центров, конечно, могут принимать участие и экситоны.

2. Фосфор  $\text{CaSO}_4$ . В качестве представителя фосфоров других классов (кроме щелочно-галогидных и цинк-сульфидных) рассмотрим некоторые свойства радиолюминесценции фосфора  $\text{CaSO}_4$ . На рис. 11 приведены зависимости световой суммы термолюминесценции  $\text{CaSO}_4\text{-Mn}$  от величины доз облучения. Мы видим, что во всей исследованной области доз эта зависимость линейная. Относительный квантовый выход термолюминесценции существенно зависит от энергии кванта возбуждающего излучения и растет с ростом энергии кванта  $\gamma$ - или рентгеновских лучей, что проиллюстрировано на рис. 12. Под относительным квантовым выходом понимаем относительное число квантов термолюминесценции, полученных при возбуждении люминофора рав-

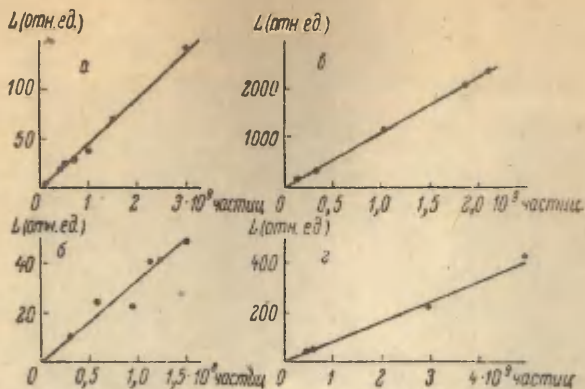


Рис. II. Зависимость величины запасенной фосфором  $\text{CaSO}_4\text{-Mn}$  световой суммы от дозы облучения для различных длин волн возбуждающей радиации. а -  $\lambda = 44 \text{ \AA}$ ; б -  $\lambda = 11,9 \text{ \AA}$ ; в -  $\lambda = 2,74 \text{ \AA}$ ; г -  $\lambda = 0,01 \text{ \AA}$ .

ным числом квантов разной энергии. По сути дела кривая на рис. 12 есть спектр возбуждения термолуминесценции в области рентгеновских и  $\gamma$ -лучей. Для  $\text{CaSO}_4\text{-Mn}$  определен и абсолютный квантовый выход термолуминесценции при возбуждении радиацией из области  $0,0048 \text{ \AA} - 113,0 \text{ \AA}$ . В таблице 4 представлены некоторые значения абсолютного квантового выхода.

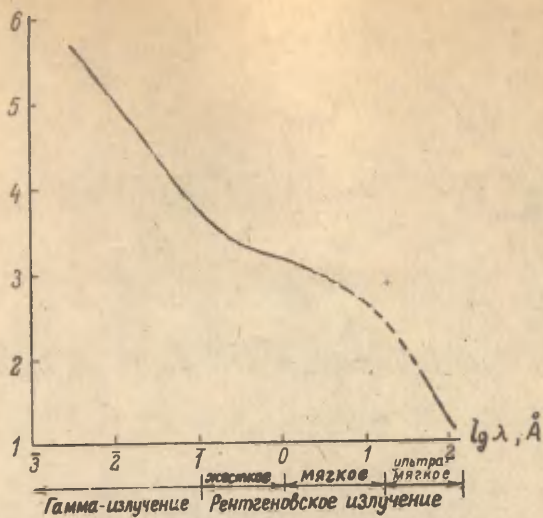


Рис. 12. Относительный квантовый выход термолюминесценции фосфора  $\text{CaSO}_4\text{-Mn}$ .

Таблица 4

Абсолютные значения квантового выхода термолюминесценции  $\text{CaSO}_4\text{-Mn}$

$\lambda, \text{Å}$	$B_{\lambda}, \%$	$\lambda, \text{Å}$	$B_{\lambda}, \%$
0,0048	183000	4,72	510
0,045	11900	44,0	32
0,413	1190	113,0	11

Обнаружено, что величина сигнала термолюминесценции в этих фосфорах растет сверхлинейно с ростом дозы облучения. Это объясняется образованием при облучении новых дефектов в люминофоре.

3. Сульфиды. Применение фосфоров на основе  $ZnS$  в дозиметрии затруднено, ибо их световая сумма быстро высвечивается в процессе естественного затухания. Зато весьма приемлемы оказались в этом отношении фосфор  $SrS-Eu,Sm$ . Это обусловлено, в первую очередь, тем в  $SrS-Eu,Sm$  световая сумма запасается на глубоких уровнях, что видно из рис. 13.  $SrS-Eu,Sm$  является хорошим вспышечным фосфором.

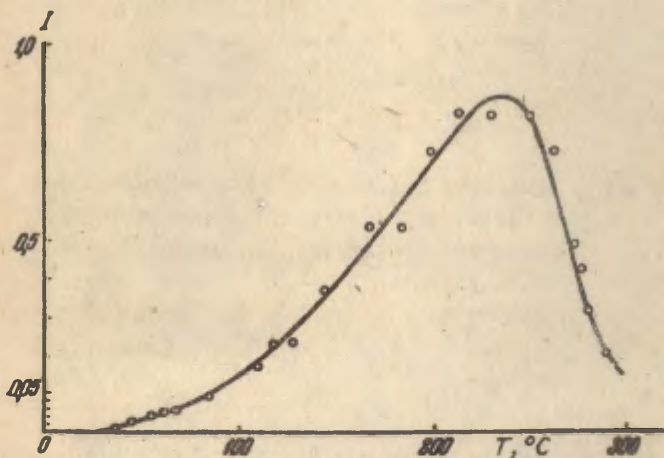


Рис. 13. Кривая термического высвечивания фосфора  $SrS-Eu,Sm$  при возбуждении  $\beta$ -лучами.

Аккумулярованную в нем световую сумму можно высветить инфракрасным светом, как и в случае  $ZnS$ . Оказывается, что вспышка  $SrS-Eu,Sm$  очень стабильна во времени. На рис. 14 приведены кривые уменьшения вспышки со временем для  $SrS-Eu,Sm$ ,  $SrS-Ce,Sm$  и  $ZnS-Cu,Pb$ .

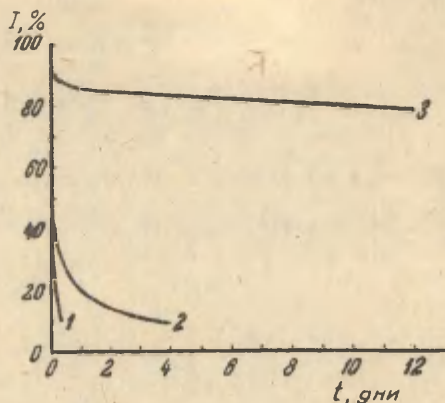


Рис. 14. Изменение величины вспышки различных фосфоров в зависимости от времени хранения  $t$  (дни) при комнатной температуре после  $\gamma$ -облучения. 1 -  $ZnS-Cu,Pb$  (доза 5 рентген); 2 -  $SrS-Ce,Sm$  (доза 0,08 рентгена); 3 -  $SrS-Eu$  (доза 0,2 рентгена).

При более низких температурах, например при температуре жидкого азота, вспышки других фосфоров, вероятно, также становятся достаточно стабильными во времени. Однако низкие температуры можно применять не везде, и это вызывает ряд

осложнений.

#### § 4. О механизме радиолуминесценции

Вопрос о том, каким образом энергия жесткого излучения, поглощаемая в твердом теле, превращается в энергию квантов люминесцентного излучения, до сих пор не совсем ясен. В начале настоящей главы показано, что под действием высокоэнергетических частиц сперва возникают вторичные электроны, а также ионизованные атомы. Быстрые электроны каким-то образом передают свою энергию решетке. Эта стадия процесса наименее ясна. Исследования взаимодействия быстрых электронов с веществом показывают, что электроны генерируют в кристаллах различные коллективные и индивидуальные возбуждения. Генерация коллективных и элементарных возбуждений будет рассмотрена подробнее при изложении катодолуминесценции. Общая схема процессов, приводящих к радиолуминесценции, приведена на рис. 15 (по данным Ч.Б.Луцика). Коллективными возбуждениями являются, например, колебания плазмы, которые подробнее исследованы в металлах, в полупроводниках и в ионных кристаллах. Плотность электронов в канале возбуждения достаточна для образования плазмонов (квантов колебания плазмы). Могут возникать и высокоэнергетические одноэлектронные возбуждения. Существование таких возбуждений подтверждено исследованием спектров поглощения в коротковолновой области ультрафиолетового света. Для щелочно-галогидных и цинк-сульфидных люминофоров обнаружен ряд высокоэнергетических максимумов, соответствующих различным

индивидуальным электронным возбуждениям. Таких максимумов в спектре много. Появление свечения при облучении в этих полосах свидетельствует о превращении этих элементарных возбуждений в возбуждения, локализованные на центрах свечения.

Существуют электронные возбуждения кристалла двух типов: стабильные и нестабильные. Стабильными называются такие,

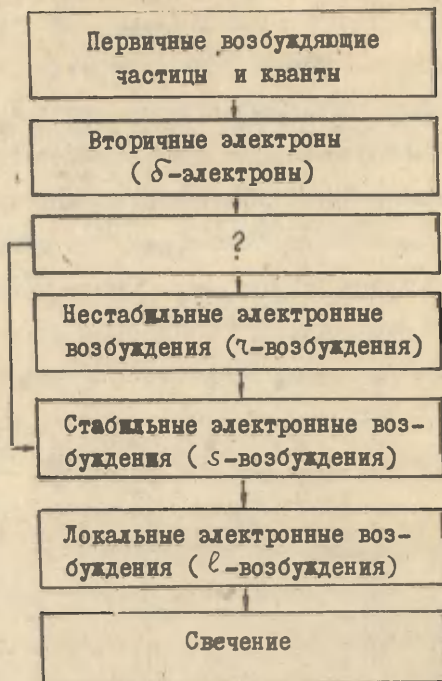


Рис. 15. Схема процессов, приводящих к возникновению радиолуминесценции.

которые за время жизни успевают вступить во взаимодействие со структурными дефектами решетки. Нестабильными являются те возбуждения, которые превращаются за  $10^{-10}$  -  $10^{-14}$  сек в стабильные. Вследствие превращения нестабильных возбуждений в стабильные через некоторое время энергия ионизирующей частицы превращается в энергию стабильных электронных возбуждений типа экситонов и электронно-дырочных пар.

В последнее время подробно изучен механизм возбуждения люминесценции в вакуумной ультрафиолетовой области спектра. Показано, что в случае, когда энергия возбуждающего кванта настолько велика, что при его поглощении возникает электрон (или электрон и дырка), энергия которого по меньшей мере в два раза превышает ширину запрещенной зоны, за счет поглощения одного кванта может испускаться два кванта люминесцентного излучения. Это явление называют фотонным умножением, и его можно рассматривать как основной элементарный акт радиолюминесценции.

Изучение фотонного умножения показало, что размножение фотонов осуществляется именно стабильными электронными возбуждениями - экситонами, электронами или электронно-дырочными парами.

Эти стабильные возбуждения подвижны, и они взаимодействуют с локальными дефектами решетки. В ходе взаимодействия подвижных стабильных электронных возбуждений с дефектами решетки происходит аккумуляция энергии, а также локализация энергии возбуждения около центров свечения. Процессы такого

типа были нами подробно рассмотрены во II части курса в главе X, при описании процесса миграции энергии в решетке.

Дальнейший процесс возбуждения центра свечения и появление свечения люминесценции как окончательного акта радиолуминесценции, являются типичными этапами люминесценции. Они также рассмотрены нами в предыдущих главах.

Многоступенчатый характер радиолуминесценции обуславливает различные потери энергии возбуждения. Поэтому не удивительно, что выход радиолуминесценции в общем не высок. По теоретическим оценкам ожидаемый максимальный энергетический выход для сцинтилляционных кристаллов равен 0,50.

## Задачи к главе XI

1. Оценить ориентировочно число ионизаций и глубину проникновения  $\alpha$ -частицы с энергией в 2,5 Мэв.
2. По данным рис. 4 определить длительность сцинтилляции  $\text{NaI-Tl}$  и  $\text{KI-Tl}$ .
3. Оценить, при каких плотностях ионизирующих излучений ожидается перекрытие треков. Какие эффекты в этом случае появляются?
4. Определить глубину уровней захвата  $\text{NaCl}$ , возникающих при его длительном облучении нейтронами.
5. Выписать некоторые реакции превращения стабильных электронных возбуждений в локализованные возбуждения.

## ГЛАВА XII

### КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ

#### § I. Потери энергии электронов в твердом теле

Катодолюминесценция является частным случаем рассмотренной нами в предыдущей главе радиолюминесценции. Возбуждение катодолюминесценции производится электронами, ускоренными до энергии 10 - 50 кэв. Однако в некоторых случаях катодолюминесценция отмечается при бомбардировке люминофоров электронами, имеющими более низкую энергию, вплоть до нескольких электронвольт.

I. Характеристические потери энергии электронов. При бомбардировке люминофора электронами последние рассеиваются. Это рассеивание может быть упругим или неупругим. В случае неупругого рассеивания электронов, кроме изменения направления первичного пучка электронов, наблюдается и изменение энергии рассеянных электронов. Основным, твердо установленным в настоящее время экспериментальным фактором является то, что при взаимодействии с твердыми телами (в том числе и люминофорами) электроны теряют вполне определенные порции энергии. Эти потери энергии при взаимодействии электронов с твердым телом характерны для каждого данного тела, и их часто

называют характеристическими потерями. Последние подробно исследованы для различных металлов и окислов. Характеристические потери появляются как в потоке элект. основ, отраженных от поверхности облучаемого тела, так и в потоке электронов, проходящих через тонкий слой облучаемого тела.

В качестве примера на рис. 16 приведены функции, описывающие потери энергии первичных электронов с энергией 50 кэв в трех щелочно-галогидных фосфорах. Для NaI и NaCl на этих рисунках в качестве сравнения изображены также кривые отражения  $R$ , характеризующие поглощение в основной решетке.

Видно, что в области малых энергий имеется хорошее соответствие между спектрами поглощения и спектрами характеристических потерь электронов. Отсюда следует, что характеристические потери электронов связаны с превращением энергии электронов в элементарные возбуждения решетки типа экситонов и электронно-дырочных пар. Полосы поглощения, соответствующие этим элементарным возбуждениям, рассмотрены нами в предыдущей части курса.

Однако наиболее интенсивный максимум в спектре характеристических потерь в этих кристаллах невозможно объяснить такими индивидуальными элементарными возбуждениями решетки, как экситоны или электронно-дырочные пары.

Оказывается, что в случае, когда кулоновские связи между электронами решетки настолько существенны, что передаваемая порция энергии распределяется между множеством свободных электронов решетки, из которых каждый увеличивает свою энергию на малую величину, появляется коллективное колебание

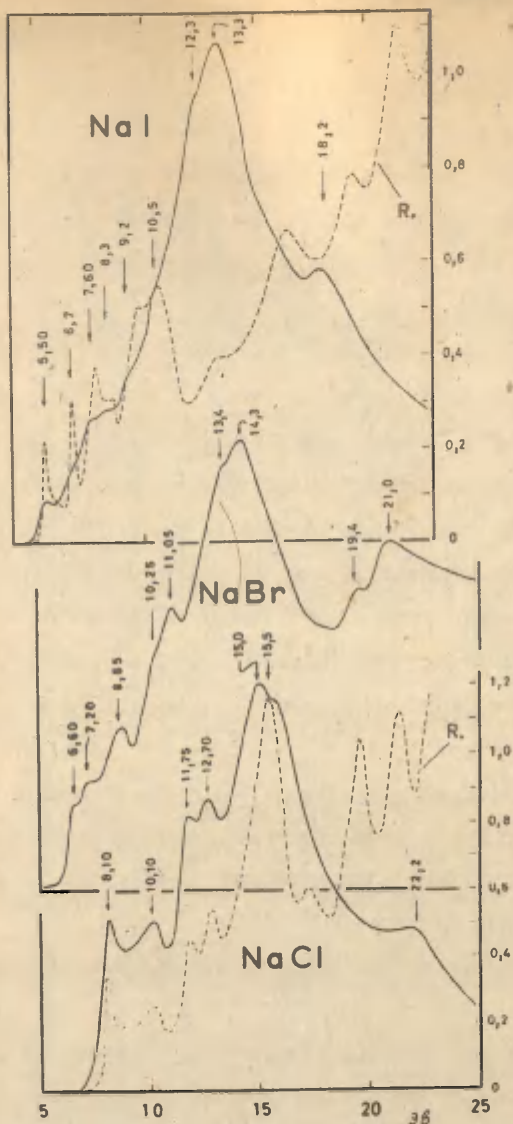


Рис. 16. Спектральное распределение характеристических потерь (сплошная линия) и оптического поглощения (пунктирные кривые) для  $\text{NaI}$ ,  $\text{NaBr}$  и  $\text{NaCl}$ .

этих электронов. Такое коллективное возбуждение называется плазмоном. Величина кванта этого коллективного колебания определяется формулой

$$\mathcal{E}_0 = \hbar \omega_p = \hbar (4\pi n e^2 / m)^{\frac{1}{2}}, \quad (12.1)$$

где  $\omega_p$  — частота колебаний плазмы,  $n$  — концентрация электронов,  $e$  и  $m$  заряд и масса электрона. В спектре характеристических потерь электронов в NaCl плазмонам соответствует максимум около 15,5 эв.

Дальнейшие более высокоэнергетические максимумы в спектре потерь связаны с переходами электронов в более высокие полосы проводимости, с переходами в точках, где волновой вектор отличается от нуля или также участием в процессе поглощения более низких заполненных зон.

2. Глубина проникновения и вторичные электроны. Из вышеприведенного рисунка видно, что ускоренные электроны теряют энергию порциями, равными по величине энергии элементарных возбуждений решетки. Если такая потеря энергии происходит при прохождении каждой атомной поверхности, то легко убедиться, что электрон теряет свои энергии уже в тонком приповерхностном слое люминофора. Глубины проникновения электронов в вещество увеличивается с увеличением энергии электронов. В качестве иллюстрации приведен рис. 17. Практически глубину проникновения можно определить из данных глубины окраски, так как в щелочно-галогидных кристаллах легко установить F-центры, образованные за счет потери энергии электронов.

Из рисунка 17 следует, что катодолуминесценция возбуждается в очень тонком приповерхностном слое. В случае боль-

шой плотности тока возбуждения или при длительном возбуж-

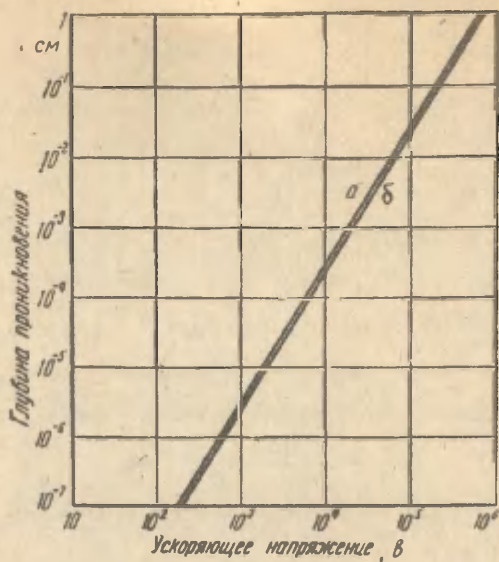


Рис. 17. Глубина проникновения электронов для сульфида цинка ( $\alpha$ ) и ортосиликата цинка ( $\delta$ ) в зависимости от ускоряющего напряжения.

дении поверхность люминофора заряжается так как люминофоры являются обычно плохими электропроводниками. Для устранения заряда поверхность люминофора покрывается тонким заземленным токопроводящим слоем.

В потоке электронов, отраженных от поверхности бомбардируемого тела или проходящих через тонкий слой данного тела, можно выделить три основные группы электронов. К первой группе относятся электроны, претерпевшие лишь упругие

столкновения. Их энергия не изменяется. Вторая группа включает электроны, потерявшие при одном или при многих неупругих столкновениях различные порции энергии. При выходе из слоя люминофора они обладают энергией, варьирующейся в пределах от нуля до энергии, близкой к энергии первичных электронов, падающих на люминофор.

В результате передачи энергии электронов возбуждения решетке люминофора в ней образуются свободные электронно-дырочные пары и экситоны. Часть электронов, генерируемых таким образом в люминофоре, может обладать достаточной энергией для того, чтобы выйти из поверхности кристалла. Эти вторичные электроны составляют третью группы электронов, обнаруживаемых в потоке электронов, вылетающих с поверхности кристалла при электронной бомбардировке. Число вторичных электронов может намного превышать число первичных электронов, так как каждый из первичных электронов производит много актов ионизации. Коэффициентом вторичной электронной эмиссии называется величина

$$\sigma = N_c / N_p \quad (I2.2)$$

Здесь  $N_c$  - число вторичных электронов,  $N_p$  - число первичных электронов. На рис. 18 показана зависимость  $\sigma$  для NaCl от энергии первичных электронов при разных температурах (кривые 1 - 4). Энергия вторичных электронов мала, порядка 3 - 5 эв. Поэтому потери энергии за счет выделения вторичных электронов незначительны и не превышают обычно 1 % энергии падающего пучка.

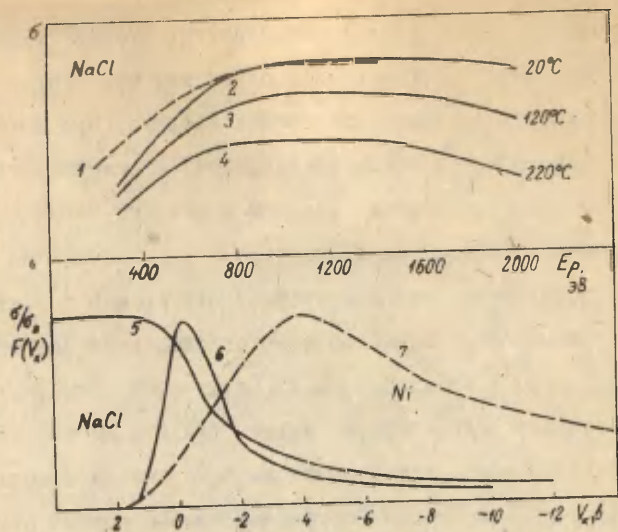


Рис. 18. Кривые 1 - 4 - зависимость коэффициента вторичной эмиссии от энергии первичных электронов при разных температурах: 1, 2 - 20°C (получены разными авторами); 3 - 120°C; 4 - 220°C; 5 - зависимость задержки вторичного тока  $F(V_k)$ , 6 - зависимость распределения вторичных электронов  $\sigma$  от напряжения для NaCl; 7 - то же для Ni.

## § 2. Основные свойства катодолминесценции

I. Зависимость катодолминесценции от ускоряющего напряжения. Катодолминесценция возбуждается обычно в электроннолучевой трубке (см. рис. 19). Вылетающие из катода

электроны ускоряются в поле, приложенном между катодом и анодом, фокусируются и, падая на люминесцентный экран, обуславливают появление катодolumинесценции. Рассмотрим подробнее работу экрана.

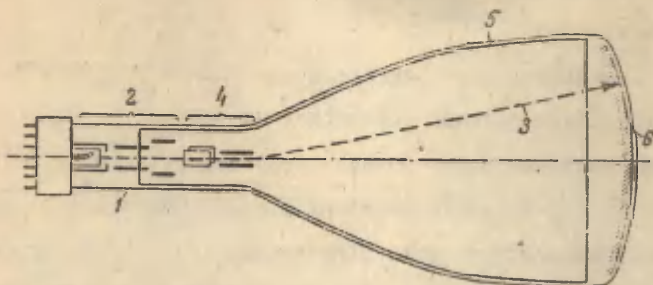


Рис. 19. Электроннолучевая трубка. 1 - стеклянный баллон трубки, 2 - электронная пушка, 3 - электронный пучок, 4 - управляющие электронный пучек пластины, 5 - проводящий слой графита на боковой поверхности баллона, 6 - катодolumинесцирующий экран электроннолучевой трубки.

Все катодolumинофоры являются диэлектриками или полупроводниками с высоким удельным сопротивлением. При облучении таких экранов пучком электронов на них накапливается электрический заряд, ибо поверхностная проводимость слишком мала для его удаления. Однако накопление заряда регулируется вторичной электронной эмиссией. Действительно, при малых ускоряющих напряжениях, когда величина  $\sigma$  меньше единицы, число вылетающих из экрана электронов меньше, чем

число прилетающих. Таким образом на поверхности накапливается отрицательный заряд. Под действием этого образуется, задерживающее поле. Если задерживающее поле достаточно велико, то возбуждающие электроны вообще не могут достигнуть экрана. Появившееся при включении возбуждения яркое свечение в таком случае со временем убывает и может совсем исчезнуть.

Стабильную катодолуминесценцию можно получить только начиная с тех величин ускоряющих напряжений, при которых коэффициент вторичной эмиссии становится равным единице. Если  $\beta > 1$ , то число уходящих с поверхности экрана электронов компенсирует число прилетающих к экрану электронов, и возможна стабильная работа катодолучевой трубки. С увеличением ускоряющего потенциала энергия возбуждающих электронов увеличивается, увеличивается также глубина проникновения электронов в материал экрана. Таким образом коэффициент вторичной эмиссии вновь становится меньше единицы (см. рис. 18).

Выход катодолуминесценции в области стабильной работы экрана мало зависит от ускоряющего напряжения. На рис. 20 показана зависимость энергетической отдачи тонкого экрана от ускоряющего напряжения. Медленный рост выхода обусловлен уменьшением объемной плотности возбуждения. Спад выхода при больших ускоряющих напряжениях типичен для тонкопленочных катодолуминесцентных экранов, и он объясняется пролетом электронов возбуждения через экран.

Из вышеприведенного не следует делать вывод, что катодолуминесценцию нельзя возбуждать при малых ускоряющих

напряжениях. Применяя специальные меры, например, используя импульсное возбуждение, можно возбудить свечение люминофоров с энергией электронов, равной или даже меньшей ширины запрещенной зоны. В качестве примера на рис. 21 приведена зависимость выхода катодолуминесценции  $ZnO$  от ускоряющего напряжения. Видно, что выход растет ступенками. При этом период роста выхода хорошо совпадает с шириной запре-

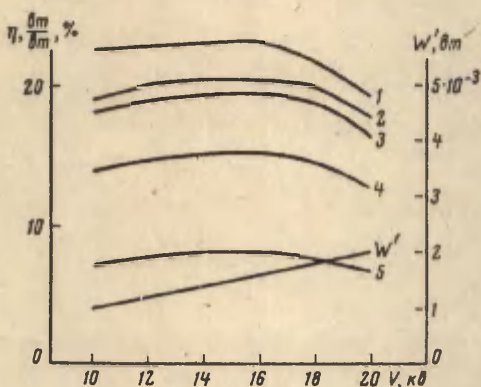


Рис. 20. Зависимость энергоотдачи экранов от величины ускоряющего напряжения. Плотность тока  $10^{-7}$  а/см<sup>2</sup>. 1 -  $ZnS-Ag$  ; 2 -  $ZnS \cdot CdS-Ag, Lu$  ; 3 -  $ZnS \cdot CdS-Ag, Al$  ; 4 -  $ZnS-Tu$  ; 5 -  $Sr_3(PO_4)_2-Eu$  ;  $W'$  - ход мощности электронного пучка.

щенной зоны. Видимо, основные потери энергии ускоряющихся электронов в данном веществе обусловлены переводом валент-

ных электронов  $ZnO$  в зону проводимости.

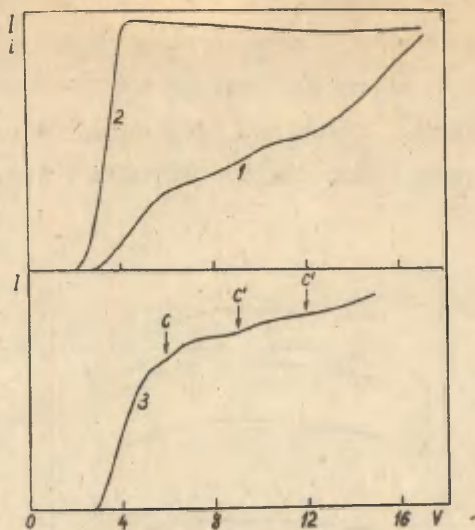


Рис. 21. Зависимость интенсивности катодолуминесценции (1), тока через экран (2) и относительного выхода (отношение яркости люминесценции к величине тока через экран) (3) для  $ZnO$  от ускоряющего напряжения.

## 2. Зависимость катодолуминесценции от плотности тока.

При катодолуминесценции можно достичь значительно более высоких плотностей возбуждения, чем в случае фотовозбуждения. При малых плотностях потока возбуждающих электронов яркость растет пропорционально току возбуждения (рис. 22). Насыщение яркости свечения с увеличением плотности возбуждения наблюдается у всех фосфоров почти при одинаковых

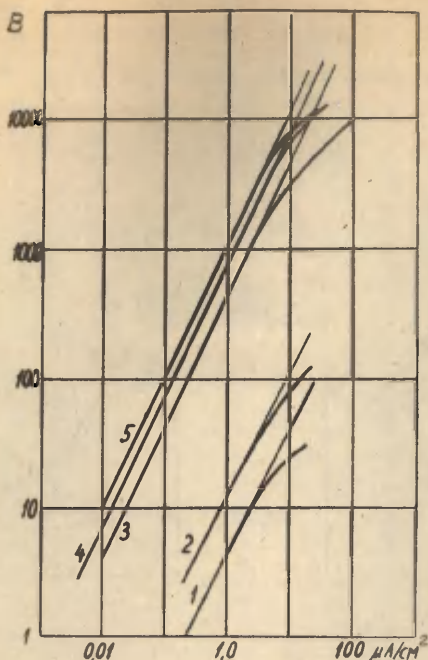


Рис. 22. Зависимость яркости свечения разных катодолюминофоров от плотности тока при постоянном ускоряющем напряжении. 1 -  $\text{CaWO}_4$ ,  $V = 10$  кв; 2 -  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{-Mn}$ ,  $V = 10$  кв; 3 -  $\text{ZnCdS-Ag}$ ,  $V = 4,5$  кв; 4 -  $\text{ZnS-Ag}$ ,  $V = 4,5$  кв; 5 -  $\text{CaWO}_4$ ,  $V = 4,5$  кв.

значениях плотности потока возбуждающих электронов. Для наглядности приведен рис. 23, где изображены кривые зависимостей энергоотдач разных катодоллюминесцирующих тонких экранов от плотности потока возбуждающих электронов. В слу-

чае толстых слоев выход катодолуминесценции начинает уменьшаться уже при более низких плотностях тока возбуждения (см. рис. 24).

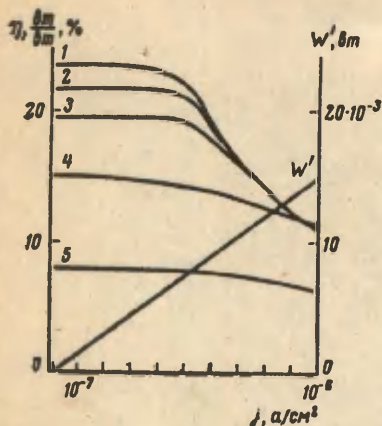


Рис. 23. Зависимость энергоотдачи свечения тонких экранов от плотности тока. 1 -  $ZnS-Ag$ ; 2 -  $ZnS-CdS-Ag, Lu$ ; 3 -  $ZnS-CdS-Ag, Al$ ; 4 -  $ZnS-Tu$ ; 5 -  $Sr_2(PO_4)_2-Eu$ ;  $W'$  - ход мощности электронного пучка.

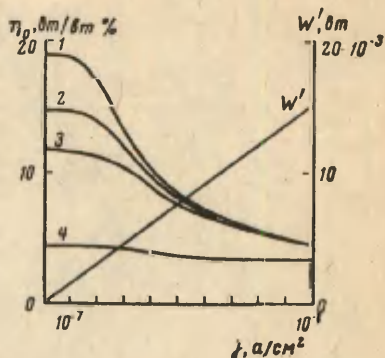


Рис. 24. Зависимость эффективности свечения толстых слоев люминофоров от плотности тока. 1 -  $ZnS-Ag$ ; 2 -  $ZnS-CdS-Ag, Al$ ; 3 -  $ZnS-Tu$ ; 4 -  $Sr_2(PO_4)_2-Eu$ ;  $W'$  - ход мощности электронного пучка.

Уменьшение выхода может быть обусловлено тремя причинами: 1) насыщением центров свечения из-за высокой плотности возбуждения; 2) увеличением тормозящего электри-

ческого поля, созданного стационарным зарядом на поверхности люминофора; 3) повышением температуры работающего слоя, вызывающим температурное тушение.

Насыщение центров свечения различных фосфоров при одной и той же плотности тока невозможно, в связи с чем насыщение выхода, изображенное на рисунках 22 - 24, не может быть обусловлено насыщением центров свечения.

Температурное тушение катодолуминесценции начинается обычно при более высоких температурах, чем температурное тушение этих же люминофоров при фотовозбуждении, что обус-

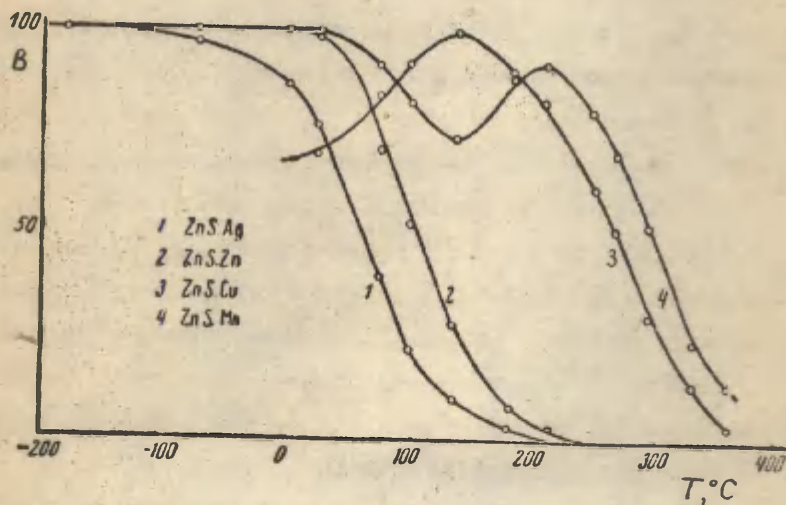


Рис. 25. Зависимость яркости свечения от температуры при возбуждении катодными лучами. 1 - ZnS-Ag; 2 - ZnS-Zn; 3 - ZnS-Cu; 4 - ZnS-Mn.

ловлено более высокой плотностью возбуждения при катодолюми-  
несценции. Термическая стабильность разных фосфоров су-  
щественно различается (см. рис. 25). Учитывая это, а так-  
же данные рис. 23 и 24, можно заключить, что основной при-  
чиной падения эффективности свечения при больших плотностях  
возбуждения является накопление заряда на поверхностилюми-  
нофора. Однако показано, что в некоторых случаях может про-  
явиться и истинное насыщение центров свечения.

3. Спектральные свойства катодолюминофоров. Спектры  
свечения типичных катодолюминофоров определяются активато-  
ром, и поэтому они малочувствительны к различным видам воз-  
буждения. В случае одноактиваторных фосфоров, в которых ак-  
тиватор сильно взаимодействует с решеткой, спектры свечения  
при различных видах возбуждения практически совпадают. Оче-  
видно, что в таком случае спектры свечения не зависят так-  
же от ускоряющего напряжения и от плотности тока (см. рис.  
26). Разработаны катодолюминофоры с различными цветами све-  
чения, охватывающими всю видимую область спектра. К таким  
фосфорам относятся, например, смешанные фосфоры  $ZnS-ZnSe$   
и  $ZnS-CdS$  с изменяющимся содержанием основного веществ-  
ва. На рис. 27 приведены данные о смещении максимума полосы  
свечения при изменении содержания  $ZnSe$  в  $ZnS$ .

Тот факт, что спектральный состав катодолюминесценции  
определяется активатором, подчеркивает, что в катодолюмино-  
форах существует довольно эффективный механизм передачи  
энергии возбуждения, которая поглощается преимущественно в

основной решетке, к атомам или ионам активирующей примеси.

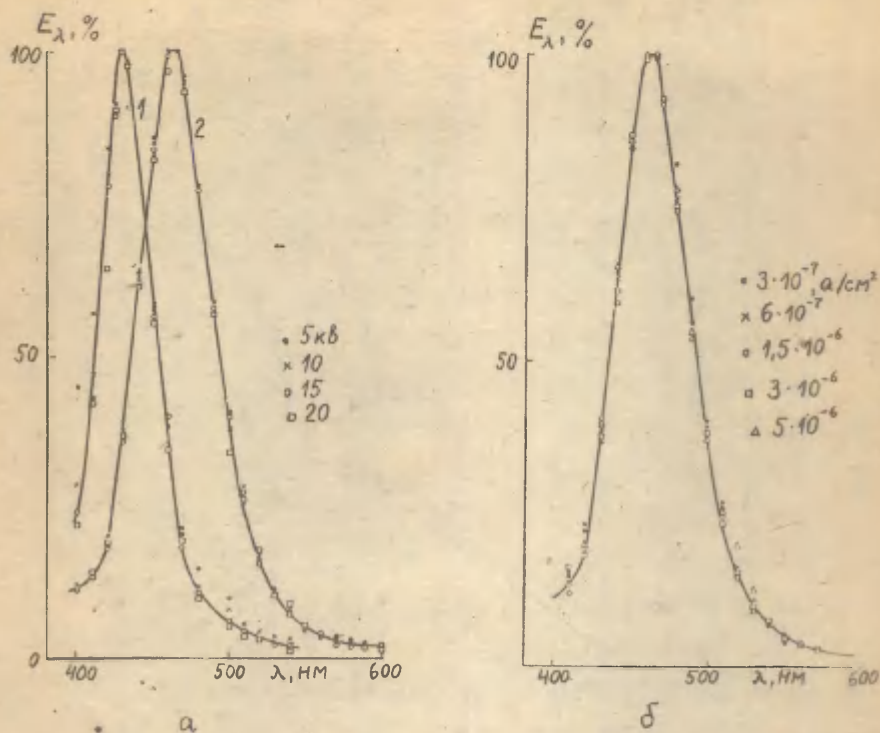


Рис. 26. а) Спектры свечения при разных ускоряющих напряжениях. 1 -  $Sr_3(PO_4)_2 \cdot Eu$ , 2 -  $ZnS \cdot CdS \cdot Ag, Al$ . Плотность тока  $10^{-7} \text{ a/cm}^2$ . б) Спектры свечения  $ZnS \cdot CdS \cdot Ag, Al$  при разных плотностях тока. Напряжение 5 кВ.

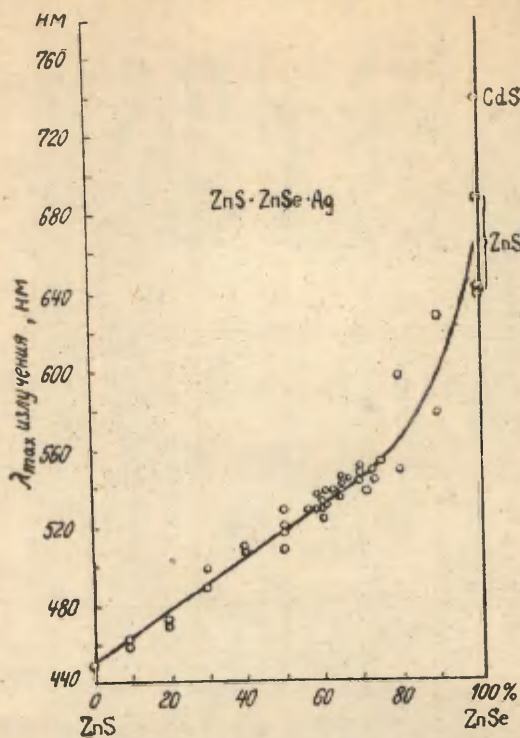


Рис. 27. Положение  $\lambda_{\text{max}}$  излучения ZnS-ZnSe-Ag при изменении содержания основных компонентов.

### § 3. О механизме свечения при катодо- возбуждении

#### I. О способах передачи энергии быстрых электронов.

Быстрые электроны, падая на катодолюминофор, передают ему свою энергию, в результате чего в кристалле образуются стабильные возбуждения, в основном электронно-дырочные пары, а также экситоны. Экситоны в технических катодолюминофорах типа  $ZnS$  при комнатной температуре не стабильны, их роль в катодолюминесценции может быть обнаружена только в таких фосфорах, в которых они при температуре исследования еще не распадаются. Представителями таких фосфоров являются, например, щелочно-галогидные фосфоры. В этих фосфорах при поглощении быстрых электронов возникают экситоны, которые, диффундируя в решетке, взаимодействуют с дефектами, передавая им свою энергию или распадаясь при столкновении с ними на электронно-дырочные пары. В результате такого взаимодействия происходят возбуждение центров свечения и захват электронов и дырок на центрах захвата или в люминофоре появляются свободные электроны и дырки.

Таким образом, миграция поглощенной в решетке люминофора энергии возбуждения к центрам свечения происходит в основном (по крайней мере, в технических катодолюминофорах) путем диффузии электронов и дырок по решетке. Отметим, что в некоторых классах фосфоров, очевидно, следует учитывать и возможность резонансного механизма передачи энергии к цент-

рам свечения. К таким фосфорам относятся, например, фосфоры, рассмотренные нами в § 3 главы X части II. Однако даже в этих случаях существенную роль может играть миграция электронов и дырок в кристалле.

В случае катодо- и радиовозбуждения в решетке образуется большое количество электронов с широким спектром энергии. Вероятность захвата или рекомбинации быстро движущегося электрона гораздо меньше вероятности для медленных электронов. Поэтому перед локализацией или рекомбинацией быстрые электроны превращаются в медленные, передавая некоторое количество энергии решетке. Это приводит к уменьшению выхода. Ниже будут рассмотрены несколько подробнее эти, а также некоторые другие возможные причины уменьшения выхода катодолуминесценции.

2. Термолизация. Горячие электроны и дырки, образованные при катодовозбуждении, быстро теряют свою лишнюю энергию и превращаются в обычные тепловые электроны зоны проводимости и дырки валентной зоны. Этот процесс превращения горячих носителей тока в тепловые называется термолизацией. По оценкам некоторых авторов, термолизация длится около  $10^{-12}$  сек. Схематически процесс термолизации показан на рис. 28.

Рассмотрим несколько подробнее, но в упрощенном виде, проблему энергетических потерь при термолизации.

Энергия быстрого электрона (дырки) выражается формулой

$$\mathcal{E}(p_0) = \frac{p_0^2}{2m_e} \quad (12.3)$$

Здесь  $p_0$  - квазиимпульс электрона,  $m_e$  - эффективная масса

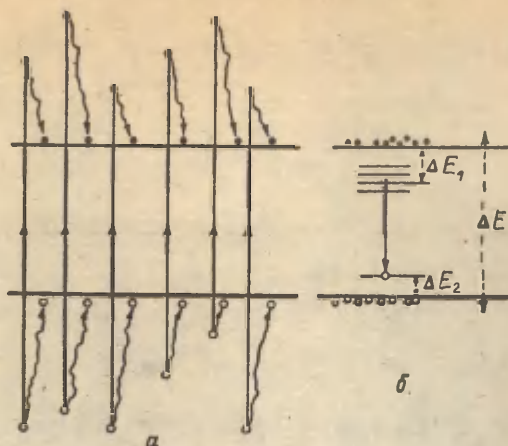


Рис. 28. Процесс термализации электронов (а) и возникновение стоковских потерь при свечении кристаллофосфоров (б).

электрона. Энергия отсчитывается от дна зоны. После ионизации образуются дополнительно две частицы; электрон с импульсом  $p_{e_2}$  и дырка с импульсом  $p_k$ , импульс начального электрона после удара равен  $p_{e_1}$ . По законам сохранения имеем

$$p_0 = p_{e_1} + p_{e_2} + p_k, \quad (12.4)$$

$$\varepsilon(p_0) = \varepsilon(p_{e_1}) + \varepsilon(p_{e_2}) + \varepsilon(p_k) + \Delta E, \quad (12.5)$$

где  $\Delta E$  - ширина запрещенной зоны.

Пороговая энергия ионизации определяется условием

$$\varepsilon_{ie} = \varepsilon_{\min}(p_0) \equiv \min \left\{ \varepsilon(p_{e_1}) + \varepsilon(p_{e_2}) + \varepsilon(p_k) + \Delta E \right\}. \quad (12.6)$$

Условие минимума правой части приводит к тому, что на пороге

$$\nabla \varepsilon(p_e) = \nabla \varepsilon(p_{e_2}) = \nabla \varepsilon(p_h) = v. \quad (12.7)$$

Следовательно, скорости всех конечных частиц одинаковы. Из этих формул следует, что

$$\varepsilon_{ie} = \Delta E \left( 1 + \frac{m_e}{m_e + m_h} \right). \quad (12.8)$$

Если эффективные массы электрона и дырки равны, то из (12.8) следует, что  $\varepsilon_{ie} = \frac{3}{2} \Delta E$ . Электроны зоны проводимости, энергия которых меньше  $\varepsilon_{ie}$ , не могут принимать участия в процессе размножения. Из приведенных рассуждений видно, что в процессе термолизации достаточно большая доля энергии электронов превращается в тепловые колебания решетки. Замедление быстрых электронов происходит за время, в несколько порядков меньшее времени, за которое испускается квант люминесценции.

2. Стоксовские потери. Стоксовские потери обусловлены тем, что при электронном переходе в центре свечения освобождается квант с энергией, меньшей, чем энергия термолизированных электронов и дырок. Величину стоксовских потерь при катодолуминесценции можно охарактеризовать величиной

$$\Delta E_{cm} = \Delta E + 2kT - E_m. \quad (12.9)$$

В этой формуле  $E_m$  — энергия, соответствующая максимуму спектра катодолуминесценции. Величину  $2kT$  получим, если учтем, что термолизированные электроны и дырки в зоне про-

водимости и в валентной зоне обладают средней энергией  $\kappa T$ . В таблице 6 приведены некоторые значения стоковских потерь для ZnS-фосфоров. При вычислении стоковских потерь мы пренебрегли величиной  $\kappa T$ , так как она по сравнению с  $\Delta E$  и  $E_m$  в данном случае мала.

Из таблицы видно, что стоковские потери в цинксульфидных фосфорах достаточно большие. В случае щелочно-галогидных фосфоров, когда ширина запрещенной зоны намного больше, стоковские потери еще больше.

Таблица 6

Фосфоры	ZnS	ZnS-Ag	ZnS-Tl	ZnS-Cu	ZnS-Mn
$\Delta E, \text{эВ}$	3,70	3,70	3,70	3,70	3,70
$E_m, \text{эВ}$	2,77	2,90	2,61	2,38	2,12
$\Delta E_{cm}, \text{эВ}$	0,93	0,80	1,09	1,32	1,58
$E_m / \Delta E$	0,75	0,78	0,70	0,64	0,57

3. Миграционные потери. Тушение. При катодном возбуждении основная доля энергии первичных электронов передается электронам основной решетки, и до появления свечения происходит достаточно длительная миграция энергии по решетке. Во время этой миграции электроны и дырки могут передавать свою энергию центрам тушения. Но даже в том случае, если энергия передается центрам свечения, она может быть израсходована в виде безызлучательного перехода в центре свечения. Эти виды

потерь одинаковы для разных видов люминесценции и в основном были подробно рассмотрены в предыдущих главах.

4. О выходе катодолюминесценции. Выход катодолюминесценции определяется различными видами потерь, рассмотренными нами выше. Общее выражение выхода катодолюминесценции  $\eta$  можно представить в виде произведения

$$\eta = \eta_T \cdot \eta_3 \cdot \eta_{ст} \cdot \eta_M \quad (12.10)$$

Здесь  $\eta_T$  - выход, при котором учитывались потери только за счет термализации,  $\eta_3$  - выход с учетом потерь только за счет вторичной эмиссии электронов,  $\eta_{ст}$  - выход с учетом потерь только за счет стоксовских потерь и  $\eta_M$  - выход с учетом потерь только за счет миграционных потерь и тушения.

Наиболее существенная доля потерь обусловлена термализацией. Проведены некоторые теоретические оценки, по которым  $\eta_T \approx 0,35$ . Следующий, более существенный вид потерь обусловлен стоксовскими потерями. Стоксовские потери, как мы это видели выше, существенно зависят от выбора вещества и активатора. В благоприятных условиях можно принять  $\eta_{ст} = 0,8$ . Коэффициент отражения первичных электронов с учетом вторичной эмиссии равен примерно  $\eta_3 = 0,9$ . Потери на тушение и миграционные потери вообще малы, можно полагать  $\eta_M = 0,9$ .

Из вышеприведенных рассуждений вытекает, что для катодолюминесценции  $\eta \approx 25\%$ . Это соответствует экспериментальным данным. При выборе подходящих люминофоров выход катодолюминесценции можно увеличивать на 5 - 10%.

#### § 4. Некоторые технические проблемы катодо- люминесценции

Катодолюминесценция является в настоящее время одним из наиболее широко применяемых видов люминесценции. Катодолюминесценцию, возбуждаемую низкоэнергетическими электронами (100 - 300 эв), используют, например, в индикаторных лампах для радиоаппаратов. Телевизионные приемные трубки являются, видимо, наиболее распространенными катодолюминесцентными устройствами. Существует много разновидностей телевизионных трубок. Очень широко используются также различные катодолучевые трубки. Экраны таких трубок имеют различные свойства в зависимости от их назначения. Для получения изображения быстрых однократных процессов применяют, например, экраны с длительным послесвечением. Известны также запоминающие катодолучевые трубки. Особую проблему представляет собой процесс изготовления трубок для цветного телевидения. Катодолюминесцентные экраны применяются также в электронных микроскопах и в радарных устройствах. Катодолюминесцентный экран является также неотъемлемой частью электроннооптических преобразователей различных типов.

Для изготовления катодолюминесцентного экрана следует выбрать люминофор, обладающий большой стойкостью по отношению к бомбардировке катодными лучами. Разные классы люминофоров существенно различаются по этому признаку. На рис. 29 в качестве примера приведена зависимость интенсивности лю-

минесценции от времени облучения, измеренная для щелочно-галогидного люминофора. Выгорание под действием катодных лучей гораздо меньше у люминофоров на основании  $ZnS$ , а также у силикатов и некоторых других фосфоров.

Экран телевизионной трубки является достаточно сложным и ответственным элементом. До нанесения люминофора поверхность стекла тщательно очищается. Люминофор подготавливается для экранов в зависимости от условий, которым должен со-

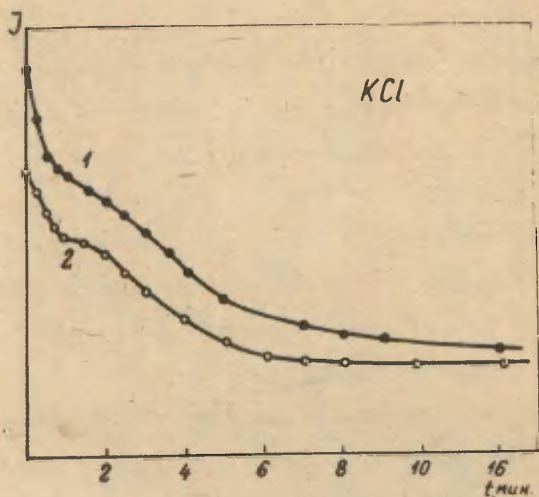


Рис. 29. Зависимость интенсивности люминесценции от времени возбуждения.  $E = 50000$  эв,  $j = 10^{-5}$  а/см<sup>2</sup>. 1 - фосфор  $KCl$ , 2 - фосфор  $KCl$ , предварительно рентгенизованный и затем обесцвеченный.

ответствовать прибор. Люминофор отмывается от плавня, выделяются фракции соответствующего гранулометрического состава.

Для нанесения люминофора на экран применяют различные методы. Многие из них применимы и для изготовления электролюминесцентных экранов. Люминофор можно наносить напылением на заранее нанесенный слой биндера или осаждать прямо из жидкости на поверхность стекла. Иногда применяют метод пульверизации смеси люминофора с биндером. От метода приготовления экрана зависит существенно его светоотдача. На рис. 30 приведены зависимости светоотдачи от напряжений для экранов, нанесенных различными способами. Видно, что биндер

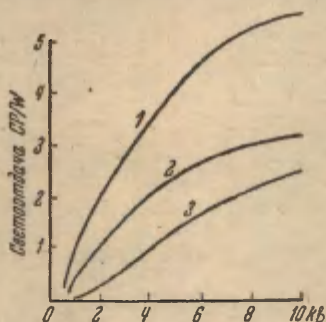


Рис. 30. Зависимость светоотдачи от ускоряющего напряжения для  $ZnCdS$ -фосфора: 1 — люминофор лежит свободно на металлической поверхности, 2 — люминофор нанесен на стекло из водной суспензии, 3 — люминофор закреплен на стекле с помощью растворимого стекла.

существенно понижает светоотдачу экрана. Однако прочное закрепление люминофора на экране также существенно.

После нанесения люминофора на подложку на люминофор наносят тонкий проводящий слой. Без такого слоя на экране будет накапливаться заряд. Проводящий слой должен быть очень тонкий, в противном случае он препятствует передаче энергии электронов люминофору. Кроме того, это металлическое покрытие увеличивает мощность светового потока в сторону, направленную к наблюдателю, благодаря своим отражающим способностям.

В последнее время нашли широкое применение тонкие сублимизированные экраны. Их достоинство заключается в возможности получить очень контрастные изображения из-за отсутствия многократного отражения в мелкокристаллическом покрытии.

Технология изготовления катодоллюминесцентных экранов очень сложна. С обзором разных способов изготовления катодоллюминесцентных экранов можно ознакомиться подробнее в книге А.В.Москвина "Катодоллюминесценция П".

## Задачи к главе XII

1. По данным рис. 16 определить частоту колебаний плазмы  $NaCl$  и концентрацию электронов плазмы.

2. Объяснить, каким образом контактная разность потенциалов может уменьшать пороговую величину энергии электронов для появления катодоллюминесценции (воспользоваться энергетической схемой p-n-перехода на границе металл-полупроводник!). Может ли пороговая энергия электронов для возбуждения катодоллюминесценции быть меньше ширины запрещенной зоны?

3. Вывести формулу (12.8).

4. Вычислить ошибку, которая допускается при нахождении стоксовских потерь, пренебрегая кинетической энергией электронов и дырок. Температура образца  $T = 400^\circ K$ . Для каких люминофоров пренебрежение кинетической энергией носителей при оценке стоксовских потерь недопустимо?

## ГЛАВА XIII

### ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ

#### § I. Общие сведения об электролюминесценции

В твердых телах под действием приложенного поля электроны могут получить дополнительную энергию и перейти в возбужденное состояние. Происходящая после этого рекомбинация свободных носителей тока с ионизированными центрами свечения не отличается в общем от рекомбинационного свечения, полученного при других видах люминесценции. Основное отличие электролюминесценции от других видов люминесценции состоит в процессе возбуждения.

Влияние электрического поля на люминесценцию было открыто уже в 1920 году Гудденом и Полем. Они показали, что под действием приложенного поля яркость фото-, рентгено- и радиолюминесценции может усиливаться или ослабляться. При включении поля появляется вспышка яркости. Эти явления относятся к электрофотолюминесценции (электрорадиолюминесценции и т.д.). Свечение, появляющееся при облучении электролюминесцирующего объекта возбуждающим светом, называют фото-электролюминесценцией.

Несколько лет спустя, в 1923 году О.В.Лосев обнаружил

свечение карбида кремния при прохождении через него тока. Этот вид электролюминесценции назывался инжекционной электролюминесценцией. В последнее время также пользуются названием электролюминесценция на  $p-n$  переходе. Электролюминесценция возникает в данном случае в результате рекомбинации электронов и дырок в области  $p-n$  перехода или в непосредственной близости от него при прохождении тока в прямом направлении через полупроводниковый диод. Работы в этой области привели в 1962 году к созданию полупроводникового лазера. Надо отметить, что электролюминесценцию на  $p-n$  переходе долгое время не изучали. Бурное развитие исследований в этой области началось около десять лет назад, и оно в основном связано с исследованиями в области физики полупроводников.

В 1936 году Дестрио открыл электролюминесценцию порошка, распределенного в диэлектрике конденсатора. Свечение такого порошка происходит в переменном электрическом поле. В случае применения постоянного поля возникает только вспышки при включении поля и при его выключении. На рис. 31 приведена схема порошкового электролюминесцентного конденсатора.

Распределенные в диэлектрике зерна люминофора не имеют контакта с электродами. Все процессы, имеющие определяющее значение для появления люминесценции, происходят в зернах (в изолированных монокристаллах) люминофора. Поэтому этот вид электролюминесценции часто называется также внутренней электролюминесценцией. В последнее время используются также

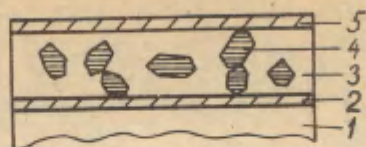


Рис. 31. Схема электролюминесцентного конденсатора.  
 1 - стекло; 2 - проводящий прозрачный слой;  
 3 - прозрачный диэлектрик; 4 - зерно люминофора; 5 - металлический слой.

названием предпробойная электролюминесценция. Как в случае электролюминесценции на  $p-n$  переходе, так и в случае предпробойной электролюминесценции процессы, ведущие к появлению свечения, являются типичными электронными процессами гетерогенных полупроводников. При этом свечение предпробойной электролюминесценции появляется при напряжениях, близких к пробивным.

## § 2. Электролюминесценция на $p-n$ переходе

I. Полупроводниковый диод. Контакт полупроводника с металлом или другим полупроводником обладает выпрямляющим свойством. В области контакта появляется искривление зон. Схема энергетических зон в области перехода металл-полупроводник (различные возможности переходов) приведена на рис. 32.

Рассмотрим сначала контакт двух кусков полупроводника, имеющего разный тип проводимости (например, контакт  $n$ -типа кремния с  $p$ -типом кремния). Энергетическая схема такого

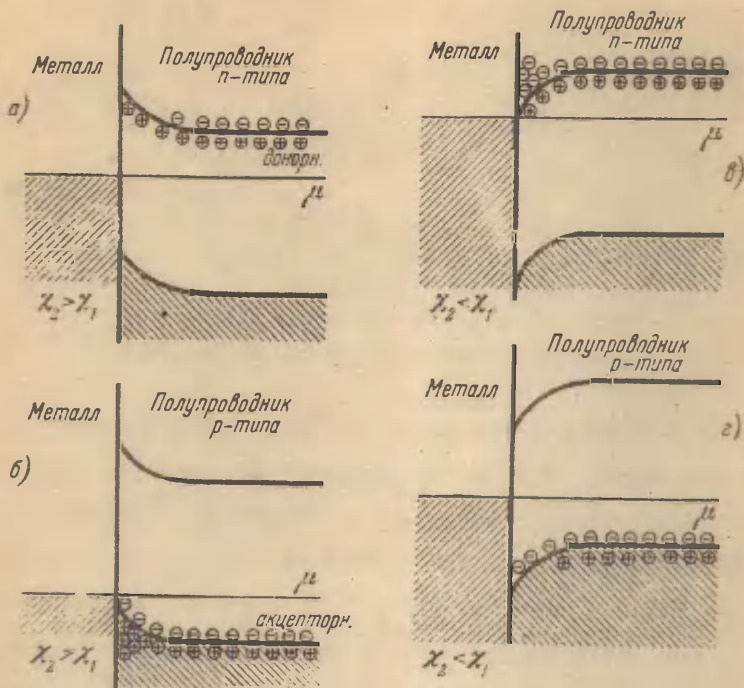


Рис. 32. Образование запирающих и антизапирающих переходов при контакте металла с полупроводниками различных типов.  $\chi_1$  и  $\chi_2$  - соответственно термодинамические работы выхода полупроводника и металла.

перехода изображена на рис. 33.

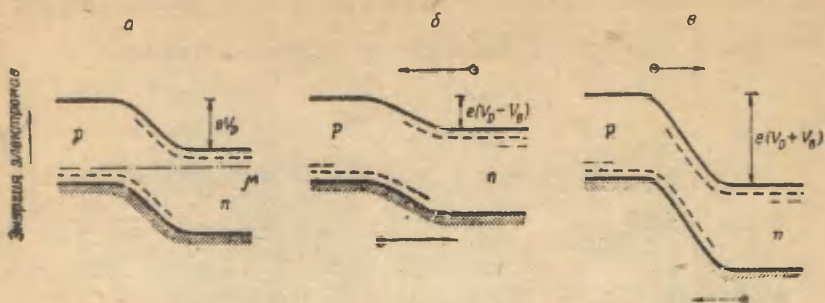


Рис. 33. Энергетические диаграммы для p-n перехода:  
 а - равновесное состояние; б - p-n переход включен в пропускном направлении; в - p-n переход включен в запиорном направлении.

В состоянии равновесия уровни Ферми обоих участков этого p-n перехода совпадают. Диффузия электронов из n-области в p-область и дырок из p-области в n-область затруднена ввиду потенциального барьера  $eV_D$ . Однако с приложением поля  $V_B$  в пропускном направлении (плюс на p-области перехода) потенциальный барьер уменьшается на  $eV_B$  и электроны и дырки диффундируют в область перехода. В этой области становится возможной рекомбинация электронов с дырками. Если такая рекомбинация сопровождается испусканием кванта излучения, то мы имеем дело с электролюминесценцией на p-n переходе.

В принципе инъекцию неосновных носителей тока с последующей их рекомбинацией с испусканием света можно осуществить и иными способами. Некоторые из них будут рассмотрены

ниже.

В формуле вольтамперной зависимости тонкого диода, не учитывает ни рекомбинации носителей тока, ни их генерации в  $p-n$  переходе.

Рекомбинация играет важную роль в толстых переходах. Для изготовления таких толстых диодов в образец очень чистого германия с почти собственной проводимостью посредством диффузии вводят, с одной стороны, большое число доноров, а, с другой, - акцепторов. Между  $n$ -областью и  $p$ -областью остается тонкая  $i$ -область, в которой концентрации электронов  $n_c$  и дырок  $p_c$  почти одинаковы. Такой переход называется  $p-i-n$  переходом. Если области переходов  $p-i$  и  $i-n$  достаточно резки, то там рекомбинации не наблюдается, а основная рекомбинация происходит в  $i$ -области. Зонная схема такого типа диодов, являющихся мощными диодами, представлена на рис. 34.

Ток через такой диод равняется сумме трех компонентов - электронного, дырочного и рекомбинационного токов. Выражение суммы электронного и дырочного токов  $j_0$  не отличается от выражения, полученного для тонкого  $p-n$  перехода,

$$j_0 = j_s \left( e^{\frac{eU}{kT}} - 1 \right). \quad (13.1)$$

Здесь  $U$  - приложенный на  $p-n$  переход потенциал,  $j_s$  - ток насыщения при обратном включении диода. Величина рекомбинационного тока

$$j_n = \frac{en_i d}{\tau_n} \exp\left(\frac{eU}{2kT}\right). \quad (13.2)$$

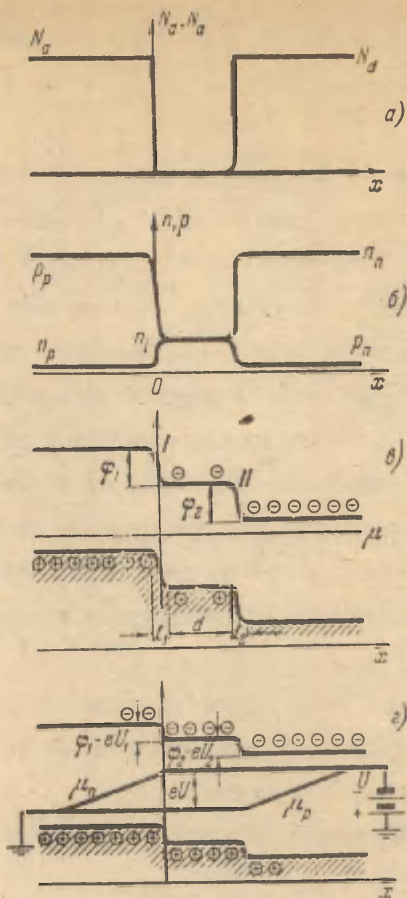


Рис. 34.  $p-i-n$  диод: а - распределение примесей; б - концентрация носителей в отсутствии тока; в - распределение потенциала; г - ход квазиуровней Ферми при прямом токе.

Здесь  $n_i$  - концентрация носителей в собственном полупроводнике,  $d$  - толщина  $i$ -области,  $\tau_{\text{вж}}$  - время жизни носителей тока, не зависящее от концентрации носителей. Для отношения  $j_n/j_0$  получено

$$j_n/j_0 = \frac{d}{3L_n} e^{\frac{\varphi_0 - eU}{kT}} \quad (13.3)$$

где  $L_n$  - диффузионная длина электронов в  $p$ -области.

Приведенные формулы справедливы до тех пор, пока основная часть приложенного напряжения падает на барьерах  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$ , т.е. пока  $eU$  меньше высоты барьера  $\varphi_0 = \varphi_1 + \varphi_2$ .

Рекомбинационный ток обычно мал по сравнению с омическим и диффузионным токами, даже если он составляет основную часть полного тока. Можно показать, что отношение рекомбинационного тока к омическому (в пропускном направлении) не превышает  $10^{-5}$  (при  $E_0 = 10^4$  в/см,  $U \approx 10^3$  см<sup>2</sup>/в-сек,  $L \approx 10^{-4}$  см и  $\tau \approx 10^{-6}$  сек.).

2. Электролюминесценция на  $p$ - $n$  переходе полупроводниковых материалов. В случае электролюминесценции на  $p$ - $n$  переходе напряжение, приложенное к диоду при пропускном направлении, служит только для транспорта носителей в область рекомбинации. Свободные носители тока генерируются вне области рекомбинации тепловыми колебаниями решетки. Поэтому выход такого типа свечения может быть значительным.

Из веществ и соединений элементов IV группы  $p$ - $n$  электролюминесценцию дают алмаз (5,6 эв)\*, кремний (1,21 эв\*),

\* В скобках ширина запрещенной зоны.

при 0°K), германий (0,785 эв\*, при 0°K) и карбид кремния (2,86 эв\*). В таблицах 7 и 8 приведены вещества типов A<sup>III</sup>B<sup>IV</sup> и A<sup>IV</sup>B<sup>III</sup>, из которых также многие дают инжекционную электролюминесценцию.

Таблица 7

	N	P	As	Sb
B	BN	BP (5,9)	BAs	BSb
Al	AlN	AlP (3,0)	AlAs (2,16)	AlSb (1,62)
Ga	GaN (3,3)	GaP (2,29)	GaAs (1,4)	GaSb (0,67)
In	InN	InP (1,29)	InAs (0,36)	InSb (0,17)

Таблица 8

	O	S	Se	Te
Zn	ZnO	ZnS (3,9)	ZnSe (2,7)	ZnTe (2,15)
Cd	CdO	CdS (2,4)	CdSe (1,74)	CdTe (1,80)
Hg	HgO	HgS	HgSe	HgTe (0,025)

Для получения p-n электролюминесценции надо, чтобы концентрация носителей в веществе была достаточно высокой. Вводимые в такой материал акцепторные или донорные примеси должны образовать там мелкие уровни. При этом не должно происходить компенсации примесей путем образования собственных дефектов. Такая самостоятельная компенсация вводимых примесей происходит, например, в полупроводниковых соединениях, в которых, наряду с ковалентной, проявляется и

ионная связь ( $ZnS, CdS$ ). Кроме того, для получения хорошей инжекционной электролюминесценции требуется хорошая подвижность носителей тока.

Спектр излучения  $p-n$  электролюминесценции определяется, в первую очередь, шириной запрещенной зоны. Однако, если в кристалле имеются примеси, образующие в запрещенной зоне глубокие акцепторные уровни, то дырки могут локализоваться на них и появляется излучение, соответствующее рекомбинации электронов с дырками, локализованными на акцепторных уровнях. Спектр излучения диода из  $GaAs$  (диод изготовлен диффузией цинка и бериллия при температуре около  $900^{\circ}C$ ) при малых токах и при комнатной температуре приведен на рис. 35.

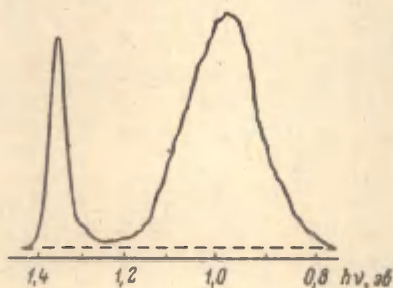


Рис. 35. Спектр излучения диода  $GaAs$  при  $293^{\circ}K$ .

Максимум около  $1,36$  эв соответствует переходу зона-зона. Некоторое смещение максимума в длинноволновую сторону обус-

ловлено реабсорбцией излучения в основном материале. Такая реабсорбция всегда появляется для излучения, соответствующего переходу зона-зона. Реабсорбция уменьшает выход и смещает полосу излучения в длинноволновую сторону. Полоса около 0,98 эв в спектре излучения GaAs соответствует рекомбинации на примесных акцепторных центрах. Более низкие акцепторные центры не могут при комнатной температуре принимать участия в излучательной рекомбинации, так как дырки с них освобождаются под действием тепловой энергии решетки.

При температуре 77°К, например, в спектре излучения у диода GaAs появляются еще полосы около 1,03 эв и 1,26 эв. Повышение температуры вызывает их температурное тушение.

Если ширина запрещенной зоны очень мала, то, в принципе, максимум полосы излучения может иметь большую энергию, чем ширина запрещенной зоны. В случае очень тонких p-n переходов, при которых реабсорбция мала, энергия максимума полосы излучения дается формулой

$$E_{\max} = \Delta E + 2kT. \quad (13.4)$$

Инжекционная электролюминесценция определяется рекомбинационным током в диоде. Многие измерения показали, что p-n электролюминесценция прямо пропорциональна току, проходящему через диод. На рис. 36 показана такая зависимость для GaAs. Видно, что линейность прекращается, начиная с определенного порогового значения тока. В нелинейной области в излучении появляются и развиваются лазерные свойства.

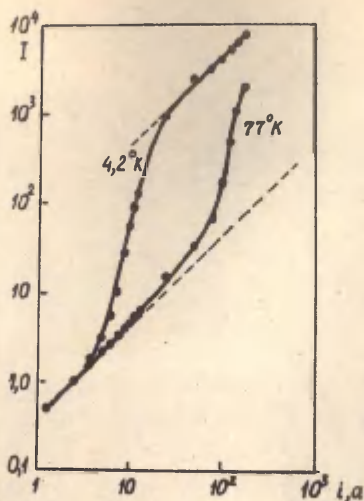


Рис. 36. Зависимость интенсивности излучения диода GaAs от тока возбуждения при разных температурах.

3. Об инжекционной электролюминесценции гетеропереходов. Гетеропереход образуется на контакте полупроводниковых материалов различного типа. Рассмотрим ниже весьма приближенно возможный механизм  $p-n$  электролюминесценции на примере трех разных вариантов гетеропереходов. Так как видимое рекомбинационное излучение получается обычно по модели Шена-Класенса, то полупроводник  $n$ -типа считаем заданным и варьируем вещество, образующее инжектирующий контакт. Первый вариант инжектирующего гетероперехода изображен на рис. 37. Ширина запрещенной зоны дырочного полупро-

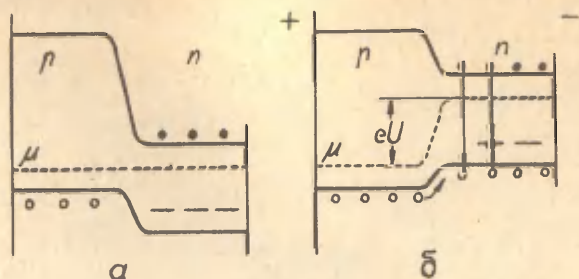


рис. 37. Эффективный эмиттер дырок: а - эмиттер в равновесном состоянии; б - эмиттер включен в пропускном направлении.

водника намного больше ширины запрещенной зоны электронного полупроводника. Если такой диод включен в пропускном направлении, то дырки диффундируют в  $\rho$ -полупроводник, локализуются на центрах свечения и рекомбинируют там с электронами из валентной зоны. Диффузия электронов в  $\rho$ -полупроводник затруднена ввиду наличия потенциального барьера.

К сожалению, пока неизвестны  $\rho$ -полупроводники с такой широкой запрещенной зоной, чтобы осуществить диод описанного типа, способный давать видимое излучение. На основе имеющихся полупроводниковых материалов легко изготовить диод, энергетическая схема которого описана на рис. 38. В этом переходе ширина запрещенной зоны дырочного полупроводника меньше ширины запрещенной зоны электронного полупроводника. При включении диода в пропускном направлении появляется диффузия

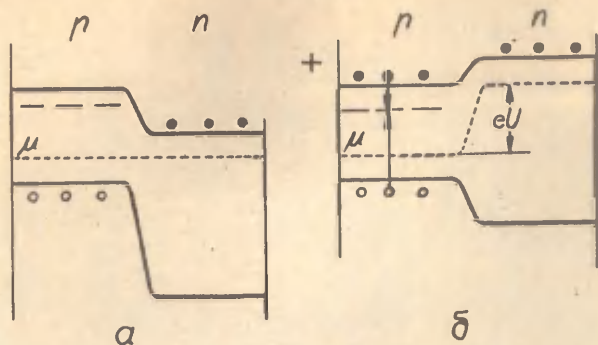


Рис. 38. Неэффективный эмиттер дырок: а - эмиттер в равновесном состоянии, б - эмиттер включен в пропускном направлении.

электронов из  $n$ -полупроводника в  $p$ -полупроводник. Дырки не могут диффундировать из  $p$ -полупроводника в  $n$ -полупроводник из-за имеющегося потенциального барьера. Следовательно, в  $n$ -полупроводнике излучательных рекомбинаций не происходит. В  $p$ -полупроводнике могут появиться рекомбинации зона-зона. Вероятность рекомбинации электронов зоны проводимости с дырками на акцепторных уровнях (свечение по модели Шена-Класенса) тем меньше, чем больше дырочная проводимость, т.е. чем больше акцепторных уровней не занято дырками.

По схеме, приведенной на рис. 38, эффективным может оказаться свечение по модели Ламбе-Клика. Электроны, продиффундирующие в  $p$ -полупроводник, сначала локализируются на

центрах захвата и потом осуществляется их рекомбинация со свободными дырками.

Третий вариант инжекционного перехода представлен на рис. 39. Такой переход образуется при контакте металличе-

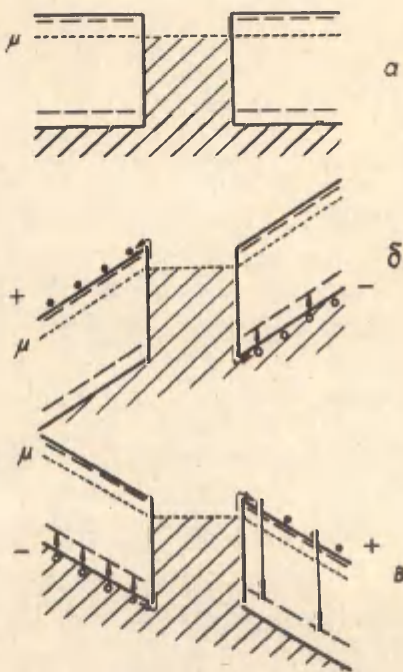


Рис. 39. Энергетическая схема металлического включения между двумя кусками изолятора (компенсированного полупроводника): а - состояние равновесия; б и в - картина зонной схемы в полях с различной полярностью.

кого включения в компенсированном полупроводнике (например, макрочастицы  $Cu$  в  $ZnS$ ). При приложении поля (рис. 39 б) появляется эмиссия электронов с металла в анодную область кристалла и дырок - в катодную область. Дырки локализуются на центрах захвата. После перемены полярности инжекция носителей происходит в обратном порядке (рис. 39 в) и становится возможной рекомбинация захваченных дырок с эмитированными в кристалл электронами. Люминесценция возможна только в переменном поле. Приведенный механизм является биполярным механизмом инжекции носителей и иногда его применяют для объяснения внутренней электролюминесценции.

4. Полупроводниковый лазер. Рассмотрим два энергетических уровня, I и 2, в поле излучения с частотой, соответствующей энергии перехода между этими уровнями. Переходы между этими уровнями определяются заселенностью этих уровней и Эйнштейновскими коэффициентами  $\omega_0$ ,  $\omega_{21}$  и  $\omega_{12}$ . Кроме того, число переходов зависит также от функции распределения фотонов  $f_\Phi$ . Число электронов на верхнем уровне (уровень 2) определяется функцией распределения  $f_2$ , число электронов на нижнем уровне (уровень I) - функцией  $f_1$ . Число дырок на уровне I равно  $1 - f_1$ . Число спонтанных переходов за I сек с излучением фотона (при одном из двух возможных направлений поляризации) равно  $\frac{1}{2} \omega_0 f_2 (1 - f_1)$ . Величина  $\omega_0$  - вероятность спонтанного перехода. Число переходов  $2 \rightarrow 1$ , индуцированных присутствием поля излучения с частотой  $\nu_{21}$ , равно  $\omega_{21} f_\Phi f_2 (1 - f_1)$ ; здесь  $\omega_{21}$  - ко-

коэффициент Эйнштейна для индуцированных переходов. Число поглощенных квантов равно  $\omega_{12} f_0 f_1 (1 - f_2)$ ; здесь  $\omega_{12}$  - вероятность поглощения, а  $(1 - f_2)$  - число дырок на уровне 2.

Нетрудно показать, что в случае, когда имеются свободные электроны и дырки, коэффициент поглощения полупроводника равен

$$\alpha = \alpha_0 (f_1 - f_2). \quad (13.5)$$

В случае, когда экстремумы зоны проводимости и валентной зоны находятся в одной и той же точке, например, если  $\vec{k} = 0$  ( $\text{InSb}$ ,  $\text{GaAs}$ ,  $\text{InP}$ ), при условии не очень сильного легирования  $\alpha_0$  вблизи края поглощения выражается формулой

$$\alpha_0 = \frac{e (2 \bar{m}^*)^{\frac{1}{2}} \sqrt{\hbar \omega - \Delta E}}{c n \hbar^2}. \quad (13.6)$$

Здесь  $n$  - показатель преломления, а

$$\frac{1}{\bar{m}^*} = \frac{1}{m_n^*} + \frac{1}{m_p^*}. \quad (13.7)$$

Величины  $m_n^*$  и  $m_p^*$  - эффективные массы электронов и дырок.

В обычных условиях верхние уровни всегда менее заполнены, чем нижние, т.е.  $f_2 < f_1$ . Вероятности  $f_2$  и  $f_1$  выражаются в следующем виде:

$$f_1 = \left( e^{\frac{\epsilon_1 - \mu}{kT}} + 1 \right)^{-1}, \quad f_2 = \left( e^{\frac{\epsilon_2 - \mu}{kT}} + 1 \right)^{-1}. \quad (13.8)$$

$\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$  - энергии уровней 1 и 2.

При условии  $f_2 < f_1$  наблюдается лишь спонтанное излуче-

ние. Однако осуществим также случай, когда  $f_2 > f_1$ . В этом случае коэффициент поглощения  $\alpha < 0$ , и по закону Бугера

$$\Phi = \Phi(0) e^{-\alpha l}$$

получаем, что падающая на такую среду волна излучения не ослабляется в этой среде, а, наоборот, усиливается.

Состояние в полупроводнике, при котором  $f_2 > f_1$ , называется состоянием с инверсионной заселенностью. В полупроводниковых лазерах инверсия заселенностей уровней создается инжекцией неосновных носителей через p-n переход. Схема GaAs p-n лазера и его фотография приведены на рис. 40. Лазер смонтирован на держателе полупроводникового транзистора. Маленькое деление на линейке равно 0,025 дюйма (= 0,635 мм).

Условие  $f_2 > f_1$  в случае полупроводникового лазера можно переписать в виде

$$f_n(\varepsilon_2) + f_p(\varepsilon_1) > 1, \quad (13.9)$$

где  $f_p = 1 - f_n$  является функцией распределения дырок в валентной зоне. Вероятности распределения  $f_n$  и  $f_p$  даются формулами

$$f_n = \left( e^{\frac{\varepsilon_n - \mu_n}{kT}} + 1 \right)^{-1}, \quad f_p = \left( e^{\frac{\Delta E + \varepsilon_p + \mu_p}{kT}} + 1 \right)^{-1}. \quad (13.10)$$

Здесь  $\varepsilon_n$  и  $\varepsilon_p$  - энергия электронов и дырок, а  $\mu_n$  и  $\mu_p$  - квазиуровни Ферми электронов и дырок, отсчитываемые от дна зоны проводимости. Из (13.10) и (13.9), учитывая, что

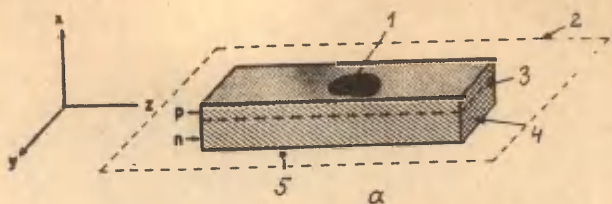


Рис. 40. а - схематический рисунок полупроводникового лазера; б - фотография одного из первых полупроводниковых лазеров. 1 - припаянный контакт; 2 - пластинка из золота; 3 - переход; 4 - расколотые концевые поверхности; 5 - свободные грани.

$\Delta E + \delta_n + \delta_p = \hbar\omega$ , получаем

$$\exp \left[ \frac{\mu_n - \mu_p - \hbar\omega}{kT} \right] > 1. \quad (13.11)$$

Следовательно, вынужденное излучение с частотой  $\omega$  появляется, если расстояние между квазиуровнями Ферми удовлетворяется условием

$$\mu_n - \mu_p > \hbar\omega. \quad (13.12)$$

Далее можно показать, что

$$\mu_n - \mu_p = \Delta E + \mu_N + \mu_P - (e_0 - eU) = eU. \quad (13.13)$$

Смысл формулы (13.13) можно понять из рис. 41. Величины  $\mu_N$  и  $\mu_P$  - расстояния до уровней Ферми в  $n$ - и  $p$ -областях, отсчитанных соответственно вверх от дна зоны

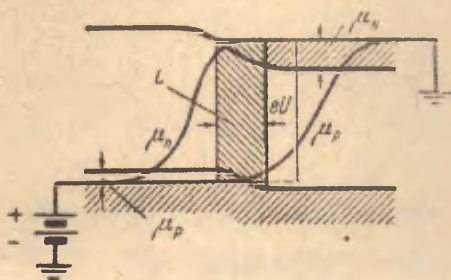


Рис. 41. Ход квазиуровней Ферми в лазере в рабочем режиме. Активная область заштрихована.

проводимости и вниз от вершины валентной зоны. Из условия (13.13) видно, что создание инверсии заселенностей возмож-

но в таких  $p$ - $n$  переходах, где  $\mu_N + \mu_P > 0$ . Это означает, что величины  $\mu_N$  и  $\mu_P$  должны быть положительными, т.е. концентрация носителей должна быть в  $p$ - и  $n$ -областях достаточно большой. С другой стороны, видно, что инверсия возникает лишь при достаточно больших напряжениях  $eU$ , превышающих  $\hbar\omega \approx \Delta E$ .

### § 3. Внутренняя (предпробойная) электролюминесценция

I. Основные экспериментальные данные по предпробойной электролюминесценции. Предпробойная электролюминесценция изучена больше всего на примере фосфора  $ZnS-Cu, Al$ . Цвет свечения этого фосфора может быть зеленым или синим в зависимости от соотношения  $Cu$  и  $Al$  и их концентрации. При увеличении частоты возбуждающего переменного поля в спектре свечения электролюминесценции  $ZnS-Cu, Al$  начинает доминировать синяя полоса. Это видно из рис. 42. Желтое свечение при электролюминесценции получается, если в диэлектрике электролюминесцентного конденсатора, схема которого дана на рис. 31, в качестве люминофора использовать  $ZnS-Mn$ .

Свечение такого конденсатора наблюдается при приложении к обкладкам конденсатора (из которых по крайней мере одна сделана из прозрачного проводящего материала, обычно из  $SnO_2$ ) переменного поля. Применяются различные виды поля. Наиболее употребляемые из них синусоидальное и импульсное поле. Возникающее свечение не является непрерывным, а из-

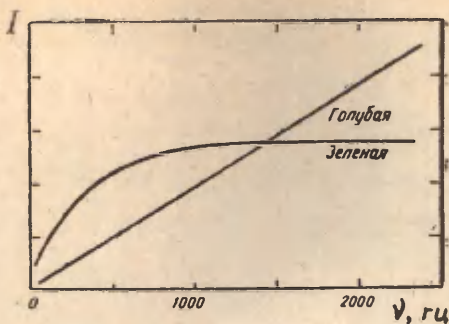


Рис. 42. Зависимость интенсивности синей и зеленой полос электролюминесценции  $ZnS-Cu$  от частоты приложенного поля.

меняется как функция приложенного поля. Наблюдающиеся вспышки света называются волнами яркости. Волны яркости изображены на рис. 43: кривые 1 - осциллограмма напряжения, кривые 2 - схематическое изображение свечения. Форма волны яркости существенно зависит от условий опыта. Вместе с волнами яркости появляются и волны тока.

Интенсивность свечения электролюминесценции резко зависит от приложенного к конденсатору поля. Эта зависимость лучше всего описывается формулой

$$B = B_0 e^{-\frac{\epsilon}{V}} \quad (I3.I4)$$

В этой формуле  $B_0$  и  $\epsilon$  - постоянные,  $V$  - амплитудное значение приложенного напряжения. Выполнение формулы (I3.I4)



а



б

Рис. 43. Форма напряжения (1) и волны яркости (2) в случае возбуждения синусоидальным (а) и импульсным (б) полем.

иллюстрируется рис. 44. Величина напряженностей поля, при которых появляется электролюминесценция, равна  $10^4 - 10^5$  в/см. Однако электролюминесцентные конденсаторы тонкие, толщиной 40 - 200 мкм, и поэтому удовлетворительную яркость (20 - 30 нит) можно получить приложением напряжения порядка 200 - 250 вольт.

Электролюминесценция существенно зависит и от температуры. Соответствующая зависимость показана на рис. 45.

Выход электролюминесценции низкий и его максимальное

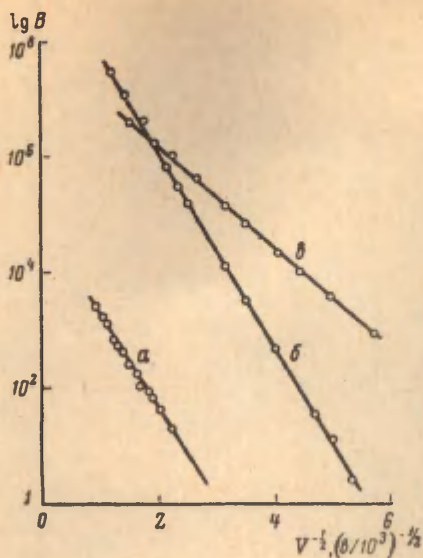


Рис. 44. Зависимость  $\lg B$  от  $V_0^{-1/2}$ : а -  $ZnS-Li_2S, Mn$ ; б -  $ZnS-Cu, Mn$ ; в -  $ZnS-Cu, Cl$ .

значение не превышает 1 - 2 %. Зависимость выхода от приложенного напряжения можно выразить формулой

$$\rho(V) = \frac{\alpha_3^0}{U^{3/2} \exp(\beta_1^0 V + \frac{\beta}{\sqrt{V}})} \quad (13.15)$$

В этой формуле  $\alpha_3^0$ ,  $\beta_1^0$ ,  $\beta$  - постоянные, не зависящие от напряжения. Экспериментально измеренная зависимость  $\rho(V)$

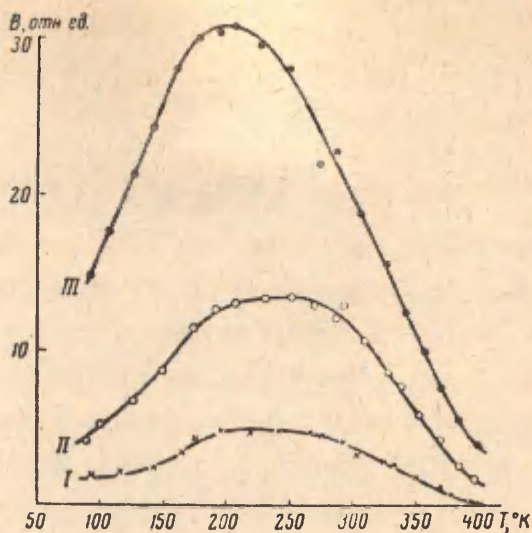


Рис. 45. Зависимость яркости электролюминесценции от температуры при различных напряжениях возбуждения  $V$  : I - 140 в; 2 - 210 в; 3 - 400 в.

представлена на рис. 46.

Следует отметить, что свет электролюминесценции испускается не одинаково во всем объеме зерна льминофора или кристалла, помещенного между обкладками конденсатора. Излучение появляется в отдельных точках объема, образующих в кристалле параллельные линии (см. рис. 47). Оказывается,

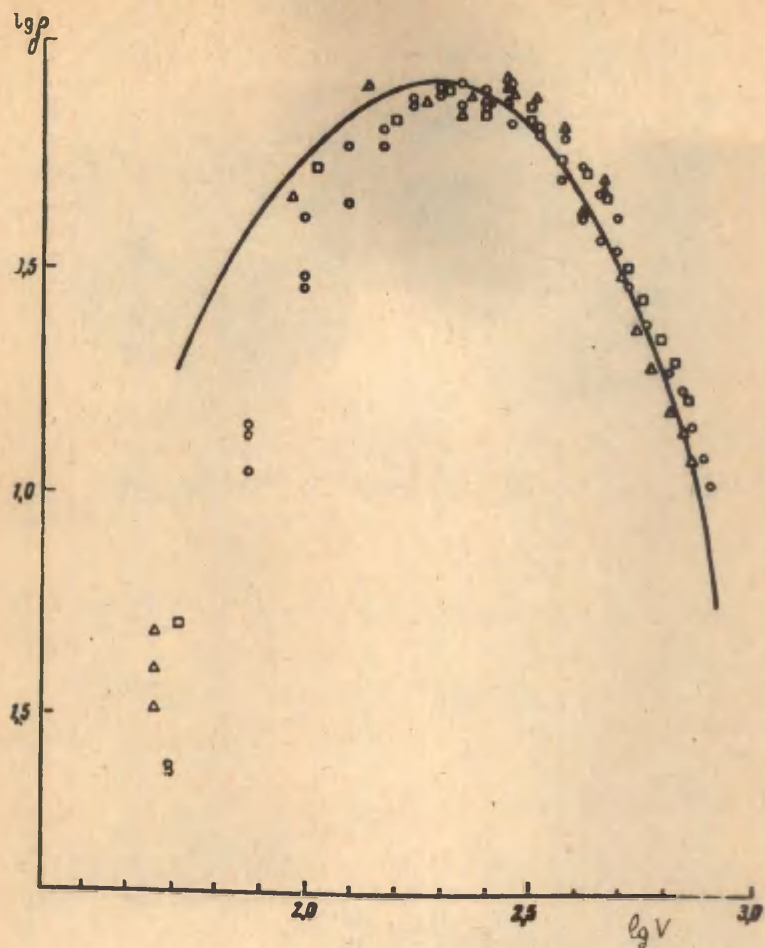


Рис. 46. Зависимость выхода электролюминесценции для различных фосфоров. (Сплошная кривая - теоретическая зависимость  $\phi(V)$ , точки - экспериментальные данные.)

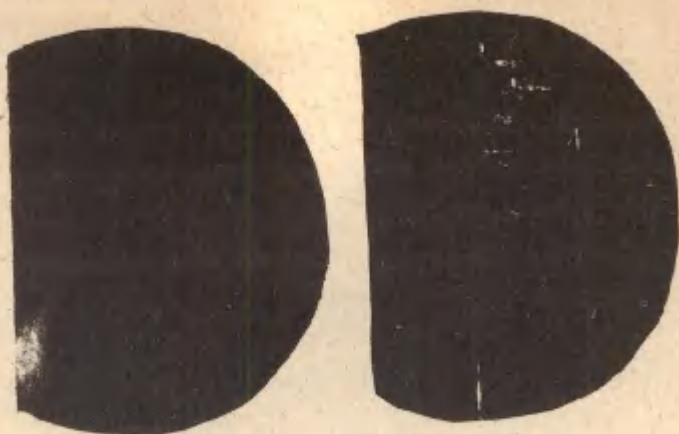


Рис. 47. Микрофотография электролюминесценции двух монокристаллов  $ZnS$ .

что волны яркости электролюминесценции, появляющейся в соседних точках на линиях электролюминесценции монокристаллов, находятся в противоположных фазах. В случае порошка яркие точки свечения наблюдаются в областях контакта зерен электролюминофора.

2. Основные этапы процесса электролюминесценции. Основными этапами процесса электролюминесценции являются, как и в случае фотолюминесценции, возбуждение, передача энергии возбуждения до места его высвечивания и рекомбинация. Однако, в отличие от фотолюминесценции, наличие высокого поля вносит в процесс свечения свои характерные признаки.

В случае  $p$ - $n$  электролюминесценции возбуждение (образование свободных носителей) происходит в основном теп-

ловыми колебаниями решетки. Область возбуждения, как правило, не совпадает с областью рекомбинации, и приложенное поле производит перемещение возбужденных носителей в область рекомбинации. Такой механизм может иметь место и в случае внутренней электролюминесценции, если инжекция происходит в  $p-n$  переходе внутри кристалла.

Однако мыслимы и другие способы возбуждения. В случае очень высоких полей может происходить и прямая инжекция электронов непосредственно из валентной зоны в зону проводимости — ионизация валентной зоны полем. Теория ионизации валентной зоны полем развита для выяснения механизма электронного пробоя диэлектриков. Чем больше ширина запрещенной зоны, тем больше должна быть напряженность, необходимая для ионизации. При несколько меньших напряженностях ионизируются центры свечения, при еще меньших напряженностях — донорные центры захвата.

Широко распространена теория возбуждения, согласно которой электроны в зоне проводимости ускоряются под действием приложенного поля до необходимой энергии и возбуждение происходит под действием столкновения такого горячего электрона с центром захвата или с электроном валентной зоны.

Если в результате такого столкновения происходит ионизация центра свечения или перевод электрона валентной зоны в зону проводимости, то число свободных электронов начинает быстро расти, так как электроны, попавшие в зону проводимости, в свою очередь могут приобрести в поле необхо-

диму для новых ионизаций энергию. Начинается лавинообразный рост электронов в зоне проводимости. Лавинный рост электронов приводит к пробоям материалов. Однако в электролюминесценции существуют различные причины, приводящие к тушению лавин. К таким причинам относятся рекомбинация носителей тока, рассеяние электронов на дефектах решетки и фононах, захват носителей тока, их выход из микроскопической области развития лавин и, наконец, также образование в кристалле внутреннего поляризованного поля, которое компенсирует внешнее приложенное поле. Все эти факторы делают предпробойный режим, в котором наблюдается внутренняя электролюминесценция, достаточно стабильным.

Для осуществления этого так называемого механизма ударной ионизации необходимо присутствие первичных свободных электронов в кристалле, способных ускоряться под действием приложенного поля. Часто предполагают, что источником этих первичных электронов являются мелкие донорные центры захвата, откуда электроны освобождаются теплом или под действием поля. Можно предположить также механизм инжекции первичных электронов на контакте внутри кристалла.

Различные экспериментальные факты свидетельствуют о том, что несмотря на малую область в кристалле, где происходит свечение, в процессе принимает участие гораздо большая часть кристалла. Первое включение поля не сопровождается вообще свечением. Во время первого включения происходит только возбуждение и объемное разделение электронов и дырок в кристалле. В кристалле образуется внутреннее по-

ляризационное поле, которое компенсирует внешнее приложенное поле. Свечение становится возможным после перемены полярности внешнего приложенного поля или после выключения поля. В последнем случае диффузия электронов обратно в область положительного объемного заряда (ионизованные центры свечения) происходит под действием внутреннего поляризованного поля. Распределение носителей тока в кристалле дано схематически на рис. 48. Положительный заряд локализован на ионизованных центрах свечения и поэтому малоподвижен. Электронный заряд локализован лишь частично.

Таким образом, из вышесказанного видно, что, кроме обычной диффузии электронов и дырок, которая всегда наблюдается при рекомбинационном свечении, в случае электролюми-

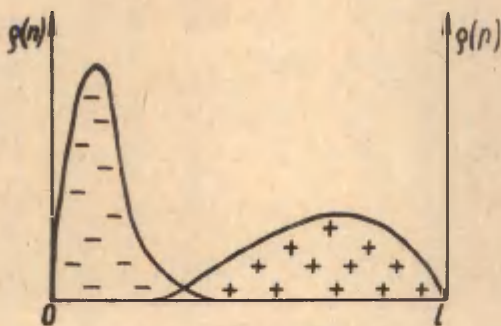


Рис. 48. Схематическое распределение объемного заряда в активном объеме кристалла электролюминофора длиной  $l$ .

несценции действует еще особый, свойственный ей механизм переноса энергии возбуждения в кристалле.

Рекомбинационный процесс в случае электролюминесценции не отличается существенно от рекомбинации при фотолуминесценции. Об этом свидетельствует совпадение спектров свечения веществ при электро- и фотовозбуждении. Однако, если рекомбинация происходит в области сильного поля, то и здесь могут проявиться некоторые своеобразия. Высокое поле, например, может оказывать некоторое влияние на расположение уровней центра свечения. Может измениться вероятность рекомбинации, высокое поле может также тушить свечение; действуя аналогично тепловым колебаниям и инфракрасному свету.

3. Возбуждение полем. Механизм Зинера. Энергия запрещенной зоны соответствует длинам волн электронов, удовлетворяющих условиям отражения Брэгга. Следовательно, ионизацию валентной зоны полем (эффект Зинера) можно толковать следующим образом. Под действием внешнего приложенного поля некоторые электроны валентной зоны ускоряются и длина волны их уменьшается. Поэтому условие Брэгга для этих электронов уже не выполняется, и они, вместо того, чтобы отражаться от потолка запрещенной зоны, оказываются в зоне проводимости.

Вычисленная на основании этой идеи вероятность выхода электрона в зону проводимости имеет вид:

$$\rho = \exp \left\{ - \frac{m a \Delta E^2}{4 \hbar e F} \right\}. \quad (13.16)$$

Здесь  $m$  - масса электрона в вакууме,  $a$  - постоянная решетки,  $e$  - заряд электрона,  $F$  - напряженность поля,  $\Delta E$  - ширина запрещенной зоны.

Более точное рассмотрение задачи можно провести, исходя из уравнения Шредингера:

$$\left\{ \frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} - U(\vec{r}) - e \vec{F} \cdot \vec{r} \right\} \Psi = 0 \quad (13.17)$$

Влияние внешнего поля учитывается членом  $e \vec{F} \cdot \vec{r}$ . Решение этого уравнения позволяет получить вероятность перехода из валентной зоны в зону проводимости в следующем виде:

$$\rho = \rho_0(\Delta E, F) e^{-a \frac{\Delta E^{3/2}}{F}} \quad (13.18)$$

Здесь  $\rho_0$  - функция, слабо зависящая от  $\Delta E$  и  $F$ , а величина  $a$  - постоянная.

Поля, требуемые для такой холодной эмиссии из валентной зоны через запрещенную зону, имеющую ширину в 3-4 эв (для  $ZnS$   $\Delta E = 3,9$  эв), весьма велики, и поэтому в процессе электролюминесценции непосредственный эффект Зинера маловероятен. Однако в случае тонких слоев, выдерживающих более высокую напряженность, возможность осуществления эффекта Зинера следует также иметь в виду.

Более вероятной является ионизация примесей полем. Если расстояние уровня примеси от зоны проводимости равно  $\Lambda$  эв,

то вероятность ионизации такого примесного уровня в кристалле  $ZnS$

$$p = 2 \cdot 10^7 \sqrt{\frac{m}{m^* A}} F e^{-7 \cdot 10^7 \sqrt{\frac{m^*}{m}} \frac{A^{3/2}}{F}} \quad (13.19)$$

Если  $A = 3$  эв, концентрация центров равна  $10^{17} \text{ см}^{-3}$ , а толщина образца  $ZnS$   $10^{-5}$  см, то эмиссионный ток величиной  $I$  а/см<sup>2</sup> получается при напряженности  $10^7$  в/см. Эмиссионный ток с доноров, имеющих глубину  $A = 0,1$  эв, будет иметь такую же величину при напряженности поля  $2 \cdot 10^4$  в/см.

Электролюминесценция в  $ZnS$  имеет оптимальное значение при концентрациях  $Cu$ , примерно в десять раз превышающих оптимальную концентрацию для фотолюминесценции. Показано, что при таких концентрациях меди она не одинаково растворяется в кристалле  $ZnS$ , а выделяется в некоторых местах кристалла в виде отдельной фазы  $Cu_2S$ , являющейся хорошим дырочным полупроводником. Предполагают, что электролюминесценция в  $ZnS$  связана именно с областями контакта  $Cu_2S$  и  $ZnS$ . В контактных областях образуются барьеры типа Мотта-Шоттки. Напряженность на барьере Мотта-Шоттки  $F$  зависит от величины приложенного поля  $V$  как

$$F \sim \sqrt{V} \quad (13.20)$$

Если учесть это, то видно, что формула для яркости электролюминесценции (13.14) хорошо согласуется с формулой, полученной на основании зинеровского механизма ионизации [см. формулы (13.16), (13.18), (13.19)]. Поэтому развивается тео-

рия, согласно которой основным, определяющим этапом процесса электролюминесценции является туннельный, зинеровский механизм инжекции электронов в зону проводимости  $ZnS$  на контакте  $Cu_2S$  и  $ZnS$ . Соответствующая схема инжекции приведена на рис. 49. Электроны, инжектированные в зону про-

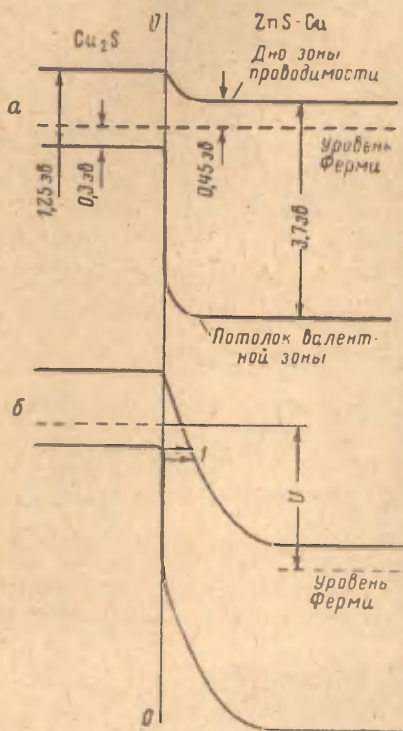


Рис. 49. Зонная схема электролюминофора  $ZnS-Cu$  в контакте с фазой  $Cu_2S$ : а - в отсутствие внешнего поля, б - при наложении поля величиной  $V$ .

водимости, являются в данном случае горячими электронами. Если их энергия достаточно большая, они могут непосредственно производить ионизацию центров свечения. Однако в области сильного поля они могут дополнительно ускоряться и после этого производить ионизацию.

4. Возбуждение полем. Механизм ударной ионизации. Механизм ударной ионизации предполагает, что в кристалле имеется определенное количество свободных электронов, способных ускоряться до оптических энергий под действием внешнего приложенного поля. Отсюда может непосредственно следовать, что внутренняя электролюминесценция становится возможной, начиная с определенного порогового значения приложенного поля. На первый взгляд кажется, что для появления свечения достаточно и необходимо приложение такого поля, в котором электрон может приобрести энергию, равную ширине запрещенной зоны или энергии ионизации центра свечения. Однако экспериментально показано, что свечение появляется уже при более низких напряжениях. Причиной этого является участие фононов в процессе возбуждения или усиление поля на контактах. Кроме того, если инжекция первичных электронов происходит так, как это показано на рис. 49, то, очевидно, требуются лишь незначительные величины поля ускорения электронов до нужных энергий.

Электроны в кристалле взаимодействуют с дефектами кристалла и фононами. Предполагаем, что основным видом взаимодействия является взаимодействие с фононами. Большинство электролюминесцирующих кристаллов является ковалентным

(в ZnS доля ковалентной связи равна 60%). В ковалентных кристаллах взаимодействие электронов с тепловыми колебаниями решетки меньше, чем в ионных кристаллах. Поэтому электрон может проходить в этих кристаллах большие расстояния без рассеяния, чем в ионных кристаллах. За время между столкновениями они ускоряются, их энергия начинает превышать энергию тепловых колебаний решетки  $kT$ . Такие электроны называются горячими электронами. Средняя энергия электронов в ковалентном кристалле зависит от напряженности электрического поля  $F$  следующим образом:

$$\bar{E} = 0,64 E_{yg} \left( \frac{F}{F_0} \right)^{2/3} \quad (I3.21)$$

В этой формуле  $E_{yg}$  - значение пороговой энергии для ионизации, а  $F_0$  - некоторое характеристическое значение напряженности поля.

$$F_0 = \left\{ \frac{3 \hbar \omega_0}{4 e^2 \ell_0^2} E_{yg} \frac{e^{\hbar \omega_0 / kT} + 1}{e^{\hbar \omega_0 / kT} - 1} \right\} \quad (I3.22)$$

$\ell_0$  - длина свободного пробега,  $\hbar \omega_0$  - величина энергии продольного оптического фонона.

Средняя вероятность ударной ионизации атомов или ионов основной решетки или атомов примеси в поле с напряженностью  $F$  равна:

$$p = \sigma_0 \left( \frac{F}{F_0} \right)^n e^{-\left( \frac{F_0}{F} \right)^2}, \quad (I3.23)$$

где  $\sigma_0$  - величина порядка эффективного сечения взаимодействия при ударной ионизации ( $\sigma_0 \sim 10^{-16} \text{ см}^2$ ). Величина

$n \cong I - 5.$

Из формулы (I3.22) видно, что зависимость вероятности ударной ионизации от напряженности вообще не совпадает с зависимостью яркости свечения от напряженности.

При осуществлении механизма ударной ионизации должно происходить электронное размножение, т.е. число электронов в кристалле под действием механизма ударной ионизации должно увеличиваться. Некоторые исследователи действительно утверждают, что такое явление при электролюминесценции наблюдается.

Ионизацию производит не всякий электрон, имеющий энергию, достаточную для ионизации активатора. Рассмотрим кратко и эту сторону проблемы.

До момента ударной ионизации начальное состояние электрона в валентной зоне описывается волновым вектором  $\vec{k}_2$  и электрона в зоне проводимости - волновым вектором  $\vec{k}_1$ . После ударной ионизации в зоне проводимости появляется два новых состояния электронов с волновыми векторами  $\vec{k}_1'$  и  $\vec{k}_2'$ . При этом должен выполняться закон сохранения импульса и энергии:

$$\vec{k}_1 + \vec{k}_2 = \vec{k}_1' + \vec{k}_2', \quad (I3.24)$$

$$E(\vec{k}_1) + E(\vec{k}_2) = E(\vec{k}_1') + E(\vec{k}_2'). \quad (I3.25)$$

При условии, что ширина валентной зоны бесконечно мала для вероятности ударной ионизации получается следующая формула:

$$P(\vec{k}_1) = \frac{\pi m e^4}{4 k^3 \epsilon_0^2} |a(-\vec{k}_1)|^2 \left(1 - \frac{2mJ}{k^2 k_1^2}\right)^2. \quad (13.26)$$

В этой формуле  $J = E$  - энергия валентной зоны, а величина  $a(-\vec{k}_1)$  - коэффициент разложения волновых функций в ряд,  $\epsilon_0$  - диэлектрическая постоянная вещества. Решающее значение в формуле (13.26), имеет последний множитель, пропорциональный квадрату избыточной энергии. Из формулы (13.26) видно, что вероятность  $P(\vec{k}_1)$  зависит не только от абсолютной величины  $k_1$ , но и от его направления.

Существуют две теории механизма ударной ионизации. Согласно первой из них, ударную ионизацию вызывает лишь те электроны, которые имеют длину свободного пробега, намного превышающую среднюю длину пробега, и которые приобретают на этой длине энергию  $E_i$ , достаточную для ионизации центра.

По второй теории, ударную ионизацию могут вызывать все электроны, получившие способность ускоряться, т.е. все электроны, которые приобретают на длине свободного пробега энергию, большую, чем релаксационные потери  $\epsilon_\phi$ . Ударная ионизация появляется при выполнении условий

$$eF\lambda > \epsilon_\phi, \quad (13.27)$$

$$eFd - \epsilon_\phi N \geq A_i \quad (13.28)$$

Здесь  $\lambda$  - длина свободного пробега,  $N = d/\lambda$  - число столкновений электрона с фононами на пути  $d$ ,  $A_i$  - энергия ионизации центра свечения. Считая, что электрон в  $ZnS$  взаимодействует в основном с оптическими фононами, получаем:

$$\varepsilon_{\Phi} = \frac{h\nu}{N_0 + \frac{1}{2}} = 2h\nu \frac{e^{\frac{h\nu}{kT} - 1}}{e^{\frac{h\nu}{kT} + 1}} = 0,06 \text{ эв.} \quad (13.29)$$

Здесь  $h\nu = 0,044$  - энергия продольного оптического фотона  $ZnS$ . В опытах по электролюминесценции тонких пленок  $ZnS - Mn$  показано, что вероятность возбуждения центров свечения резко уменьшается, если толщина слоя  $d$  становится меньше  $1000 \text{ \AA}$ . Поэтому на основании формул (13.29), (13.28) и при условии  $d = d_{\text{крит}} \cong 1000 \text{ \AA}$  можно получить что  $\lambda \approx 1 \cdot 10^{-7}$  см. При таком  $\lambda$  условие (13.27) выполняется, если  $F > 8 \cdot 10^5$  в/см. Это вполне реальная величина.

Теория ударной ионизации применяется очень широко при объяснении механизма внутренней электролюминесценции. Однако механизм электролюминесценции, наверно, слишком сложен для того, чтобы его объяснить только механизмом ударной ионизации, зинеровским механизмом или инжекционным механизмом. По-видимому, на разных этапах электролюминесценции определенную роль играют все эти отдельные механизмы.

5. Влияние электрического поля на люминесценцию и облучения светом на электролюминесценцию. Влияние поля на люминесценцию изучалось впервые Гудденом и Полем. Приложение электрического поля к возбужденному, светящемуся неэлектролюминесцирующему люминофору может давать двоякий эффект: поле может тушить свечение или усиливать его. На рис. 50 схематически показаны оба эффекта. Тушение свечения полем обнаружено, например, у неэлектролюминесцирующего

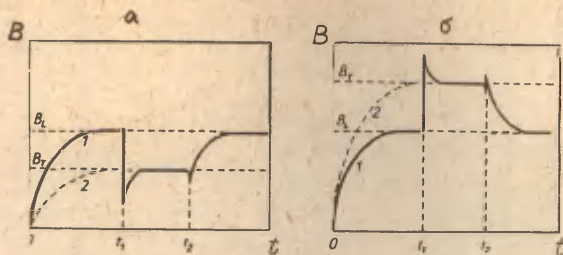


Рис: 50. Тушение (а) и усиление (б) люминесценции.  
 1 - поле включено на время  $t_2 - t_1$ , 2 - поле включено все время.

ZnS-Cu -фосфора. Тушение и усиление полем можно описать при помощи формулы

$$R = \frac{1}{1 + e^{\alpha V} - e^{-\beta V}} \quad (13.30)$$

В этой формуле  $\alpha$  и  $\beta$  - постоянные;  $\alpha$  характеризует тушение,  $\beta$  - усиление под действием поля. Тушение уменьшается с увеличением приложенного поля. Последнее хорошо видно из рис. 51.

Усиление обнаружено только у тех фосфоров ZnS и ZnCdS, которые содержат марганец. Усиление и тушение полем свечения ZnS -фосфоров появляется при различных видах возбуждения (фото-, катодо-, радиoluminescения). Пример усиления рентгено- и радиoluminescении представлен на рис. 52. Коэффициент усиления  $\rho$  определен как  $\rho = EF/AD$  (см. рис. 52 а). Тушение свечения под действием поля объясняется

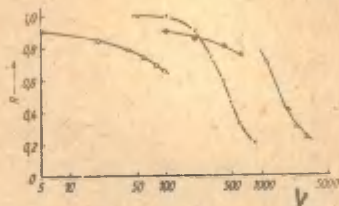


Рис. 51. Тушение свечения  $ZnS-Cu$  под действием приложенного поля. Разные кривые получены разными авторами.

тем, что поле переводит электроны валентной зоны на уровни активатора и тем самым блокирует их.

Для объяснения усиления имеется несколько возможностей. Можно полагать, например, что под действием поля изменяются вероятности переходов, так что переходы в  $Mn^{2+}$  становятся более вероятными. Если в спектре излучения фосфора имеются две полосы — желтая полоса излучения марганца и голубая полоса самоактивированного  $ZnS$ , и при приложении поля желтая полоса усиливается, а синяя тушится, то наблюдаемый эффект можно понимать как перераспределение дырок между голубыми и желтыми центрами свечения под действием поля.

Однако усиление под действием поля можно объяснить и тем, что под действием поля электроны зоны проводимости ускоряются и эти горячие электроны вызывают дополнительное высвечивание светосуммы фосфора. Так объясняется, например,

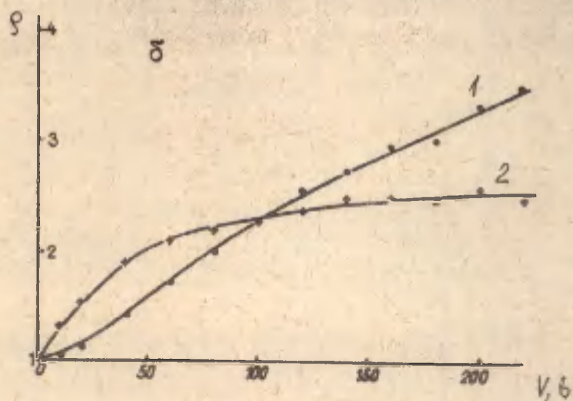
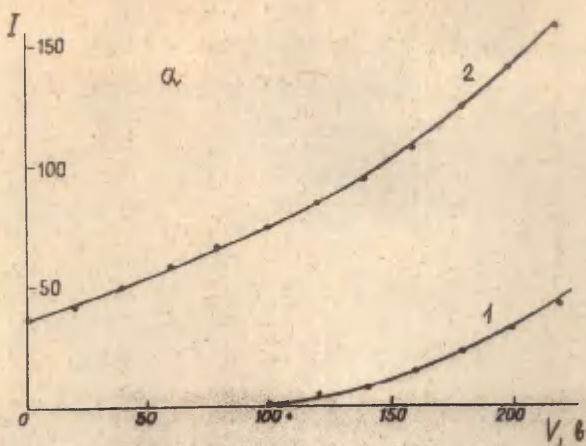


Рис. 52. а - зависимость интенсивности свечения только от поля (кривая 1) и от поля при одновременном облучении фосфора  $\alpha$ -лучами (кривая 2); б - зависимость коэффициента усиления  $g$  в случае электро-рентгенолюминесценции (кривая 1) и электро-радиолуминесценции (кривая 2).

эффект усиления термолюминесценции и фотостимулированной люминесценции в щелочно-галогидных фосфорах. В качестве примера на рисунке 53 приводятся данные о влиянии электрического поля на разные оптические характеристики фосфора KI-Tl.

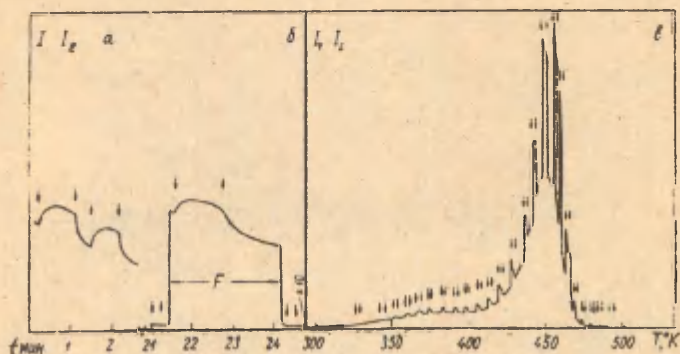


Рис. 53. Влияние постоянного электрического поля на фосфоресценцию (а),  $F$ -вспышку (б) и термо-высвечивание (в) рентгенизованного фосфора KI-Tl. Напряженности поля: а - 26 кв/см, б - 28 кв/см, в - 14 кв/см. Стрелками показаны промежутки приложения поля.

При исследовании усиления фото- и катодолуминесценции тонких пленок электрическим полем обнаружено, что этот эффект существенно зависит от полярности приложенного поля. В случае пленок  $ZnS-Mn$ , напыленных на проводящие слои  $TiO_2$ , эффект усиления обнаруживается только в том случае, если хотя бы один контакт (другим контактом будет металли-

ческое покрытие на  $ZnS-Mn$ ) является выпрямляющим и если напряжение подается на этот выпрямляющий контакт. В случае существования такого барьера в слое кристалла каждый электрон, попавший в область барьера, ускоряется, и он может рождать путем ударной ионизации новые электроны. Первичные электроны в области барьера поставляются облучением фотонами или рентгеновскими лучами или, в случае катодolumинесценции, ускоренными внешними электронами. Усиление первичного свечения под действием поля зависит от степени размножения первичных электронов в полях.

### Задачи к главе XIII

1. Проанализировать работу  $p-i-n$  диода, если диод включен в запорном направлении. Какие люминесцентные явления могут при этом наблюдаться?

2. Проанализировать случай, изображенный на рис. 39, если между металлом и люминофором находится тонкий слой высококачественного диэлектрика.

3. Написать кинетические уравнения люминесценции для фосфора с одним типом донорных и одним типом акцепторных уровней. Учесть, что вероятность ионизации центра свечения при ударном механизме возбуждения  $p \sim \exp[-E_0/E]$ .

4. Изобразить графически зависимость вероятности ионизации центра свечения от энергетической глубины этого центра при данной напряженности и от величины напряженности при заданной энергетической глубине.

5. Вычислить максимальное значение вероятности ударной ионизации [формула (13.26) для  $ZnS$ ,  $KCl$ ,  $NaCl$ ].

6. Вывести формулу для тушения полем, исходя из простейшей зонной схемы (только уровни центров свечения).

## Литература

### Глава XI

1. Дж. Динс, Дж. Винард, Радиационные эффекты в твердых телах, М., 1960.
2. В.О. Вяземский и др., Сцинтилляционный метод в радиометрии, М., 1961.
3. Е.А. Столярова, Прикладная спектроскопия ионизирующих излучений, М., 1964.

### Глава XII

1. Характеристические потери энергии электронов в твердых телах, М., 1959.
2. В.Л. Левшин, Э.Я. Арапова и др., Труды ФИАН, 23, 64, 1963.
3. А.В. Москвин, Катодолюминесценция I, М., 1948.
4. А.В. Москвин, Катодолюминесценция II, М., 1949.
5. H.W. Leverenz, An Introduction to Luminescence of Solids, N.Y.-L., 1950.

### Глава XIII

1. Г. Хениш, Электролюминесценция, М., 1964.
2. М.Л. Кац, М.А. Ковнер, Н.К. Сидоров, Оптические квантовые генераторы, Саратов, 1964.

3. А.П. Мицкевич, Электролюминесценция, М., 1959.
4. Г.Е. Пикус, Основы теории полупроводниковых приборов, М., 1965.
5. В.С. Вавилов, Действие излучений на полупроводники, М., 1963.
6. В. Франц, Пробой диэлектриков, М., 1961.
7. А.Н. Георгобиани, Электролюминесценция кристаллов. - Труды ФИАН, 23, 3, 1963.
8. Н. Басов, О.Н. Крохин, Ю.М. Попов, УФН, 72, 2, 161, 1960.
9. В. Пайпер, Ф. Вильямс, УФН, 70, 4, 621, 1960.

# О г л а в л е н и е

стр.

## Глава XI РАДИОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ

- § 1. Некоторые сведения о взаимодействии жесткого излучения с твердым телом ... 3
- § 2. Основные характеристики спинтилляционного процесса ..... 12
- § 3. Аккумуляция энергии и образование центров захвата при возбуждении жестким излучением ..... 23
- § 4. О механизме радиolumинесценции ..... 31

## Глава XII КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ

- § 1. Потери энергии электронов в твердом теле ..... 36
- § 2. Основные свойства катодolumинесценции ..... 42
- § 3. О механизме свечения при катодовозбуждении ..... 53
- § 4. Некоторые технические проблемы катодolumинесценции ..... 59

## Глава XIII ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ

- § 1. Общие сведения об электролюминесценции ..... 64
- § 2. Электролюминесценция на  $p-n$  переходе ..... 66
- § 3. Внутренняя электролюминесценция ..... 84
- Литература ..... 109

К. - С.К. Ребане

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ

II

На русском языке

Тартуский государственный университет  
ЗССР, г. Тарту, ул. Еликооли, 18

Ответственный редактор Х. Кальдер  
Корректор Д. Сарв

Ротапринт ТГУ 1968. Сдано в печать 31/XII 1968 г.  
Печ. листов 7,0 (учетных 6,5). Учетн.-издат. листов 5,5  
Тираж 700 экз. Бумага 30x42. 1/4 НВ 09619. Зак. № 794

Цена 20 коп.