

# Лекція 7.

**Люмінесценція оксидних і халькогенідних стекол та їх кристалічних аналогів**

# Люмінесценція. Види люмінесценції

За визначенням С.І. Вавілова люмінесценція – випромінювання світла тілами (надлишковим над тепловим), яке збуджується різними факторами і має тривалість, більшу за період світлових хвиль.

За типом збудження люмінесценція поділяється на:

- **фотолюмінесценцію** – світіння під дією світла (видимого і УФ-діапазону). Вона, в свою чергу, ділиться на
  - флуоресценцію (час життя  $10^{-9}$  –  $10^{-6}$  с);
  - фосфоресценцію ( $10^{-3}$  – 10 с);
- **хемілюмінесценцію** – світіння, що використовує енергію хімічних реакцій;
- **катодолюмінесценцію** - викликану опроміненням швидкими електронами (катодними променями);
- **сонолюмінесценцію** – люмінесценція, спричинена звуком високої частоти;
- **рентгенолюмінесценцію** – світіння під дією рентгенівських променів.
- **радіолюмінесценцію** – при збудженні речовини  $\gamma$ -випромінюванням;
- **тріболюмінесценцію** – люмінесценція, що виникає при розтиранні, роздавлюванні або розколюванні люмінофорів. Тріболюмінесценція викликається електричними розрядами, що відбуваються між утвореними наелектризованими частинами - світло розряду викликає фотолюмінесценцію **люмінофора**.
- **електролюмінесценцію** – виникає при пропусканні електричного струму через певні типи люмінофорів.

**За механізмом висвічування** – на спонтанну, вимушену, рекомбінаційну та резонансну.

Люмінесценція (Л) характеризується спектральним складом, інтенсивністю (або виходом Л) і поляризацією ліній. Вихід люмінесценції – це відношення потужності люмінесцентного випромінювання до потужності поглинутого випромінювання.

**Основні закони люмінесценції:**

- ) фотолюмінесцентне випромінювання має більшу довжину хвилі, ніж збуджуюче світло (Стокса закон);
- ) з підвищенням температури люмінофора з'являється і зростає частка фотолюмінесцентного випромінювання з довжиною хвилі меншою, ніж у збуджуючого світла (зростає ймовірність взаємодії з уже збудженим атомом);
- ) енергетичний вихід Л,  $\Delta E_{\text{л}} / \Delta E_{\text{зб}}$  зростає зі збільшенням довжини хвилі світла до певної межі, а потім спадає до нуля;
- ) енергетичний вихід Л. залежить від природи люмінофора, температури, домішок інших речовин, які можуть гасити Л. (тобто приводять до безвипромінювальних переходів атомів із збуджених станів, до простої передачі енергії через удари 2-го роду);
- ) інтенсивність  $I$  світіння флуоресценції спадає з часом за законом

$$I_{\text{фл}} = I_0 e^{-t/\tau},$$

де  $\tau$  – час збудженого стану, а інтенсивність фосфоресценції – за законом

$$I_{\text{фф}} = \frac{J_0}{(1 + \alpha t)^n}$$

де  $\alpha, n$  – сталі.

## Основні закономірності ФЛ ХСН

1. Спектри ФЛ кристалічних і склоподібних фаз якісно подібні: у них спостерігається по одній інтенсивній широкій смузі випромінювання, енергетичне положення максимуму ( $E_{\text{фл}}$ ) яких менше половини ширини забороненої зони. При переході кристал-скло максимум у спектрі ФЛ зміщується в область низьких енергій. Смуги люмінесценції не мають структури при розділенні 0.01 eV.

2. У кристалічних фазах фотолюмінесценція спостерігається при зона-зонному збудженні. Енергетичне положення максимуму в спектрі збудження люмінесценції ( $E_{\text{вфл}}$ ) кристалічних фаз відповідає значенню коефіцієнта поглинання на краю власного поглинання  $\alpha > 10^3 \text{ см}^{-1}$ . Максимум у спектрі збудження люмінесценції кристалічного  $\text{GeSe}_2$  в області температур  $4.2 \div 77 \text{ K}$  відповідає екситонному поглинанню. Енергетичне положення максимуму в спектрі збудження стекол відповідає  $\alpha = 10 \div 100 \text{ см}^{-1}$  на краю власного поглинання. Форма спектра ФЛ не залежить від енергії збудження.

3. Форма смуг випромінювання як для кристалів, так і для стекол у першому наближенні є симетричною й описується розподілом Гаусса, тобто

$$S(h\nu) = \text{const} [-(h\nu - E_{\text{фл}})^2/\Delta^2]$$

де  $E_{\text{фл}}$  – енергія максимуму смуги випромінювання й  $\Delta$  – півширина.

4. Спостерігається істотний стоксовий зсув  $W_S = E_{\text{вфл}} - E_{\text{фл}}$ , причому в кристалічній фазі він значно більший, ніж у склоподібній, що разом з величинами напівширин смуг випромінювання вказує на сильну електрон-фононну взаємодію при електронних переходах за участю глибоких домішкових центрів.

5. Енергетичне положення максимуму й півширина смуги ФЛ збільшуються зі зростання ширини забороненої зони ХСН.

6. Інтенсивність люмінесценції кристалічної й склоподібної фаз дихалькогенідів германія приблизно однакова, але завжди менша в  $\text{GeS}_2$ , ніж в  $\text{GeSe}_2$ . В склоподібних дихалькогенідах германія вона в 10 раз вища, ніж у склоподібних халькогенідах миш'яку, і в  $10^3$  раз вища, ніж у склоподібному Se .

7. На прикладі  $\beta$ -модифікації кристалічного  $\text{GeSe}_2$  показано, що енергетичне положення максимуму в спектрі випромінювання, півширина смуги, інтенсивність ФЛ, ЛЯХ, характер температурної залежності інтенсивності ФЛ, практично не залежать від методу одержання самих кристалів.

8. Люкс-яскравісні характеристики (ЛЯХ) мають лінійний характер як для кристалічних, так і для склоподібних фаз; спостерігається лише слабкий зсув спектра ФЛ в область високих енергій при збільшенні інтенсивності збудження. Лінійні ЛЯХ поряд з експонентним загасанням ФЛ із постійними часу 38 і 26 мкс у склоподібному і кристалічному  $\text{GeSe}_2$  при 77 К відповідно вказують на мономолекулярний характер рекомбінації в обох фазах.

9. Інтенсивність люмінесценції сильно залежить від температури, зменшуючись на декілька порядків величини при збільшенні температури від температури рідкого гелію до кімнатної.

10. Для кристалічних і склоподібних фаз  $\text{GeS}_2$  і  $\text{GeSe}_2$  відсутнє явище "утоми" ФЛ (принаймні при низьких рівнях збудження), що є їх відмітною властивістю в порівнянні з халькогенідами миш'яку, де "утома" ФЛ має місце.

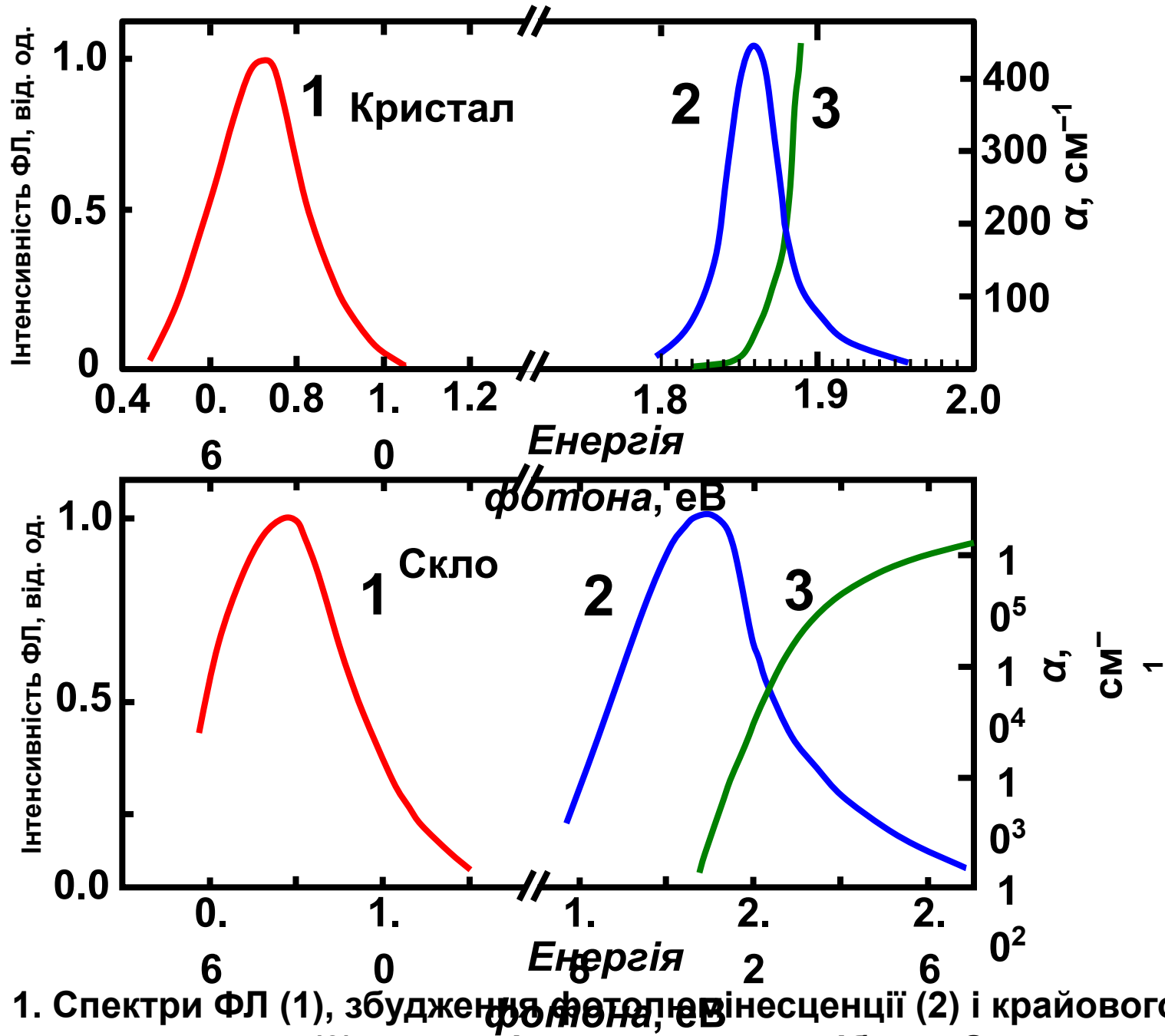
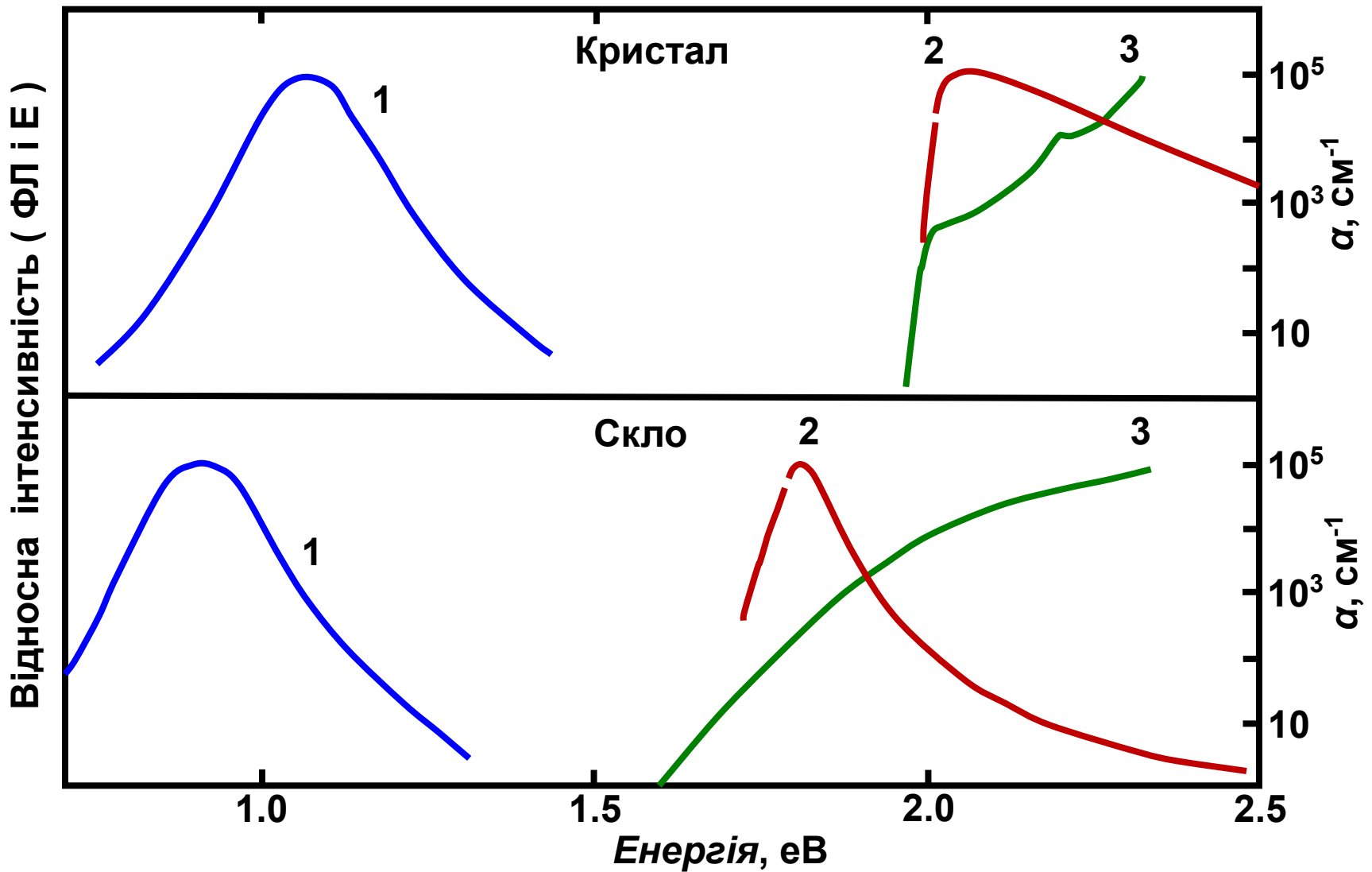


Рис. 1. Спектри ФЛ (1), збудження фотолюмінесценції (2) і крайового поглинання (3) кристалічного та склоподібного Se.



**Рис. 2. Спектри фотолюмінесценції (1), збудження фотолюмінесценції (2) та крайового поглинання (3) кристала і скла  $As_2Se_3$ .**

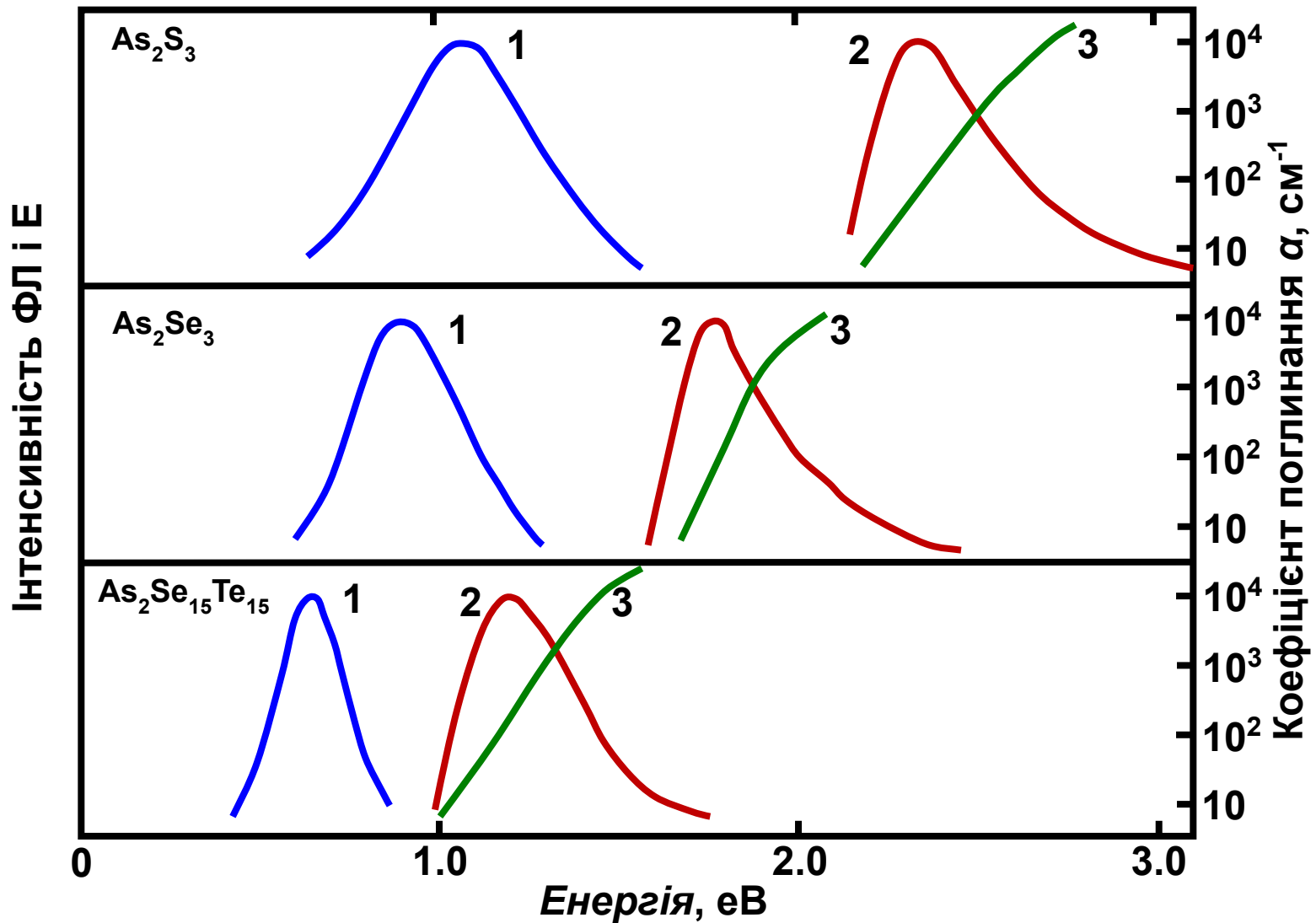


Рис. 3. Спектри фотолумінесценції (1), збудження фотолумінесценції (2) та крайового поглинання (3) стекол  $As_2S_3$ ,  $As_2Se_3$ ,  $As_2Se_{15}Te_{15}$ .



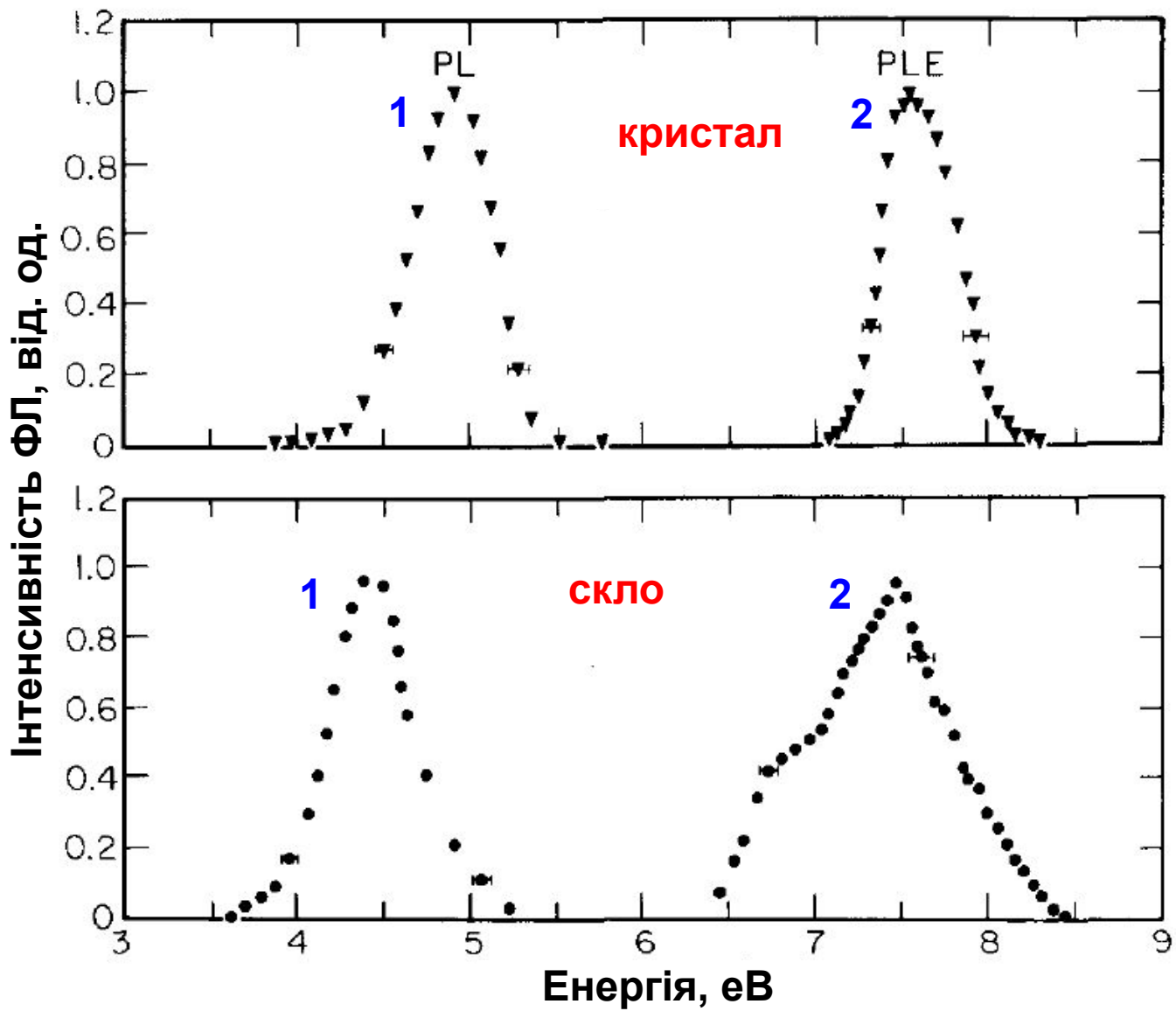
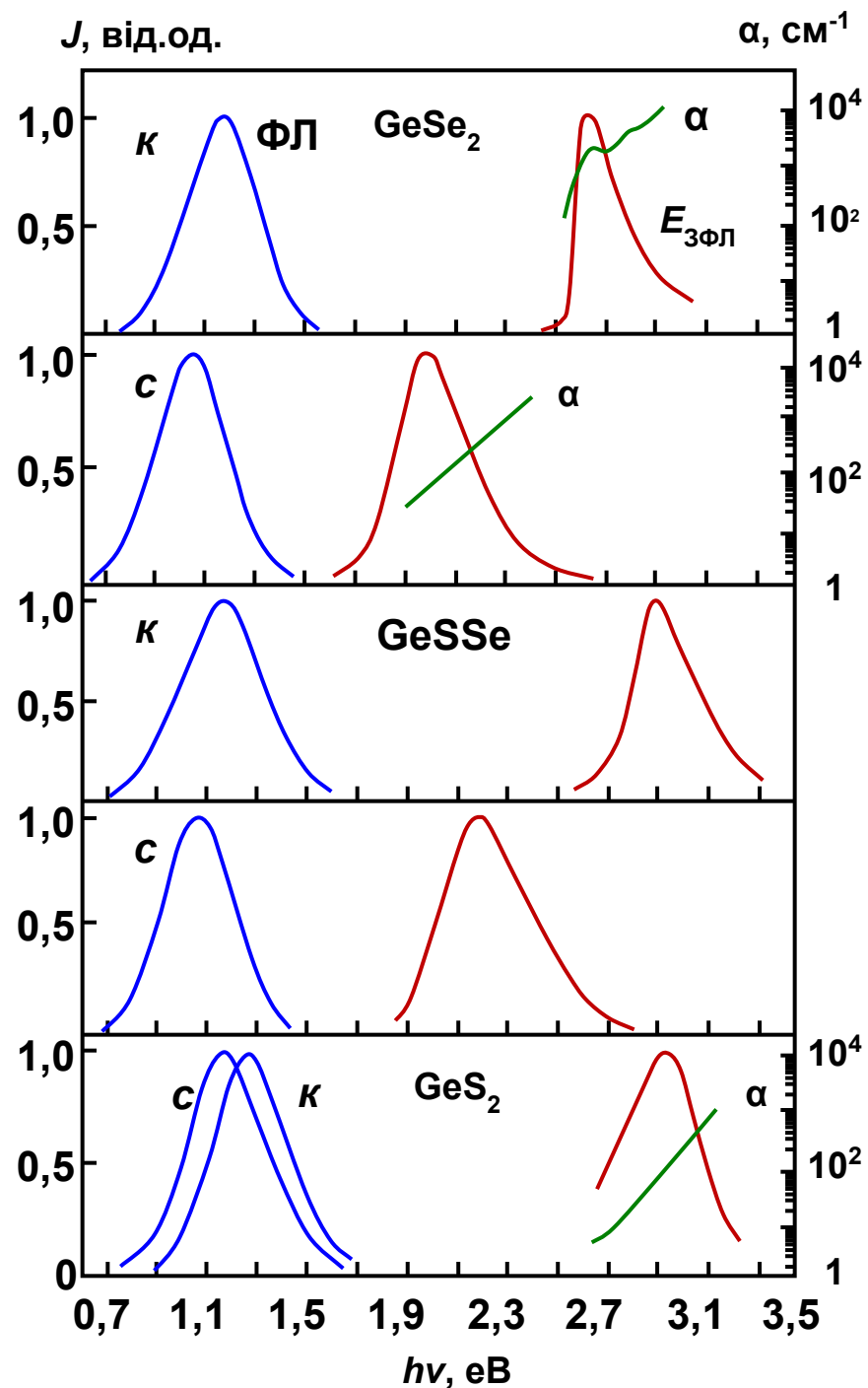


Рис. 4. Спектри фотолюмінесценції (1), збудження ФЛ (2) кристалічного та склоподібного  $\text{SiO}_2$ .

**Рис. 5.**  
**Спектри фотолюмінесценції (ФЛ), збудження фотолюмінесценції ( $E_{зфл}$ ) і крайового поглинання ( $\alpha$ ) кристалічних (к) й склоподібних (с) твердих розчинів  $GeS_{2x}Se_{2-2x}$ ,  $T = 77$  К.**



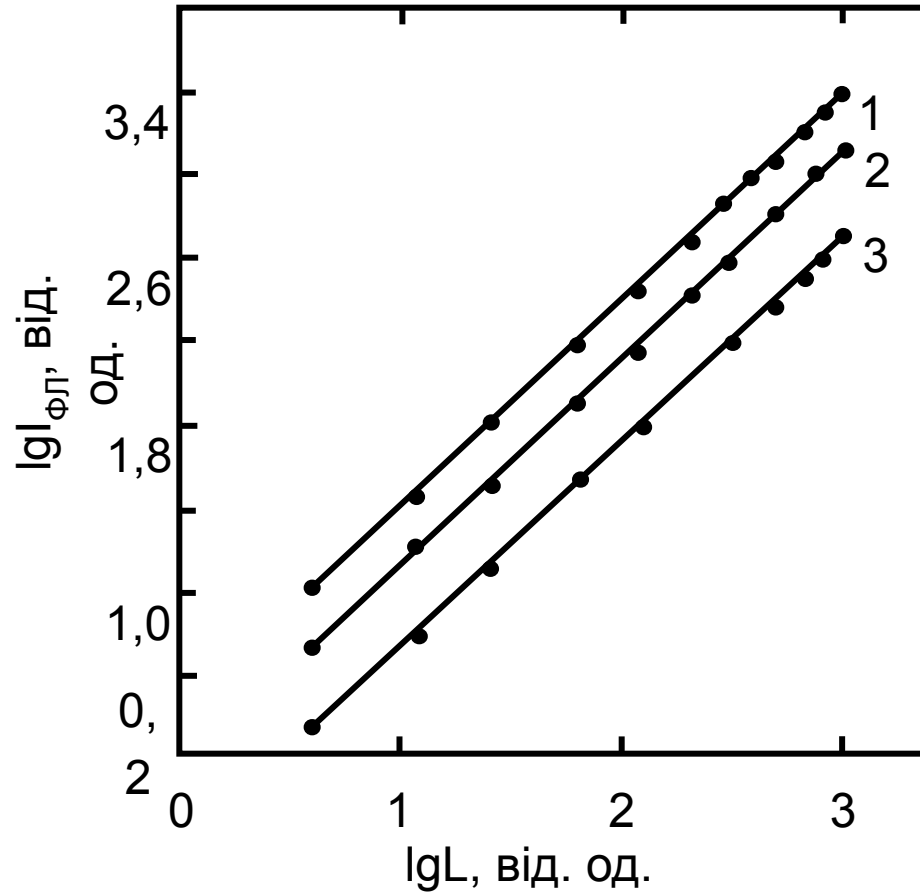


Рис. 6. Люкс-яскравісні характеристики монокристалів, одержаних методами сублімації (1) та з розплаву (2) і склоподібного (3)  $\text{GeSe}_2$ .

Таблиця 1. Зіставлення основних параметрів ФЛ кристалічних і склоподібних халькогенідів германія та миш'яку.

Сполука	Стан	Максимум ФЛ, еВ	Напівширина смуги ФЛ, еВ	Стоксовський зсув, $W_s$ , еВ	$T_{\text{вим'}}$ , К	$E_g$ , еВ
Se	кристал	0,72	0,25	1,14	77	
Se	скло	0,8	0,35	1,3	77	
GeSe <sub>2</sub>	кристал	1,22	0,37	-	77	
		1,21	0,37	1,47	77	
		1,24	0,39	1,7	77	
		1,125	-	1,7	4,2	
		1,17	0,36	-	77	
		1,17	0,38	-	77	
GeSe <sub>2</sub>	скло	1,12	0,38	-	77	2,23
		1,08	0,36	1,27	77	
		1,04	0,46	1,2	77	
		1,065	-	1,2	4,2	2,2
		1,07	0,36	-	77	
		1,1	0,39	-	10	
		1,02	-	1,2	2	
GeS <sub>2</sub>	кристал	1,31	0,38	2	77	
GeS <sub>2</sub>	скло	1,23	0,42	1,77	77	3,6
		1,2	-	-		
		1,25	-	-	77	3,06
As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	скло	1,13	0,49			2,55
		1,18	0,36			
		1,18	0,32			
		1,14	0,45			
As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	кристал	1,26	0,41		77	1,8
		1,17	0,35		1,6	
As <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	стекло	0,88	0,40			1,8
		0,86	0,24			
		0,85	0,26			
		0,87	0,38			
As <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	кристал	1,13	0,39			
		1,08	0,35			

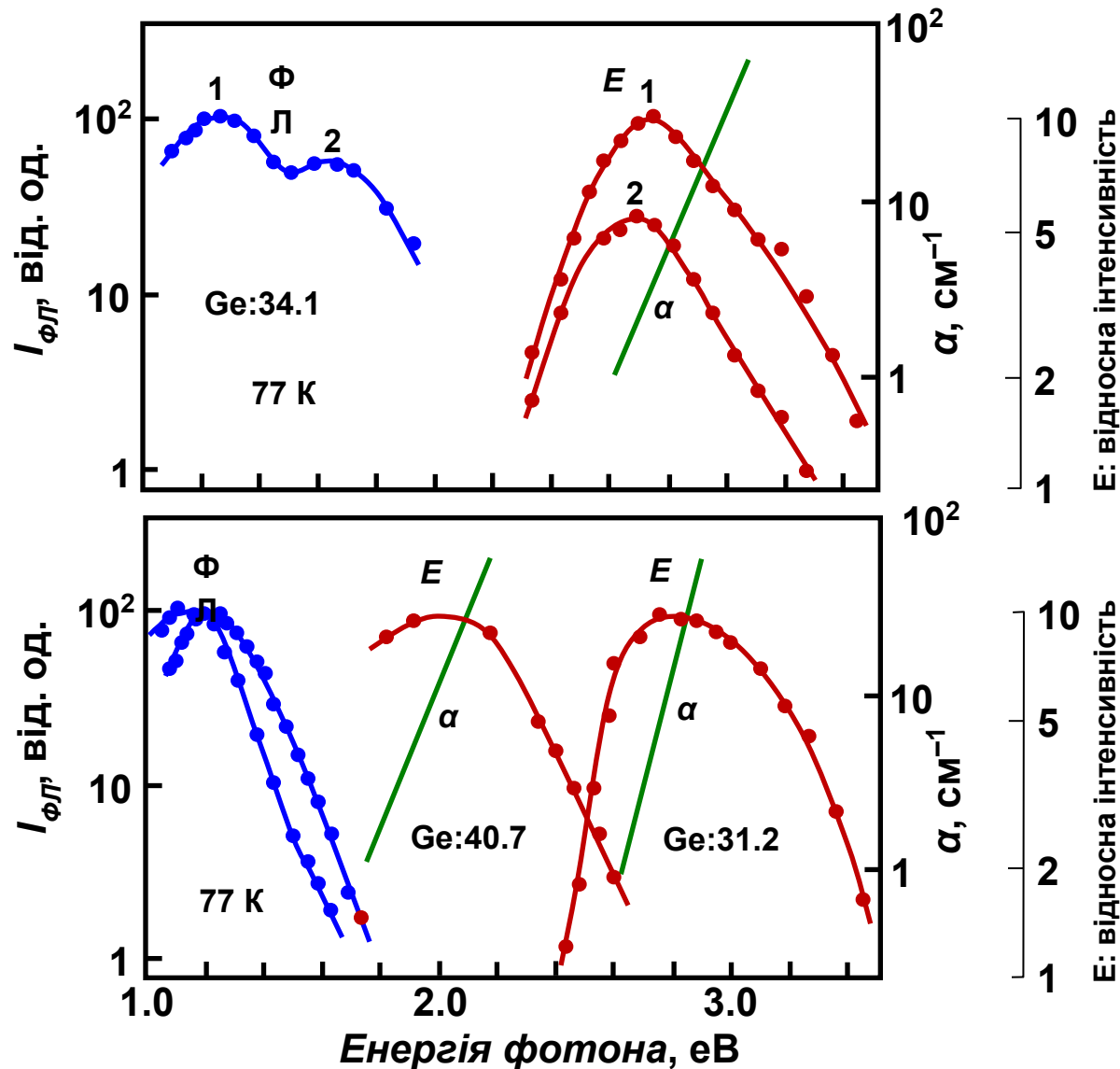
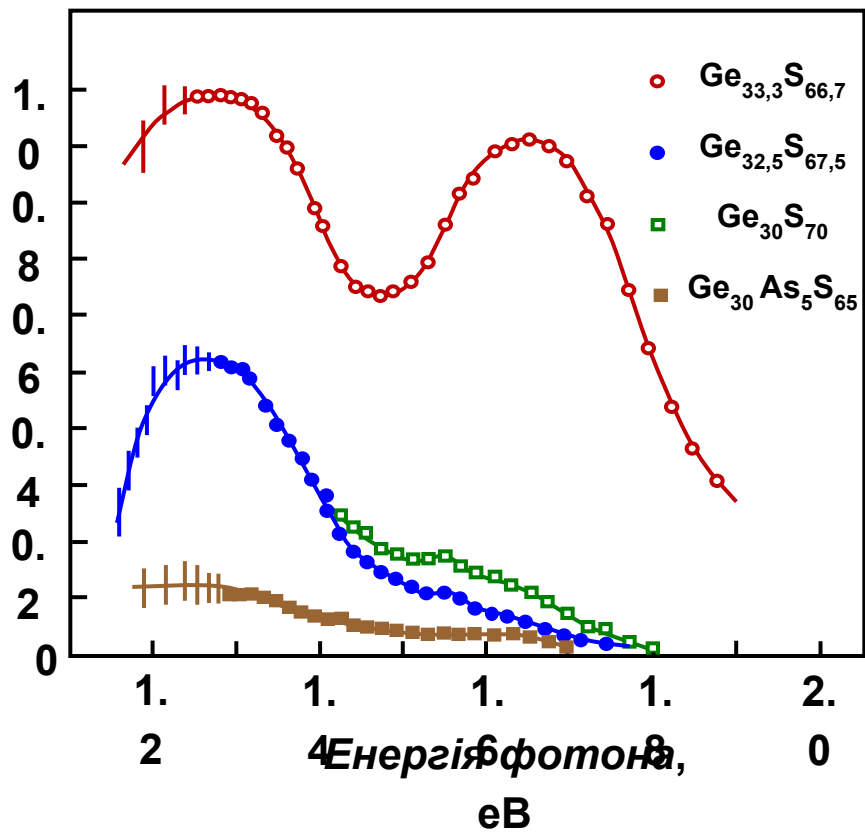


Рис. 7. Спектри фотолюмінесценції (ФЛ), збудження фотолюмінесценції ( $E$ ) та крайового поглинання ( $\alpha$ ) стекол системи Ge – S.

$J$ , від.од.



$J$ , від.од.

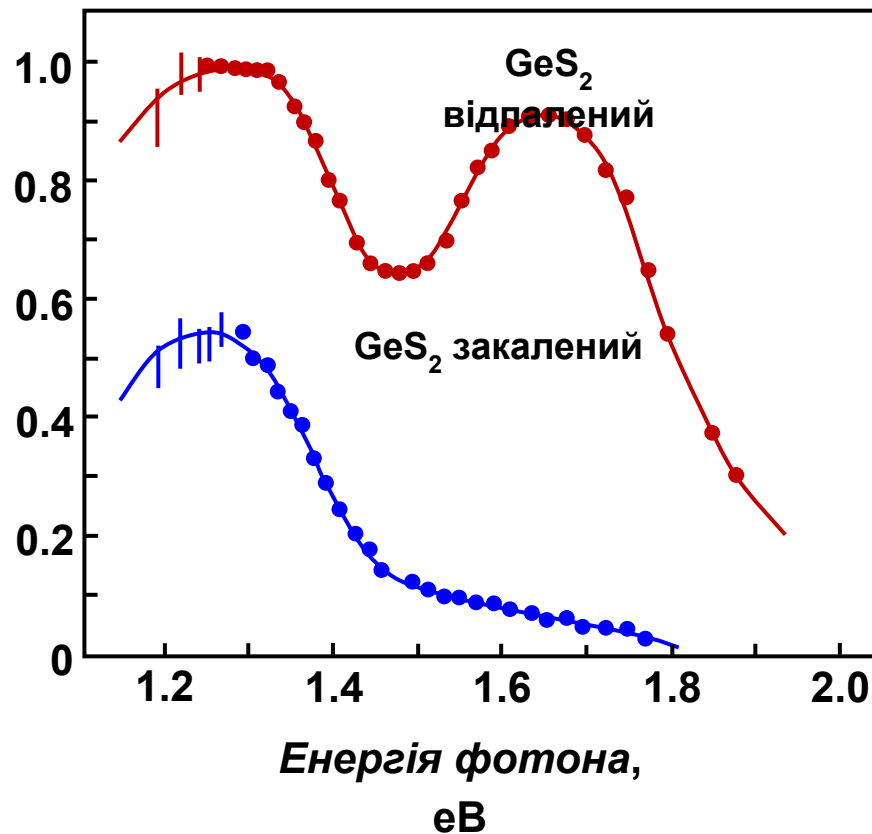


Рис. 8. Спектри фотолюмінесценції стекел системи Ge – S.

# Температурне гасіння фотолюмінесценції

$I_{\text{фл}}(T) = I_0 \cdot \exp(-T/T_0)$ , де  $T_0$  – характеристика матеріалу  
( $T_0 = 20$  К для  $\text{As}_2\text{Se}_3$ ,  $T_0 = 26$  К –  $\text{As}_2\text{S}_3$ ;  $T_0 = 53$  К –  $\text{GeS}_2$ ,  
для  $\text{GeSe}_2$   $T_0 = 48$  К ( $T = 50$ - $150$  К) і  $T_0 = 30$  К ( $T > 160$  К))

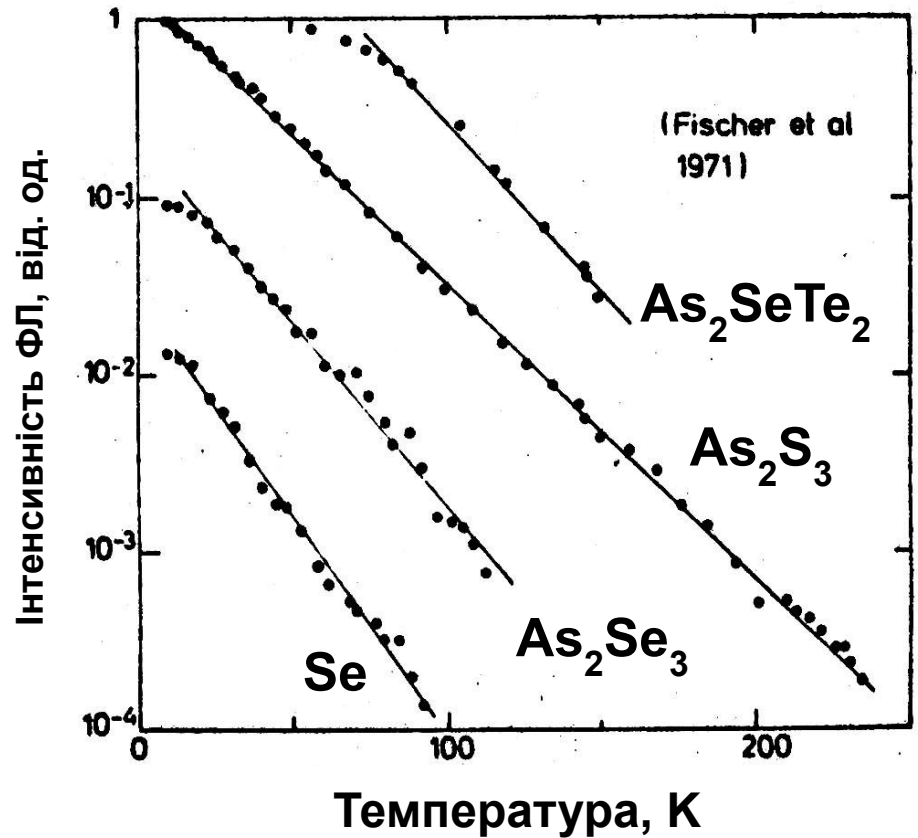
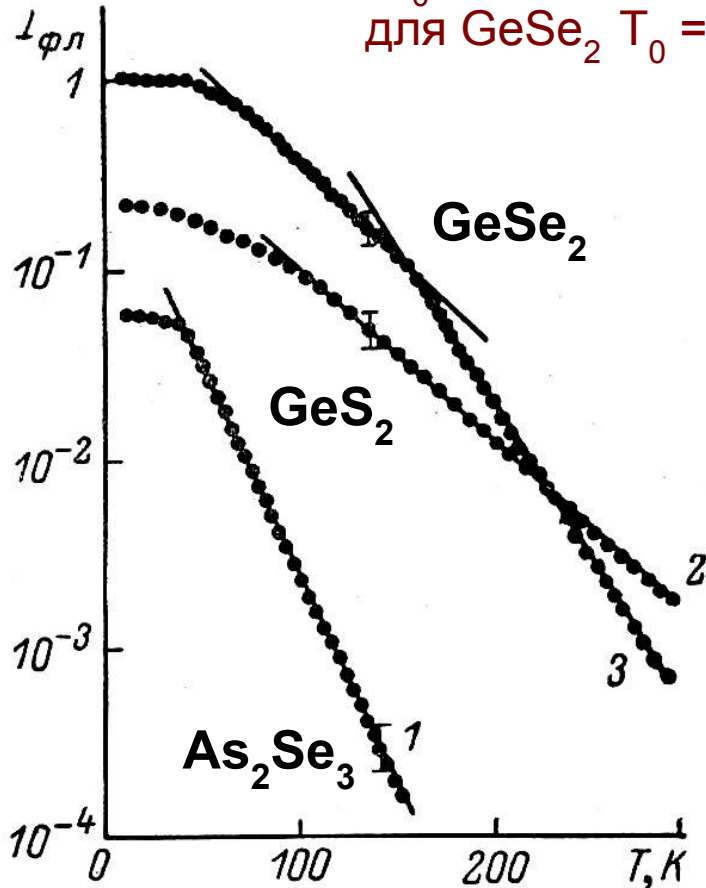


Рис. 9. Температурна залежність інтенсивності ФЛ для різних халькогенідних стекел.

## Кінетика затухання фотолюмінесценції

При малих  $t = 10^{-6} \div 10^{-4}$  с  $I(t) \sim (v_0 t)^{-m}$ , де  $m = 1 \div 1.4$ ; - ділянка «а»  
При більших  $t > 10^{-4}$  с кінетика згасання ФЛ описується тільки експоненціальним законом  $I(t) \sim \exp(-t / \tau_0)$ , де  $\tau_0$  – характеристичний час життя носіїв заряду (ділянка «б»).

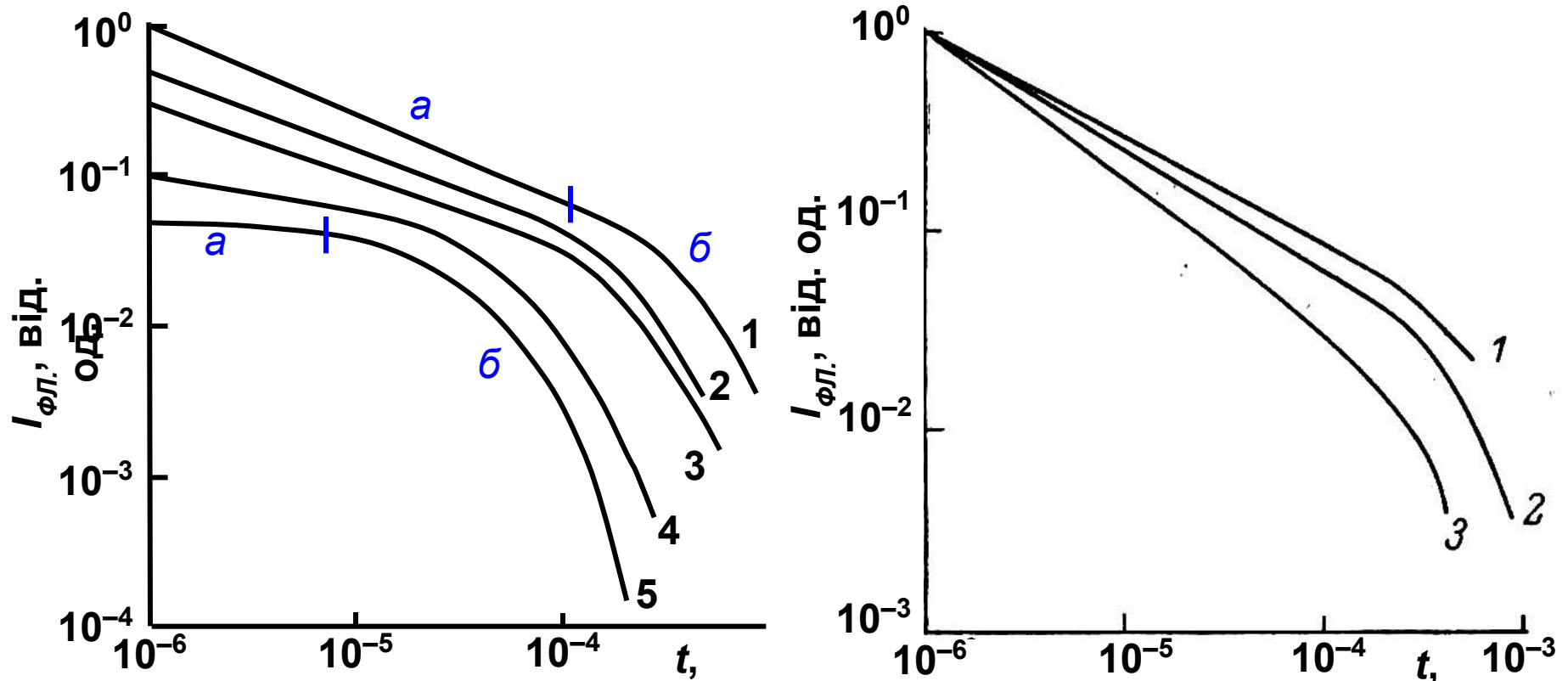


Рис. 10. Кінетика затухання ФЛ у склі  $\text{GeSe}_2$  при різних  $T$ , К: 1 – 4.2; 2 – 20; 3 – 30; 4 – 50; 5 – 77 (а) і різних значеннях енергії спектра випромінювання.  $h\nu$ , еВ: 1 – 0.900; 2 – 1.065; 3 – 1.245 ( $T = 4.2$  К) (б).



# Утомлюваність фотолюмінесценції ХСН

Ефект «утоми» фотолюмінесценції ХСН полягає у зменшенні інтенсивності випромінювання в процесі неперервного збудження і є характерною ознакою явища випромінювальної рекомбінації в цих розупорядкованих системах і відсутнє в їх кристалічних аналогах. В якості кількісної характеристики утоми ФЛ використовують переріз захоплення центра ( $F$ ) для процесу утоми на один падаючий фотон. Прийнято вважати, що зменшення інтенсивності ФЛ в процесі збудження зв'язане зі зникненням центрів випромінювальної рекомбінації.

$$\frac{dn(z, t)}{dt} = -F \cdot I(z) \cdot t, \quad (1)$$

де  $dn(z, t)$  – густина центрів ФЛ на глибині  $z$  від поверхні зразка в момент  $t$ ,

$I(z) = I_0 \exp(-\alpha d)$  – профіль збудження, де  $I_0$  – інтенсивність падаючого світла,  $\alpha$  - показник поглинання,  $F$  – переріз захоплення центра для процесу утоми ФЛ.

Залежність інтенсивності ФЛ від часу збудження описується виразом

$$I_{\text{ФЛ}}(t) = k \{ \exp[-F \cdot I_0 \cdot t \cdot \exp(-\alpha d)] - \exp(-F \cdot I_0 \cdot t) \} / F \cdot I_0 \cdot t \quad (2).$$

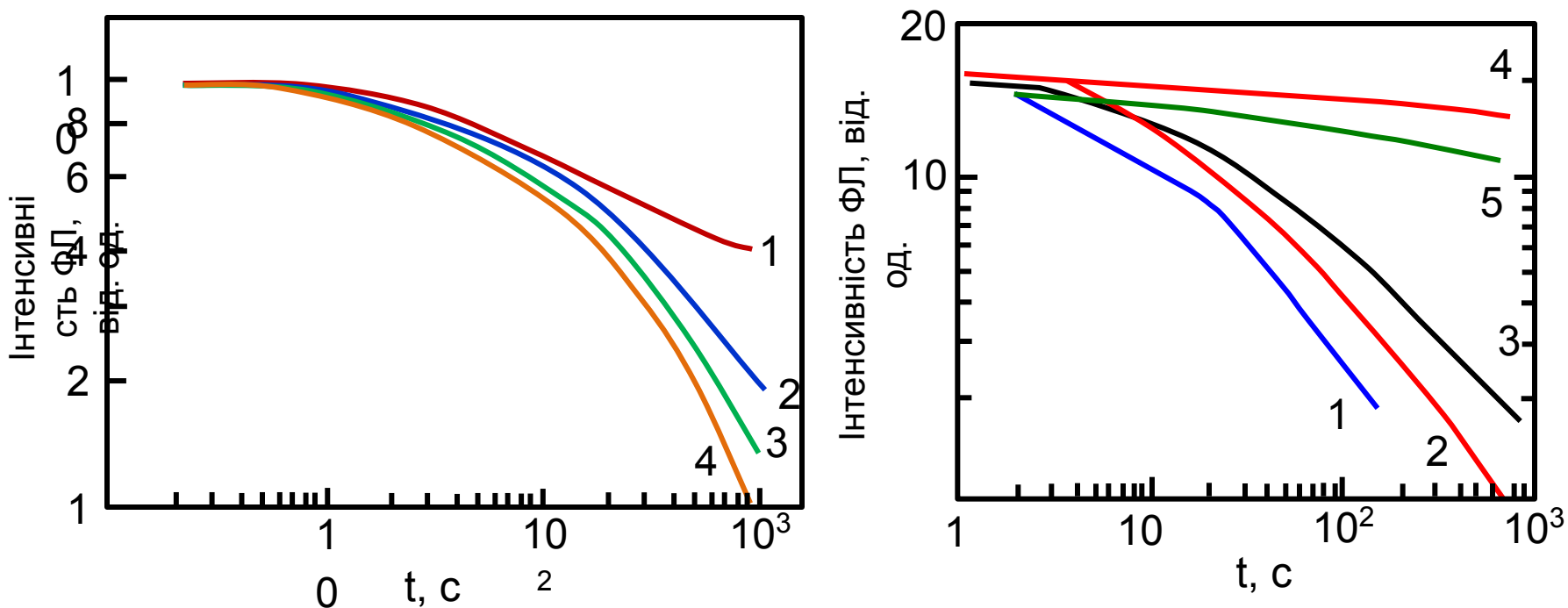
Для випадку товстих зразків  $\alpha d > 10$  ( $d > 1$  мкм) вираз (2) набуває вигляду

$$I_{\text{ФЛ}}(t) = k \{ 1 - \exp(-F \cdot I_0 \cdot t) \} / F \cdot I_0 \cdot t \quad (3).$$

Аналіз експериментальних кривих спаду інтенсивності ФЛ у процесі неперервного збудження з використанням виразу (3) дозволяє визначити переріз захоплення  $F$ .

Встановлено, що для бінарних ХСН утома ФЛ істотно залежить від молярного складу.

## Утомлюваність фотолюмінесценції ХСН при неперервному збудженні



**Рис.11. Усталість ФЛ стеклол: а -  $As_{1-x}Se_x$  ( $x$ : 1 – 0.4, 2 – 0.6, 3 – 0.72, 4 – 0.78); б -  $Ge_ySe_{1-y}$  ( $y$ : 1 – 0.05; 2 – 0.15; 3 – 0.25; 4 – 0.33; 5 – 0.38.) при збудженні квантами з енергією 2.6 еВ.  $T = 2.4$  К.**

**Відновити інтенсивність ФЛ** халькогенідних стекол після процесу її втоми можливо послідуною витримкою досліджуваного зразка в темряві. Спеціальні дослідження фотолюмінесценції при низьких температурах  $T = 10$  К системи  $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ , збагачених селеном ( $x = 0.16; 0.20; 0.25$ ), показали, що втома ФЛ під дією збудження в процесі опромінення даних стекол видимим світлом від ртутної лампи (1000 Вт) до квазістаціонарної величини  $I_\infty$ , частково відновлюється після витримки досліджуваного зразка в темряві. Величина відновлення інтенсивності ФЛ залежить від часу витримки зразків у темряві (від 1 до 10 хв) і досягає ~25 % від вихідної інтенсивності (до втоми ФЛ). При наступному опроміненні інтенсивність ФЛ знову падає до величини  $I_\infty$ . Під час тривалого збудження з'являються два типи центрів втоми, один з яких, можливо, пов'язаний з електронами провідності, які екранують центри рекомбінації при збудженні ФЛ.

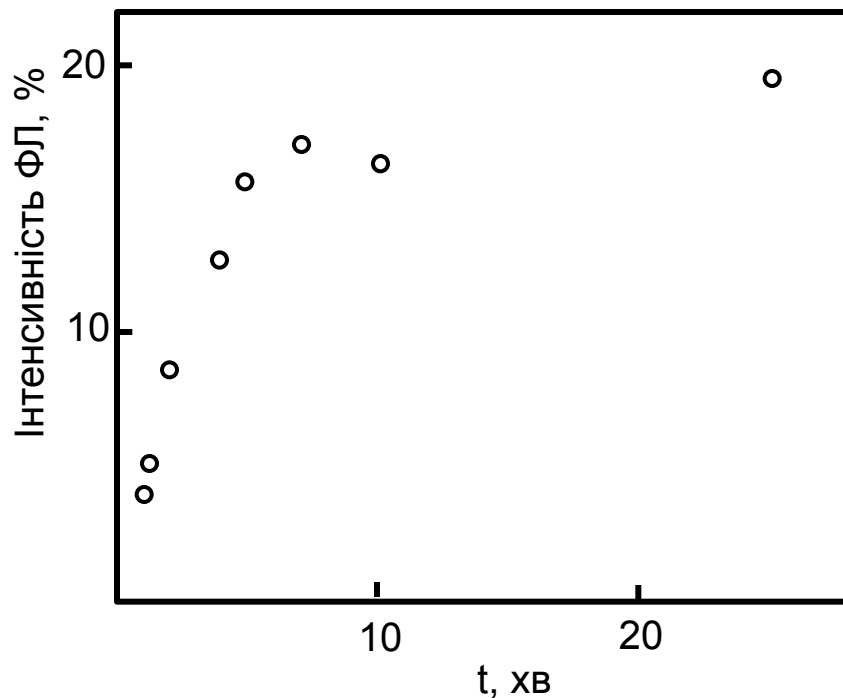
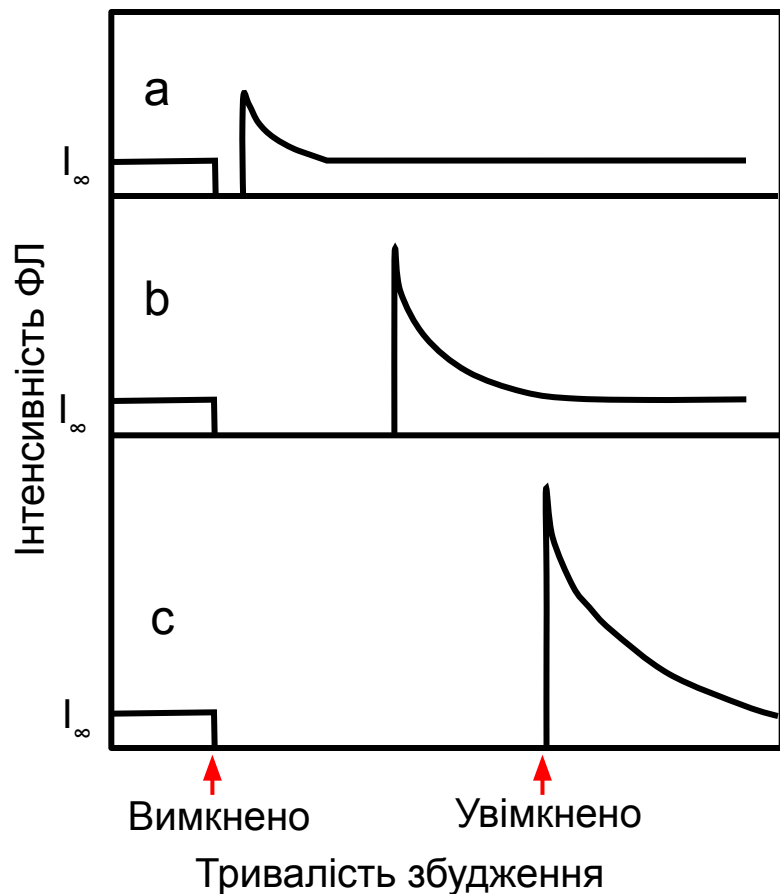


Рис. 12. Схематичне зображення характеру зміни інтенсивності ФЛ при різних тривалостях витримки в темряві стекол системи  $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$  при  $T = 10 \text{ K}$ . а – нетривалий, b – середній, c – тривалий періоди витримки в темряві.  $I_\infty$  – квазістаціонарна утомлена інтенсивність ФЛ після тривалого процесу збудження.

Рис. 13. Залежність відновлення інтенсивності ФЛ від тривалості витримки в темряві для склоподібного  $\text{GeSe}_5$ .  $T = 10 \text{ K}$  [].

## Вплив домішок на ФЛ халькогенідних стекол

Більшість домішок введених в ХСН через розплав істотно не впливають на основні характеристики ФЛ. На прикладі стекол  $\text{As}_2\text{Se}_3$ , легованих Cu, Tl, J, Ag, In, K і  $\text{As}_2\text{S}_3$ , легованого В, при концентраціях домішок  $\leq 1$  ат.% показано, що ці домішки не впливають ФЛ, оскільки введені домішки у більшій степені компенсуються власними дефектами. Однак введення домішки Fe в стекла  $\text{Ge}_{0,15}\text{Se}_{0,85}$  і  $\text{As}_2\text{S}_3$  приводить до різкого зменшення інтенсивності ФЛ, при цьому форма смуги ФЛ положення її максимуму, характер температурної залежності інтенсивності і ефект утомлення не змінюються. Вважається, що введення домішки заліза не змінює природу випромінювальних центрів, а приводить до утворення каналу безвипромінювальної рекомбінації. Таким каналом є процес, при якому енергія пари електрон-дірка передається в *d*-оболонку атома Fe, а потім завдяки сильній електрон-фононній взаємодії уходить в ґратку.

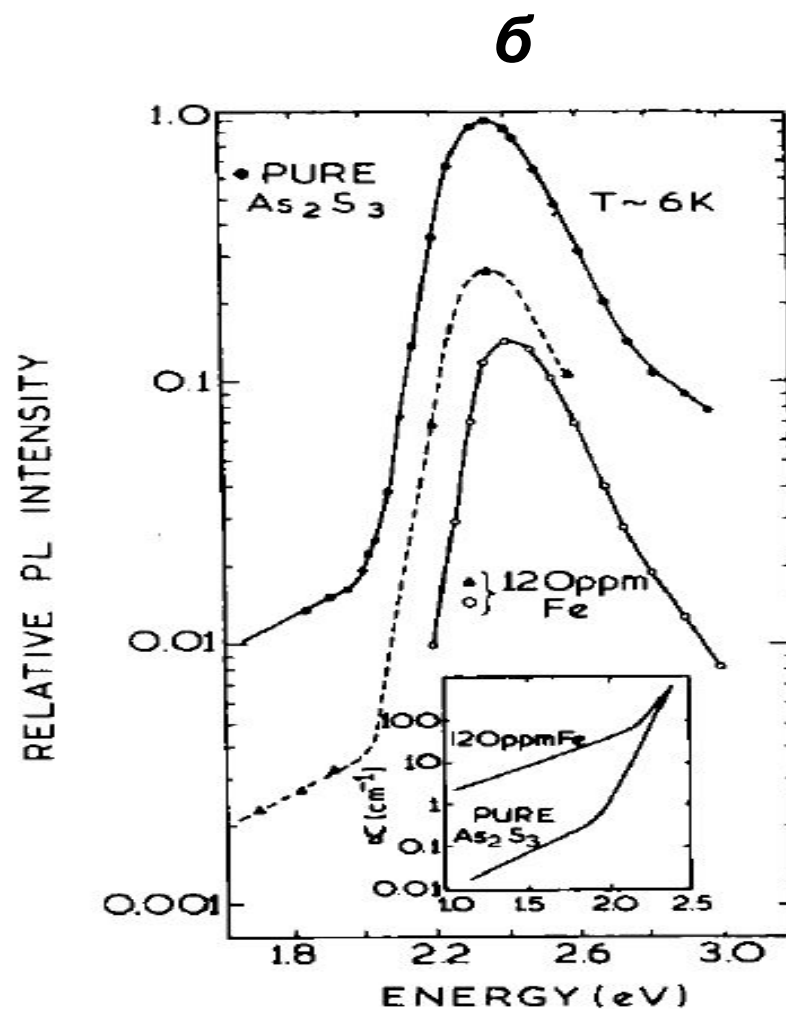
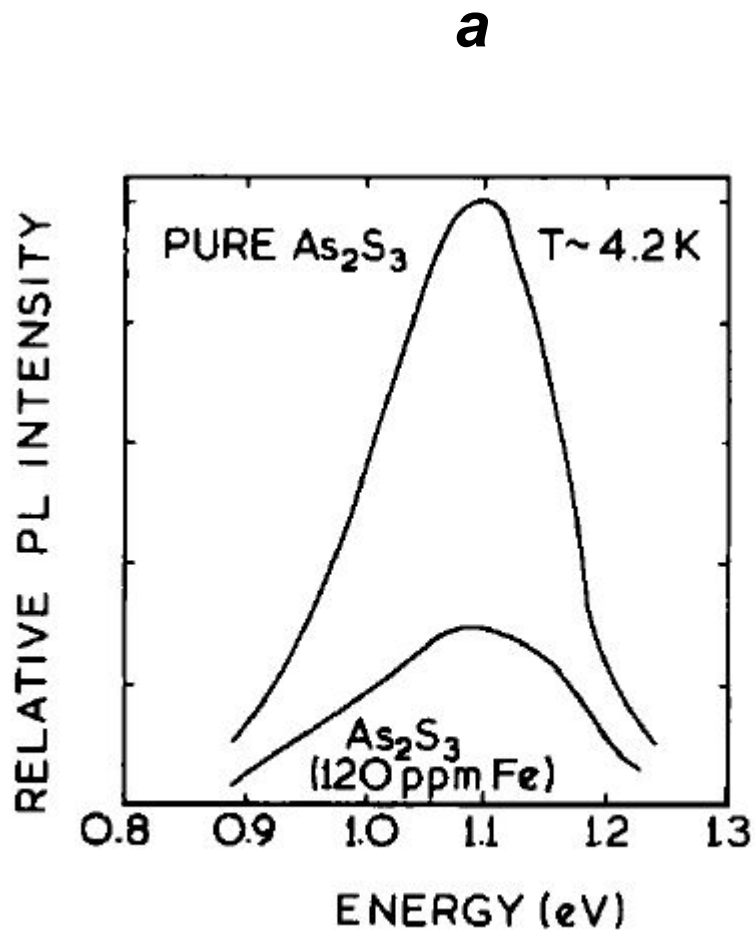
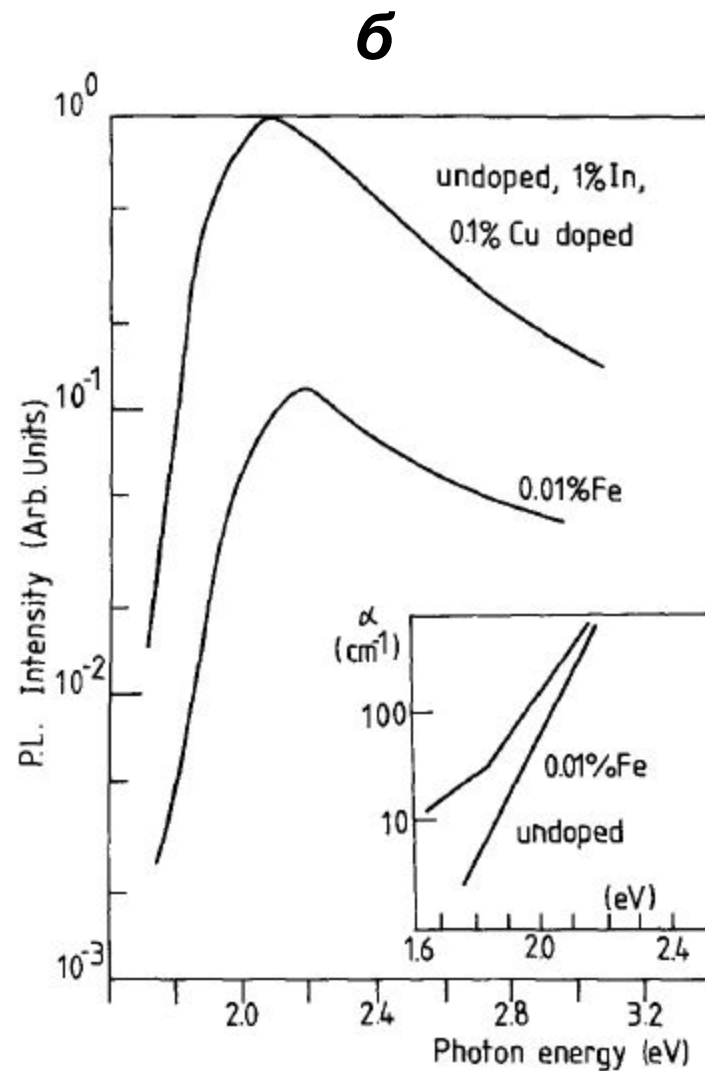
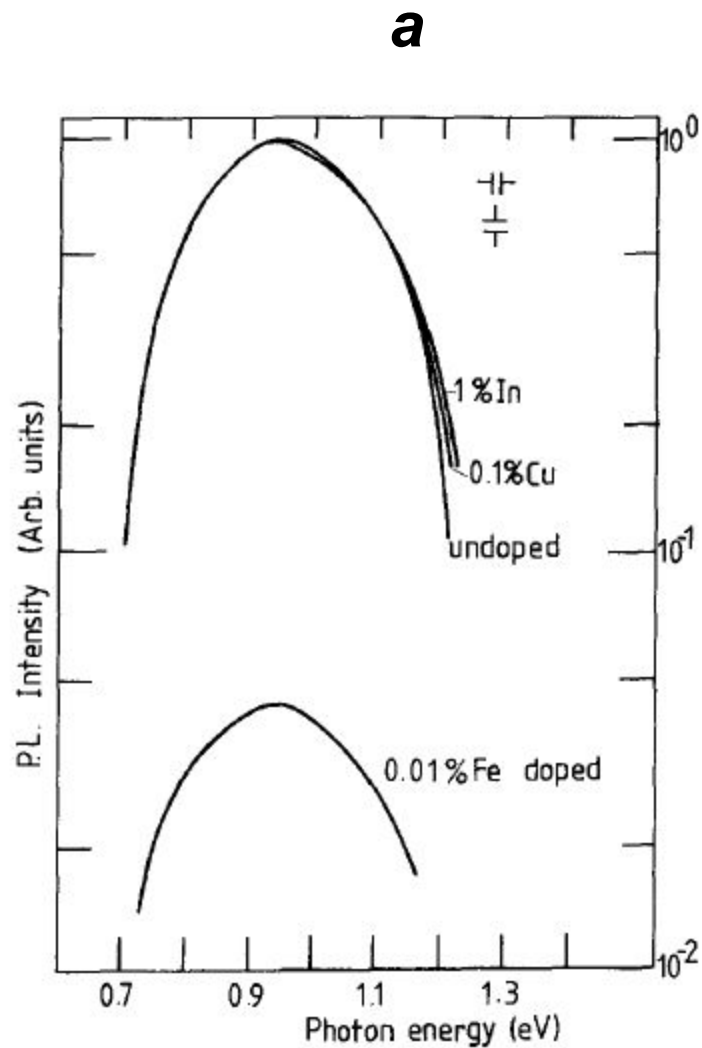
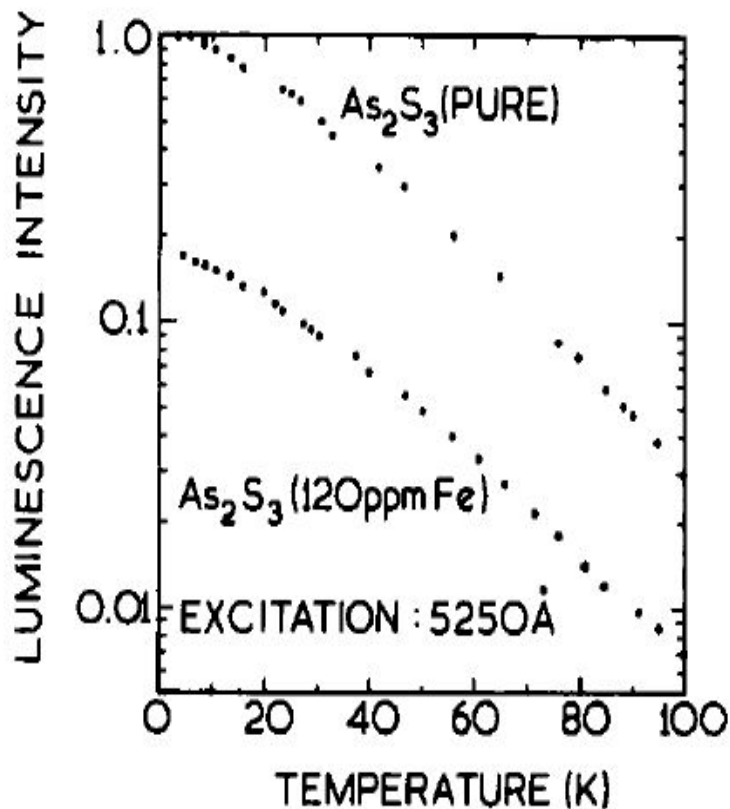
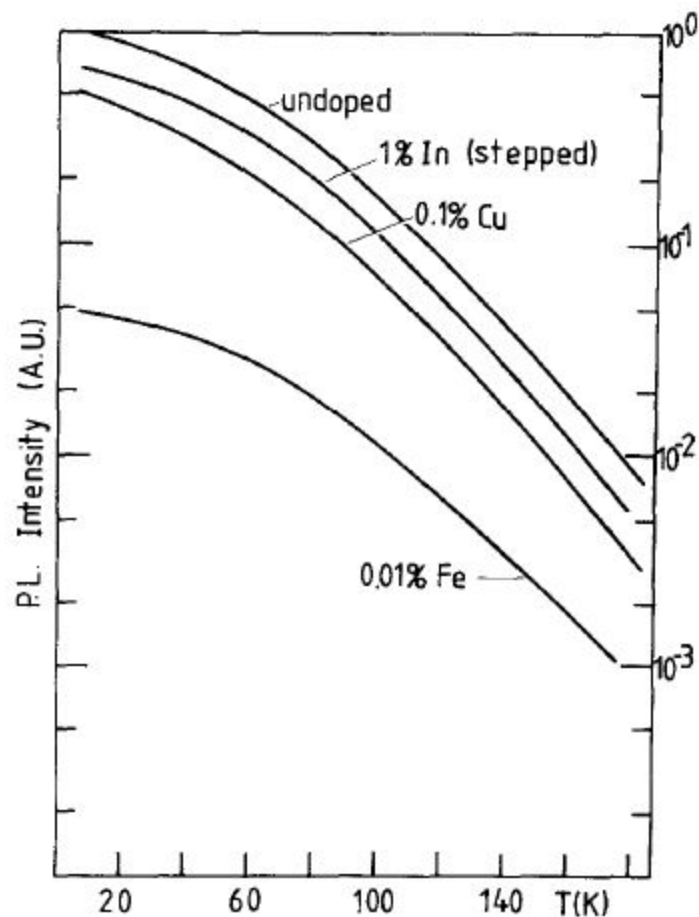


Рис.14. Спектри ФЛ (а) і збудження ФЛ (б) нелегованого (чистого) (1) і легovanого Fe (120 ppm) склоподібного  $As_2S_3$ .



**Рис.15. Спектри ФЛ (а) і збудження ФЛ (б) нелегованого (чистого) (1) і легovanого In (1%),Cu (0,1%),Fe (0.01%) склоподібного  $\text{Ge}_{0.15}\text{S}_{0.85}$**

**a****б**

**Рис. 16. Температурні залежності інтенсивності ФЛ в нелегованих і легуваних різними домішками (In (1%), Cu (0,1%), Fe (0.01%)) стеклол  $\text{As}_2\text{S}_3$  (а) і  $\text{Ge}_{0.15}\text{S}_{0.85}$  (б).**



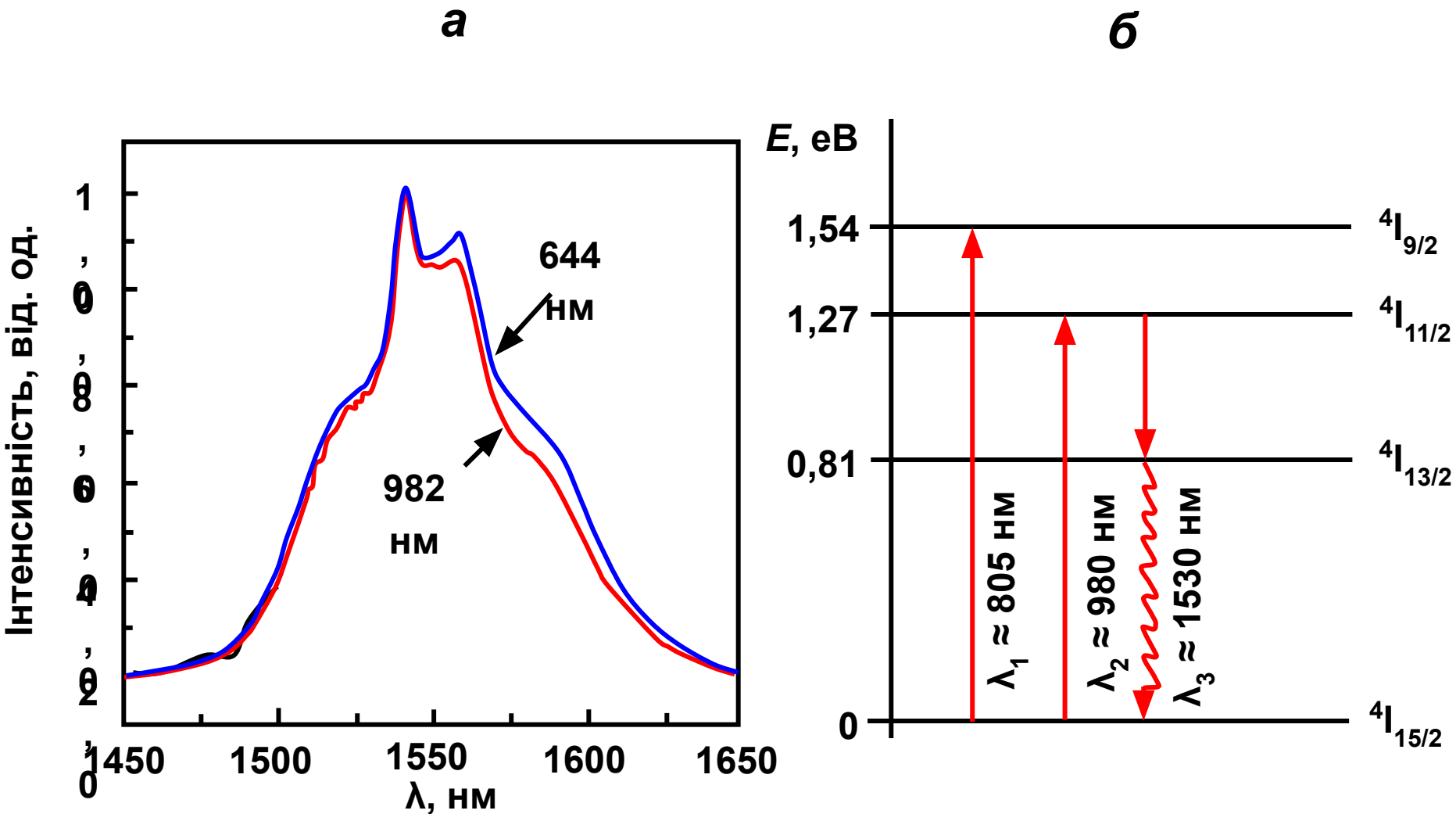


Рис. 17. а) спектр люмінесценції скла  $(\text{GeS}_2)_{80}(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{20} + 1\%$  ат.% Er;  
 б) діаграма енергетичних рівнів іону Ербію  $\text{Er}^{3+}$ .

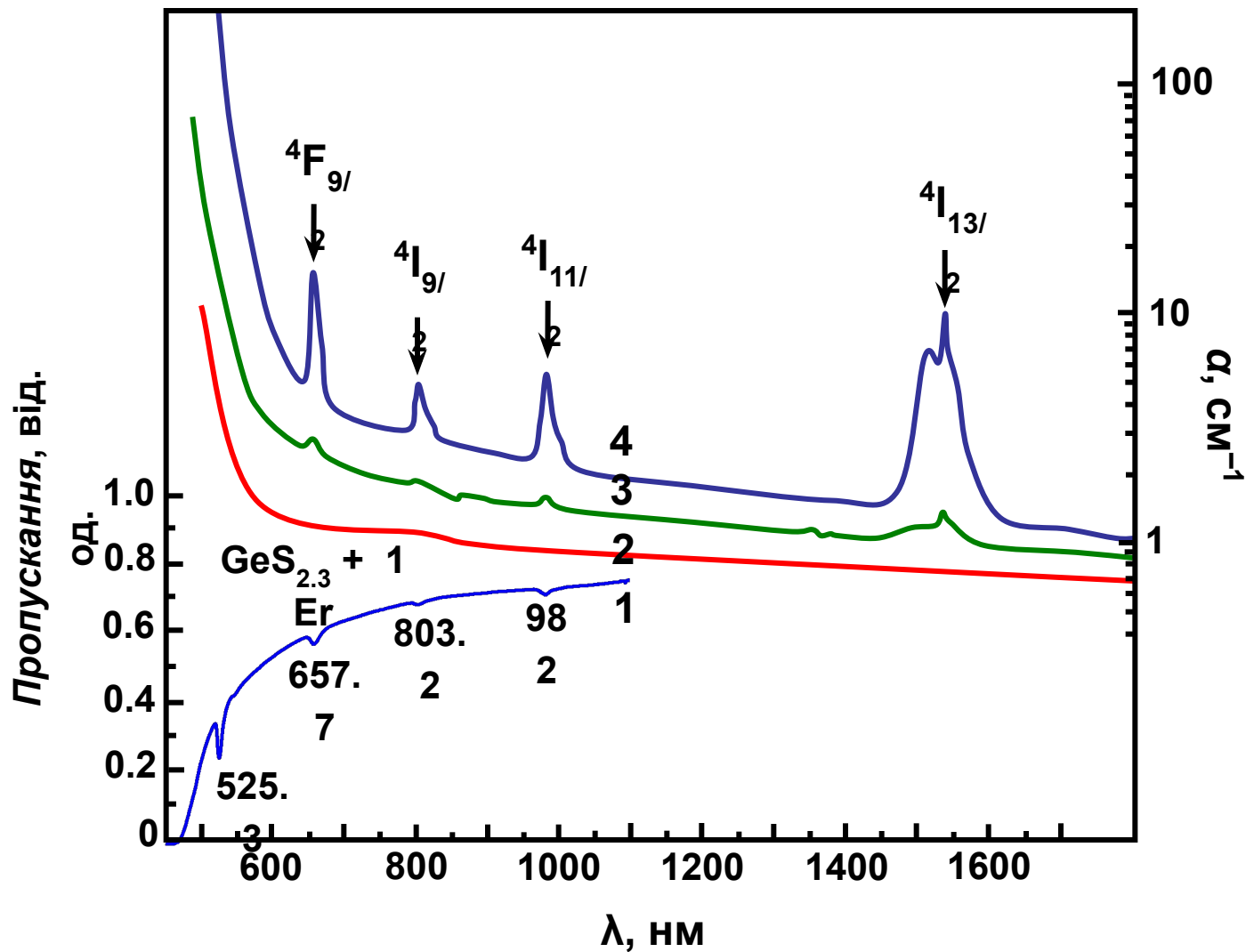
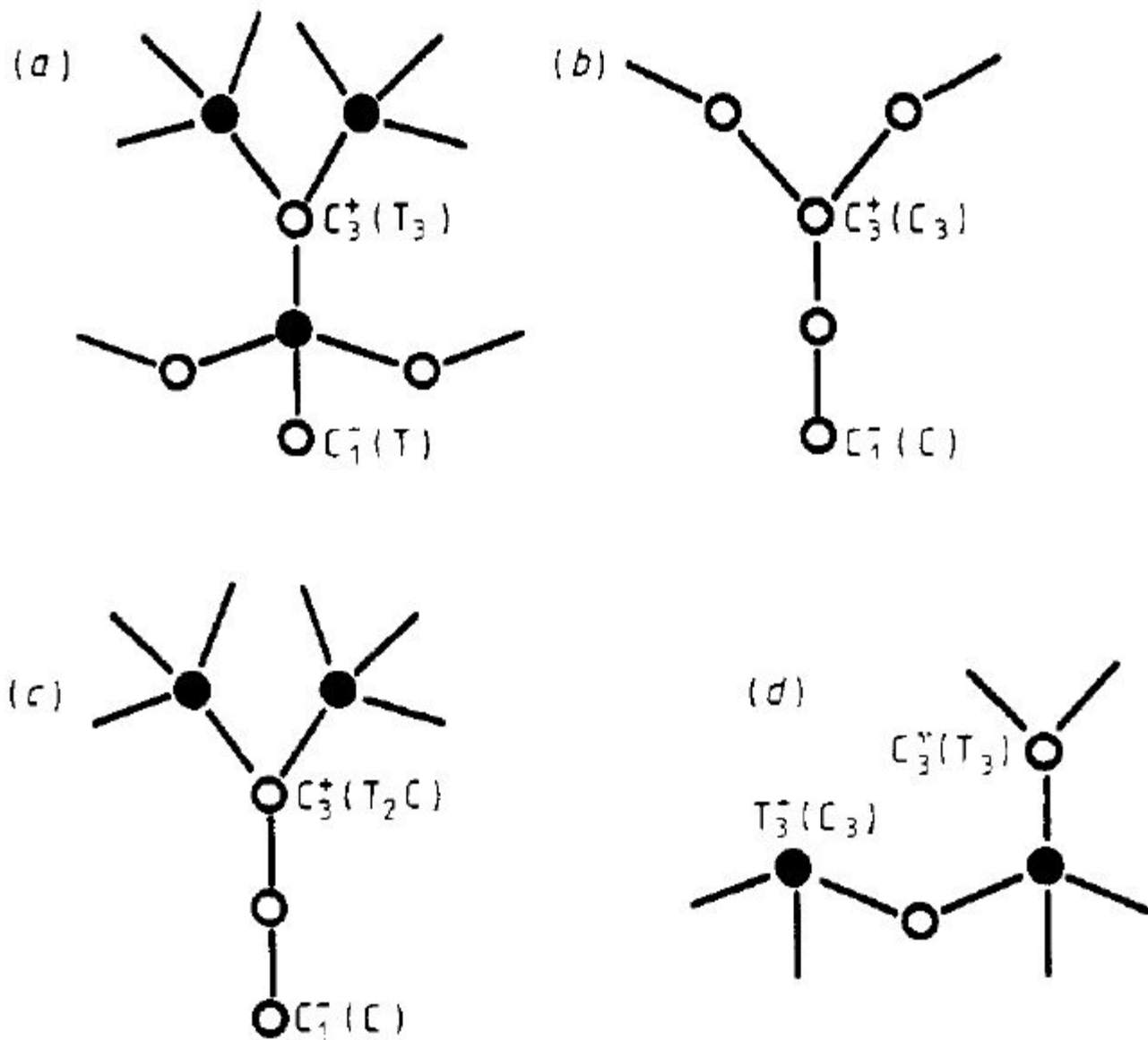
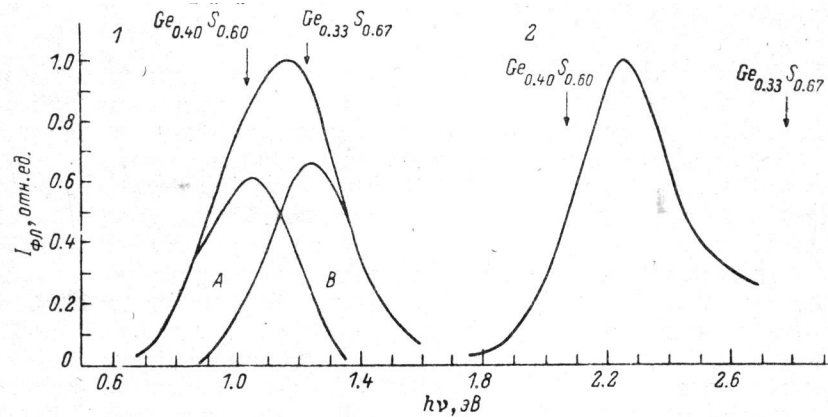


Рис. 18. Спектр пропускання  $\text{GeS}_{2.3}$  легованого 0.01 ат. %  $\text{Er}$  (1), та спектри поглинання для склоподібних сплавів  $(\text{GeS}_2)_{80}(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{20}$  легованих  $\text{Er}$ : 0.17 (2); 0.35 (3); 1.05 ат. % (4). При  $T \approx 292 \text{ K}$ .





**Figure 6.** Likely defects for the  $\alpha\text{-Ge}_y\text{Se}_{1-y}$  system; see text.



Спектры излучения (1) и возбуждения (2) ФЛ  $\text{Ge}_{0.37}\text{S}_{0.63}$ .

Спектр излучения соответствует возбуждению в максимуме спектра возбуждения. Стрелками показаны положения максимумов полос  $\text{Ge}_{0.40}\text{S}_{0.60}$  и  $\text{Ge}_{0.33}\text{S}_{0.67}$ .

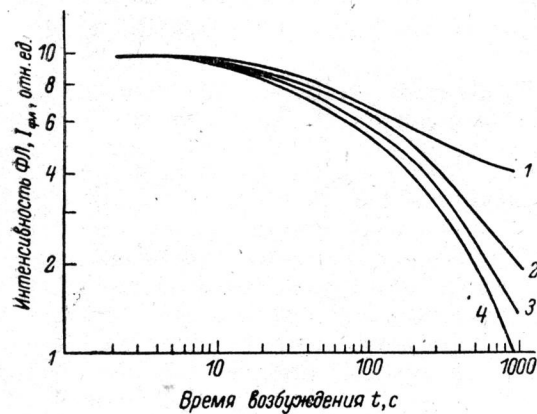


Рис. 1. Зависимость интенсивности ФЛ стеклообразных полупроводников системы  $\text{As}_{1-x}\text{Se}_x$  от времени непрерывного возбуждения.

$x$ : 1 — 0.4, 2 — 0.6, 3 — 0.72, 4 — 0.78.



